

Шепеленко А.С., канд. техн. наук,
Сахненко Н.Д., докт. техн. наук, проф.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

ул. Фрунзе, 21, 61002 Харьков, Украина, e-mail: shepelenko.as@gmail.com

Газодиффузионный электрод восстановления оксида углерода (IV)

Проведен анализ конструкций газодиффузионных электродов для интенсификации электрохимических реакций в гетерогенных системах газ – жидкость. Показаны преимущества гидрофобизированных электродных систем при восстановлении диоксида углерода. Предложен способ изготовления газодиффузионных электродов, каталитически активным компонентом которых являются проводящие органические ион-радикальные соли на различных носителях. Проведен подбор электрокатализаторов с учетом их устойчивости к условиям восстановления оксида углерода (IV). *Библ. 6, рис. 2.*

Ключевые слова: газодиффузионный электрод, оксид углерода (IV), электровосстановление, гидрофобное связующее, электрокатализ.

Учитывая содержание оксида углерода (IV) в атмосфере, влияние данного газа на климат планеты является наиболее весомым среди всех так называемых парниковых газов. Последние исследования указывают на то, что мощный выброс CO₂ из глубин северной части Тихого океана стал причиной завершения последнего ледникового периода [1]. Учитывая увеличение темпов эмиссии диоксида углерода в настоящее время по сравнению со скоростью нарастания его количества во времена прошлой ледниковой эпохи, становится очевидной актуальность утилизации CO₂, а также мероприятий, направленных на минимизацию его антропогенных выбросов. Привлекательными для переработки оксида углерода (IV) являются его нетоксичность и незначительная стоимость, а также широкое распространение технологий его выделения из воздуха.

В работах [2–4] предложены эффективные электрокатализаторы восстановления CO₂: ион-радикальные соли (ИРС) тетрацианохинодимера (TCNQ), замещенные фталоцианины и их совместные осадки на d-металлах, бесспорными преимуществами которых являются долговечность по сравнению с аналогами и возможность восстановления оксида углерода (IV) при небольших значениях катодной поляризации, что позволяет характеризовать указанные электрокаталитические материалы как энергоэффективные. Однако при этом скорость конверсии CO₂ (плотность тока восстановления) остается незначительной. Интенсификация гетерогенных каталитических процессов возможна за счет

максимального развития поверхности в зоне реакции, что может быть достигнуто при ведении процесса на газодиффузионных электродах (ГДЭ).

Для интенсификации электрохимических процессов в гетерогенных системах газ – жидкость широко используют ГДЭ разнообразных конструкций. Одними из главных проблем при конструировании таких электродов являются регулирование оптимального соотношения их газовой и жидкостной пористости, а также избежание просачивания жидкости в газовую камеру и, наоборот, прорыва газа в полую ячейку с электролитом. Указанные задачи решаются варьированием давления реагентов или введением в состав ГДЭ гидрофобных компонентов, которыми чаще всего являются перфторированные полимерные соединения, в частности, политетрафторэтилен (PTFE).

Цель работы – разработка конструкции газодиффузионного электрода восстановления CO₂ и способа его изготовления на основе предложенных нами электрокатализаторов.

Проводящие ИРС, в частности, N-метилфеназиний-7,7',8,8'-тетрацианохинодимеран ([NMP](TCNQ)), N-бутилизохинолиний-7,7',8,8'-тетрацианохинодимеран ([N-C₄H₉-isoQn](TCNQ)₂) и другие четвертичные соли аминов получали при обработке свободных оснований галогеналкилами или алкилсульфатами по известным методикам [2]; 4,9,16,23-тетрааминофталоцианин меди (II) (TAPcCu) был синтезирован способом, описанным в [3]. Диоксид углерода, ис-

пользуемый для насыщения модельных сред, получали общеизвестным способом, основанным на действии кислот на углекислый кальций.

Использованные в качестве электрокатализаторов ИРС одновременно с высокой проводимостью металлического типа проявляют склонность к образованию прочно сцепленных пленок с переходными металлами за счет наличия в структуре атома азота с неподеленной парой электронов. В связи с этим формирование каталитически активного слоя осуществляли химически из диметилформамидных (ДМФ), ацетонитрильных (АЦН) и диметилсульфоксидных (ДМСО) растворов ИРС с концентрацией 10^{-4} – $2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. При необходимости допирования покрытий замещенными фталоцианинами раствор ИРС насыщали ТАРсCu. Время осаждения органического покрытия варьировали от 3 до 20 сут, а срок окончания процесса определяли по наличию на образцах модифицированного слоя, который контролировали визуально.

Поляризационные измерения проводили по трехэлектродной схеме с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 в комплексе с программатором ПР-8. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный полуэлемент ЭВЛ 1М1, относительно которого в работе приведены значения электродных потенциалов. Электролитом восстановления CO₂ был раствор натрия сульфата концентрацией 50 г/дм³ и с рН 5, кислотность которого регулировали введением серной кислоты.

В литературе описано использование пористого титана, поверхность которого модифицировали различными соединениями в качестве ГДЭ, чувствительного к CO₂ [5]. Нами создан ГДЭ, представляющий собой матрицу из пористого титана, покрытого последовательно никелем и органическим катализатором. Прослойку никеля использовали вследствие термодинамической невозможности осаждения органического электрокатализатора непосредственно на титан. Никель на титановую подложку наносили химически, предварительно удалив с поверхности носителя оксиды и сформировав гидридный слой обработкой образца в концентрированной серной кислоте при 80 °С в течение 2 мин. Однако, такой ГДЭ оказался малоэффективным для гетерогенного восстановления оксида углерода (IV) из-за высокой чув-

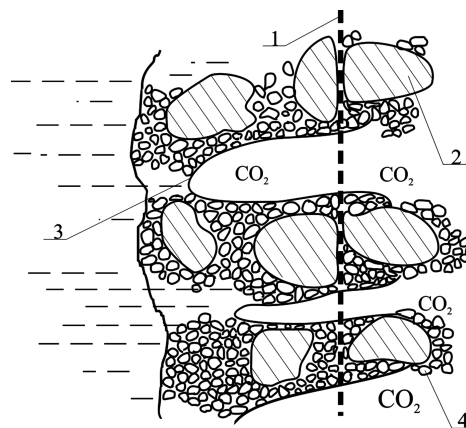


Рис.1. Структурная схема газодиффузионного электрода с гидрофобизатором: 1 – сетчатый токовый коллектор; 2 – частицы PTFE; 3 – граница фаз катализатор – электролит – газ; 4 – частицы катализатора.

ствительности к изменению давления и практической невозможности регулирования газовой и жидкостной пористости электрода. По величине отклика тока эффективность конверсии CO₂ на таких пористых электродах может быть сопоставлена с таковой на обычных плоских пластинчатых электродах.

Следующим этапом разработки ГДЭ для электрокаталитического восстановления диоксида углерода было создание пористого электрода с гидрофобизатором, структура которого схематически представлена на рис.1.

Преимуществом таких электродов является возможность управления в широком диапазоне величиной газовой и жидкостной пористости варьированием соотношения гидрофобизатора, катализатора и порообразователя, из которых устройство изготавливается.

В качестве гидрофобизатора использовали тефлон (PTFE) со средним размером частиц менее 5 мкм и игольчатой структурой. Порообразователем была углекислая соль натрия различной дисперсности.

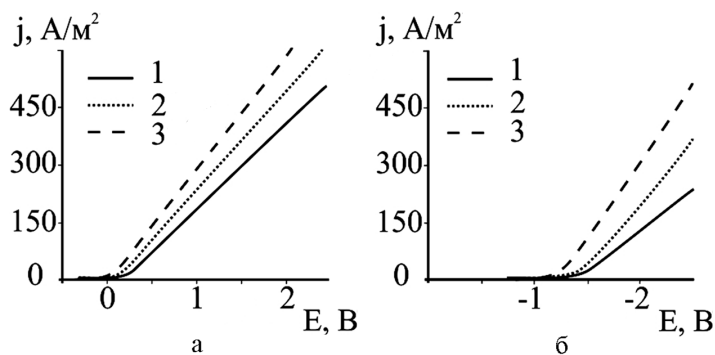


Рис.2. Зависимости анодные вольтамперные (а) никелевого электрода и катодные (б) нержавеющей стали 12Х18Н10Т в 0,3 молярном растворе NiCl₂·6H₂O в ДМФ при разных температурах, °С : 1 – 25; 2 – 45; 3 – 65.

Катализатор готовили химическим нанесением органического слоя на никелевые порошки из ДМФ-растворов ИРС TCNQ, а также с добавлением в такие растворы TAPcCu.

Дисперсные порошки никеля получали из ДМФ-растворов $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, которые готовили не позднее, чем за 1 сут до использования, для установления ионного равновесия. Катодом служила пластина из нержавеющей стали марки 12X18H10T, аноды были выполнены из никеля.

Вольтамперные зависимости растворения никеля линейны в широком диапазоне потенциалов (рис.2, а). На циклических вольтамперограммах (ЦВАГ) отсутствовали участки пассивации, а скорость растворения никеля при рабочих потенциалах превышала $350 \text{ A}/\text{m}^2$, что позволило применять растворимые аноды при получении высокодисперсных никелевых порошков.

При применении для приготовления электролита безводного $NiCl_2$ и осушенного растворителя на ЦВАГ уже при незначительной поляризации и вплоть до потенциалов разложения ДМФ наблюдалась пассивация анода. Это свидетельствует о том, что именно кристаллогидратная вода соли никеля является депассиватором растворения никеля в рабочем электролите.

Катодные поляризационные зависимости нержавеющей стали 12X18H10T в 0,3 молярном растворе $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ в ДМФ (рис.2, б) демонстрируют плато с низкими значениями токов в широком диапазоне потенциалов, однако при поляризации катода почти до потенциалов разложения растворителя скорость электрокристаллизации возрастает до $500 \text{ A}/\text{m}^2$, что достаточно для продуктивного осаждения никеля.

Результаты вольтамперометрии полностью согласуются с данными [6].

Порошки, полученные при $450 \text{ A}/\text{m}^2$ в 0,3 молярном растворе $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ в ДМФ при $65 \text{ }^\circ\text{C}$, имели высокую дисперсность (0,05–0,5 мкм). Полученные порошки тщательно промывались осушенным ДМФ и переносились в емкость с ДМФ-раствором химического осаждения каталитического покрытия. Осушенный катализатор смешивали с тефлоном и измельченным в фарфоровой ступке порообразователем. Изготавливали гидрофобизированный ГДЭ напрессовкой вышеупомянутой смеси составляющих на медный сетчатый токовый коллектор под избыточным давлением около 2 МПа

с последующим растворением порообразователя в слабом водном растворе минеральной кислоты. Изготовленные предлагаемым способом ГДЭ демонстрируют высокую эффективность утилизации оксида углерода (IV). Варьированием природы каталитического покрытия с ИРС и соотношения компонентов ГДЭ удалось достичь высокой скорости восстановления CO_2 — более $350 \text{ mA}/\text{cm}^2$ видимой поверхности. Ресурс разработанных электродных систем превышает 500 ч.

Выводы

Для восстановления оксида углерода (IV) предложен газодиффузионный электрод из матрицы пористого титана и закрепленной анион-радикальной соли TCNQ. По результатам изучения кинетики электроосаждения дисперсных никелевых порошков создана каталитическая основа газодиффузионных электродов. Активация реакционной способности CO_2 происходит при значительно более положительных, чем у аналогов, рабочих потенциалах (от $-0,6$ до $-0,8 \text{ В}$), что существенно уменьшает поляризацию и обуславливает экономию электричества при использовании предложенных электрокатализаторов.

Список литературы

1. Rae J.W.B., Sarnthein M., Foster G. Deep water formation in the North Pacific and deglacial CO_2 rise // *Paleoceanography*. — 2014. — № 7. — P. 3–26.
2. Шепеленко А.С., Сахненко Н.Д. Электродный материал каталитического восстановления диоксида углерода // *Вестник Нац. техн. ун-та «ХПИ»*. — 2006. — № 30. — С. 164–170.
3. Александров Ю.Л., Ведей М.В., Савченко В.О., Кравченко А.В. Электродні матеріали для окисно-відновних реакцій // *Вісник Нац. техн. ун-та «ХПИ»*. — 2008. — № 16. — С. 3–7.
4. Декл. пат. на корис. модель 18467 Укр., МПК⁸ С 25 В 11/00. Катод відновлення карбон діоксиду / О.С.Шепеленко, М.В.Ведей, М.Д.Сахненко, А.В.Кравченко. — Опубл. 15.11.06, Бюл. № 11.
5. Косогін О.В. Електрохімічний сенсор амперометричного типу для визначення вмісту діоксиду вуглецю у повітрі : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Київ, 2008. — 20 с.
6. Кунтий О.І., Охремчук Є.В., Хома М.С. Електрохімічне осадження нікелю в апротонних розчинниках // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. — 2003. — Т. 39, № 6. — С. 103–105.

Поступила в редакцию 16.07.14

Шепеленко О.С., канд. техн. наук,
Сахненко М.Д., докт. техн. наук, проф.
 Национальний технічний університет «ХПІ», Харків
 вул. Фрунзе, 21, 61002 Харків, Україна, e-mail: shepelenko.as@gmail.com

Газодифузійний електрод відновлення карбон діоксиду

Проведено аналіз конструкцій газодифузійних електродів для інтенсифікації електрохімічних реакцій у гетерогенних системах газ – рідина. Показано переваги гідрофобізованих електродних систем при відновленні карбон діоксиду. Запропоновано спосіб виготовлення газодифузійних електродів, каталітично активним компонентом яких є провідні органічні іон-радикальні солі на різних носіях. Проведено добір електрокаталізаторів з урахуванням їх стійкості до умов відновлення карбон діоксиду. *Бібл. 6, рис. 2.*

Ключові слова: газодифузійний електрод, карбон діоксид, електровідновлення, гідрофобний зв'язуюче, електрокаталіз.

*Shepelenko O.S., Candidate of Technical Science,
 Sakhnenko M.D., Doctor of Technical Science, Professor*

*National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»
 21, Frunze Str., 61002 Kharkov, Ukraine, e-mail: shepelenko.as@gmail.com*

Gas Diffusion Electrode for Carbon Dioxide Electroreduction

The article analyzes constructions of gas diffusion electrodes for intensification of electrochemical reactions in heterogeneous gas – liquid systems. The advantages of hydrophobic electrode systems in the reactions of a carbon dioxide reduction are shown. A method for fabrication of gas diffusion electrodes using conductive organic radical ion salts as a catalytically active component in various medias was provided. Electrocatalysts selection with regard to their stability to conditions of carbon oxide (IV) reduction was performed. *Bibl. 6, Fig. 2.*

Key words: gas diffusion electrode, carbon oxide (IV), electroreduction, hydrophobic binder, electrocatalysis.

References

1. Rae J.W.B., Sarnthein M., Foster G. Deep water formation in the North Pacific and deglacial CO₂ rise. *Paleoceanography*, 2014, (7), pp. 3–26.
2. Shepelenko A.S., Sahnenko N.D. Elektrodnyj material kataliticheskogo vosstanovlenija dioksida ugleroda [A new electrode material for carbon dioxide catalytic reduction]. *Vestnik Nacionalnogo Technicheskogo Universiteta «KhPI» [Herald of the NTU «KhPI»]*, 2006, (30), pp. 164–170. (Rus.)
3. Aleksandrov Ju.L., Ved' M.V., Savchenko V.O., Kravchenko A.V. Elektrodni materiali dlja okisno-vidnovnih reakcij [A new electrode materials for redox reactions]. *Vestnik Nacionalnogo Technicheskogo Universiteta «KhPI» [Herald of the NTU «KhPI»]*, 2008, (16), pp. 3–7. (Ukr.)
4. Shepelenko O.S., Ved M.V., Sakhnenko M.D., Kravchenko A.V. Katod vidnovlennja karbon dioksidu [A new cathode for carbon dioxide reduction]. *Patent of Ukraine № 18467, C 25 B 11/00*, prior. date 25.04.2006, publ. date 15.11.2006, bull. № 11. (Ukr.)
5. Kosogin O.V. Elektrohimičnyj sensor amperometričnogo typu dlja vyznachennja vmistu dioksydu vuglecju u povitri [Amometric type electrochemical sensor for measuring carbon dioxide content in air]: Avtoref. dys. ... kand. tehn. nauk. Kiev, 2008, pp. 1–20. (Ukr.)
6. Kuntij O.I., Okhremčuk E.V., Khoma M.S. Elektrohimične osadžennja nikelju v aprottonih rozchinnikah [Electrochemical Deposition of Nickel in Aprotic Solvents]. *Fizyko-himična mehanika materialiv [Materials Science]*, 2003, 39 (6), pp. 103–105. (Ukr.)

Received July 16, 2014