

В.Л. КОРНИЕНКО, докт. хим. наук,

Г.А. КОЛЯГИН, канд. хим. наук, ИХХТ СО РАН, г. Красноярск, Россия

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА РАСШИРЕННЫХ ПРИРОДНЫХ ГРАФИТАХ В КИСЛЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Проведений електросинтез з'єднань впровадження графіту ГТ-1 і ГАК-3 в сірчаній і азотній концентрованих кислотах. Виготовлені і досліджені зразки пористих композиційних матеріалів на основі розширеного графіту з гидросульфата графіту ГТ-1, нітрату графіту ГАК-3, і фторопласту-4Д (5 – 15 мас %) з об'ємною щільністю 650-800 г·л⁻². Проведено дослідження відновлення кисню на розширеному природному графіті в кислих і лужних електролітах.

Intercalation compounds of GT-1 and GAK-3 graphites were electrically synthesized in concentrated sulfuric and nitric acids. Porous composite samples based on thermally expanded graphite produced from GT-1 graphite hydrosulfate, GAK-3 graphite nitrate and fluoroplastic-4D (5 – 15 wt %), with a volume density of 650-800 g·l⁻², were fabricated and studied. Reduction of oxygen on the expanded natural graphites in acid and alkaline electrolytes it was research.

Расширенный природный графит (РПГ) является одним из новых, широко исследуемых материалов в плане применения в электрохимических системах [1 – 3]. В связи с этим, представляет интерес исследовать электрохимическое восстановление кислорода на РПГ как в прикладном плане, так и в теоретическом, тем более что ранее электровосстановление кислорода на РПГ не проводилось и не исследовалось.

Електролізёр для електросинтеза соединений внедрения, характеристики используемых графитов, методика получения ПРГ, изготовление электродов и описание экспериментов приведены в [1, 3]. Электрохимические измерения проводили в 3 м. КОН и 0,2 м. К₂SO₄ + 0,3 м. Н₂SO₄ (рН 0,6) водных растворах при 20°С и атмосферном давлении.

Исследование электропроводности электродов на основе РПГ и фторопласта показали, что они по сравнению с электродами из ацетиленовой сажи обладают большей электропроводностью (2 и 90 См·см⁻¹ соответственно) [1].

В [3] методом циклической вольтамперометрии нами была определена ёмкость двойного слоя электродов из ПРГ (1,1 – 0,24 Ф·г⁻¹) и по литературным данным о удельной ёмкости ПРГ (13,7 мкФ·см⁻²) была оценена истинная площадь, смоченная электролитом поверхности электродов, которую исполь-

зовали для расчёта тока обмена из значений коэффициентов уравнения Тафеля. Для электрода из ГАК–3 она равна примерно $1.8 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ в расчёте на вес графита или $0,059 \text{ м}^2 \cdot \text{см}^{-2}$, в расчёте на габаритную поверхность электрода, и для электрода из ГТ–1 $1,7 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и $0,056 \text{ м}^2 \cdot \text{см}^{-2}$ соответственно. Средний радиус смоченных электролитом пор варьируется от 43 до 330 нм. С увеличением плотности электродов уменьшается ёмкость площадь смоченной поверхности габаритная плотность тока и увеличивается средний диаметр гидрофильных пор, что обусловлено блокировкой мелких пор частицами фторопласта–4Д.

Некоторые полученные и рассчитанные данные для электродов с 10 масс. % политетрафторэтилена приведены в таблице.

Таблица

Кинетические параметры электровосстановления кислорода на расширенных графитах в кислом и щелочном электролитах

Марка графита	Среда	Коэффициенты в уравнении Тафеля, В		Ток обмена на единицу габаритной поверхности электрода, $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$	Ток обмена на единицу рабочей поверхности электрода, $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$	Коэффициент переноса α
		<i>a</i>	<i>b</i>			
ГАК-3	щелочная	0,15	0,078	0,013	$2 \cdot 10^{-4}$	0,4
	кислая	0,28	0,12	0,0044	$0,8 \cdot 10^{-4}$	0,25
ГТ-1	щелочная	0,1	0,062	0,023	$4 \cdot 10^{-4}$	0,46
	кислая	0,25	0,12	0,0065	$1 \cdot 10^{-4}$	0,25

Качественно значения наклонов на РПГ совпали со значениями, полученными на пирографите [4]: 80 мВ в 0.1 м. КОН и 160 мВ при рН 0.6, что позволяет предположить, что механизм электровосстановления O_2 на расширенном графите не отличается от механизма на пирографите [4]. Восстановление идёт без разрыва связи в молекуле кислорода до пероксида водорода, что подтверждается присутствием в электролите H_2O_2 , и дальнейшим восстановлением H_2O_2 до воды. Как и на других углеродных материалах, первоначальный наклон на РПГ в кислой среде больше, чем в щелочной. На графитовых электродах наклон примерно в 2 раза больше чем на электродах из ацетиленовой сажи. Коэффициент переноса α в щёлочи примерно в два раза больше, чем в кислом растворе.

Методом полуэмпирического моделирования [5, 6] сделана оценка диапазонов токов работы электродов с преимущественным преобладанием кинетического, омического или диффузионного режимов. Так в щёлочи в диапазоне габаритного тока $0,8 \leq i \leq 2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ предполагается омический режим, при меньшем и большем токе соответственно кинетический и диффузионный. Последний, видимо, определяется концентрационной поляризацией связанной с трудностями по отводу H_2O_2 из пор электрода и защелачиванием в них электролита. Преобладанию диффузионных затруднений по отводу H_2O_2 над диффузией кислорода способствует соотношение газовой и электролитной пористостей 52,3 об% и 7,3 для ГАК и 47,3 и 11,1 об. % для ГТ соответственно. Для кислого электролита омический режим находится в диапазоне $0,1 \leq i \leq 0,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. В щелочном растворе омический режим начинается при больших токах по сравнению с кислым электролитом, так как электропроводность 3 м. КОН ($50 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$) больше электропроводности кислого раствора ($10 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$).

Проведённые исследования показали, что механизм восстановления кислорода на ПРГ не отличается от механизма восстановления O_2 на обычных углеродистых материалах, а электрохимическая активность гидрофобизированных электродов из ПРГ очень низкая, из-за неразвитости поверхности трёхфазного контакта. Какого-либо влияния условий приготовления РПГ на их электрохимические характеристики не обнаружено.

Список литературы: 1. Колягин Г.А., Корниенко В.Л., Кузнецов Б.Н. и др. Электрическая проводимость гидрофобизированных электродов из терморасширенного графита и их активность при электровосстановлении кислорода. // ЖПХ. – 2005. – Т. 78, № 10. – С. 1653 – 1658. 2. Добровольский Ю.А., Укше А.Е., Левченко А.В. и др. Материалы для биполярных пластин топливных элементов на основе протонпроводящих мембран. // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50, № 6. – С. 83 – 94. 3. Колягин Г.А., Корниенко В.Л. Ёмкость двойного слоя газодиффузионных электродов из сажи и расширенных природных графитов и оценка площади поверхности, смоченной электролитом. // ЖПХ. – 2007. – Т. 80, № 8. – С. 1302 – 1306. 4. Тарасевич М.Р., Сабиров Ф.З., Буштейн Р.Х. Механизм электрохимического восстановления кислорода на пирографите. // Электрохимия. – М.: МАИК “Наука”, 1971. – Т. 7, № 3. – С. 404 – 407. 5. Alcaide F., Brillas E., Cabot P.-L. Oxygen reduction on uncatalyzed carbon-PTFE gas diffusion cathode in alkaline medium. // J. Electrochem. Soc. – 2002. – V. 149, № 2. – P. E64 – E70. 6. Xia Z.T., Chan S.H. Analysis of carbon-filled gas diffusion layer for H_2 /air polymer electrolyte fuel cells with an improved empirical voltage–current model. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – V. 32, № 7. – P. 878 – 885.

Поступила в редакцию 14.04.08