

УДК 541.138;544.653.3

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ДО ФОРМИАТА В КИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ В САЖЕВОМ ГАЗОДИФФУЗИОННОМ ЭЛЕКТРОДЕ СО СВИНЦОВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ¹

© 2023 г. Г. А. Колягин^a, *, О. П. Таран^a

^aИнститут химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр
“Красноярский научный центр СО РАН”, Академгородок, 50, стр. 24, Красноярск, 660036 Россия

*e-mail: kolyagin@icct.ru

Поступила в редакцию 07.12.2022 г.

После доработки 10.02.2023 г.

Принята к публикации 21.02.2023 г.

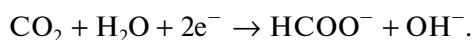
Исследована возможность электросинтеза формиата из CO₂ при плотности тока 50–190 мА/см² в сернокислых водных растворах (рН 2–2.5), в газодиффузионном электроде со свинцовым электрокатализатором, нанесенным на ацетиленовую сажу. Показано, что при соответствующем подборе состава электролита можно вести процесс электросинтеза с параметрами, практически мало отличающимися от таковых в щелочных растворах. Наибольший выход по току в 74% получен при потенциале –1.89 В, плотности тока 150 мА/см² в электролите: 0.5 М K₂SO₄ + 0.083 М H₂SO₄.

Ключевые слова: диоксид углерода, муравьиная кислота, формиат, электрокаталитическое восстановление, газодиффузионный электрод

DOI: 10.31857/S0424857023100092, EDN: WHWHTL

ВВЕДЕНИЕ

Повышение концентрации двуокиси углерода в атмосфере негативно сказывается на климате земли, поэтому в настоящее время большое внимание уделяется исследованиям по использованию CO₂ в различных областях производства, в частности для производства ценных продуктов. Одним из перспективных подходов к утилизации двуокиси углерода является ее электрокаталитическое восстановление с использованием возобновляемых источников электроэнергии [1]. Для получения муравьиной кислоты или ее соли из CO₂ необходимо использовать всего 2 электрона, что является значительным преимуществом рассматриваемого процесса перед восстановлением двуокиси углерода до метанола, метана или этилена [2, 3]. Восстановление CO₂ до формиата протекает эффективно на металлах с высоким перенапряжением выделения водорода, таких как Pb, Sn, Bi и т.п., по реакции [2, 3]:



Муравьиная кислота (формиат) является очень ценным и безвредным для окружающей среды сырьем для многих промышленных процессов. Формиат – это один из наиболее интересных продуктов с точки зрения обратимого накопления энергии, и может быть использован в топливных элементах для выработки электроэнергии [4].

Низкая растворимость диоксида углерода в водных растворах не позволяет получать высокий выход формиата на плоских электродах. Использование газодиффузионных электродов (ГДЭ) способствует значительному увеличению выхода по току формиата и увеличению производительности электролизеров [1–4].

Главным конкурирующим процессом является выделение водорода. Для уменьшения скорости восстановления ионов водорода, в подавляющем большинстве случаев, восстановление CO₂ проводят в сильнощелочных электролитных системах [1–4]. При восстановлении CO₂ образуется большое количество ионов гидроксидов, что способствует выпадению в гидрофильных порах твердых карбонатов и бикарбонатов щелочных металлов, которые закупоривают поры, что приводит к уменьшению выхода по току и разрушению электродов [5–7]. Использование кислых

¹ По материалам XX Всероссийского Соповещения “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

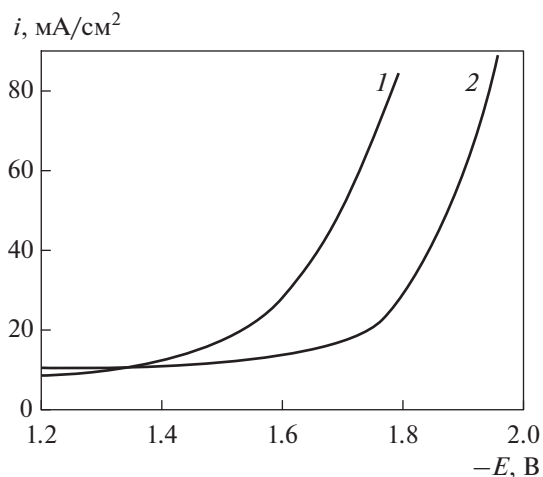


Рис. 1. Поляризационные кривые, полученные в присутствии CO_2 (1) и аргона (2). Электролит: 0.5 M $\text{K}_2\text{SO}_4 + 0.083$ M H_2SO_4 , pH ≈ 2.5 .

электролитов позволяет нейтрализовать гидроксил ионы до воды. Для уменьшения скорости восстановления водорода в кислые растворы добавляют соли щелочных металлов, катионы которых при катодной поляризации могут создавать на поверхности электрода локальную щелочную среду [5]. Кислые растворы используются при электровосстановлении кислорода до H_2O_2 , эффективность их действия зависит от плотности тока и соотношения концентраций кислоты и соли [8, 9].

Цель работы – показать возможность электро-синтеза формиата из CO_2 в ГДЭ со свинцовым электрокатализатором, нанесенным на ацетиленовую сажу, в кислых водных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изготовления электродной массы использовали ацетиленовую сажу А437Э, суспензию политетрафторэтилена (фторопласт 4Д, ФТ) и ацетат свинца марки “ос. ч.” Использование ацетиленовой сажи обусловлено ее большей гидрофобностью по сравнению с другими марками саж. Технология изготовления массы аналогична приведенной в [9, 10]. Электродную массу готовили совместной коагуляцией водных суспензий ФТ и сажи. В отфильтрованную и промытую массу с небольшим количеством воды, при интенсивном перемешивании, добавляли ацетат свинца (9% от веса массы). Полученную суспензию выдерживали в течение 16 ч при комнатной температуре, затем отфильтровывали, промывали небольшим количеством воды, сушили, размалывали на ножевой мельнице и прогревали на воздухе при 250°C в течение 1 ч. Содержание ФТ в массе 40 мас. %. Из этой массы в пресс-форме

изготавливали электроды в виде плоских дисков толщиной 0.5 мм, общей пористостью около 60 об. % с помещенной в середину электрода, покрытой оловом, медной сеткой толщиной 0.15 мм. Электроды спекали при 360°C в течение 10 мин между пластинами из нержавеющей стали, под давлением 0.2 кг/см^2 . Охлаждение электродов проводили на воздухе также под нагрузкой. Надо отметить, что при 280°C ацетат свинца разлагается до PbO .

Эксперименты по электровосстановлению CO_2 проводили в стеклянной ячейке-электролизере фильтр-прессного типа при $20\text{--}25^\circ\text{C}$ в гальваностатическом режиме в течение 15 мин. Электрод помещали в обойму из фторопласта, которая находилась между газовой и катодитной камерами, так что его фронтальная сторона контактировала с электролитом. В газовую камеру подавали аргон или двуокись углерода под давлением 400 мм. вод. ст. Избыток газов отводился в атмосферу. Плотность тока электролиза рассчитывали на единицу видимой фронтальной поверхности электрода (5 см^2). Потенциал электрода контролировали на его фронтальной стороне относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения (ЭВЛ-1М1). В качестве католита использовали водные растворы K_2SO_4 с H_2SO_4 , анолита – раствор 1 M H_2SO_4 . Католит (26 мл) и анолит разделяли катионообменной мембраной МФ-4СК-100. Противозлектрод – платиновая пластина. Поляризационные кривые регистрировали при скорости развертки потенциала 4 мВ/с . Для определения концентрации формиата применяли стандартный метод обратного титрования перманганатом калия [11]. Выход по току (ВТ) рассчитывали по формуле:

$$\text{ВТ} = [(CV \times 53.6)/(MQ)] \times 100\%,$$

где ВТ – выход по току формиата (%), C – концентрация формиата в католите (г/л), V – объем католита (л), 53.6 – количество электричества, необходимое для получения одного моля формиата (А ч), M – молекулярная масса формиата (45 г), Q – количество электричества пропущенного через электролизер (А ч).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рис. 1, активность электрода в присутствии CO_2 больше, чем при выделении водорода. Выделение водорода подавляется процессом восстановлением CO_2 . Подобные кривые были получены в щелочном электролите (0.5 M KHCO_3) [10]. Подобие поляризационных кривых, полученных в кислых и щелочных растворах, объясняется процессами, как описано во введении, способствующими образованию на рабочей поверхности локальной щелочной среды.

Таблица 1. Результаты электросинтеза формиата калия в различных электролитах

Пример	Концентрация католита и анолита, М	Плотность тока, мА/см ²	Выход по току, %	Потенциал, В	Примечания, рН католита
1	0.2 K ₂ SO ₄ + 0.06 H ₂ SO ₄ Анолит 0.5 H ₂ SO ₄	50	47	1.80	[K ⁺]/[H ⁺] = 3.3 рН ≈ 2
2		100	58	1.94	
3		150	69	1.97	
4	0.5 K ₂ SO ₄ + 0.083 H ₂ SO ₄ Анолит 0.5 H ₂ SO ₄	150	74	1.89	[K ⁺]/[H ⁺] = 6 рН ≈ 2.5
5		190	58	1.93	
6	0.5 KHCO ₃ Анолит 0.5 H ₂ SO ₄	100	73	1.96	рН ≈ 8.5 до и рН ≈ 7 после электролиза
7	0.5 KHCO ₃ Анолит 0.5 KHCO ₃	130	80	1.90	рН ≈ 8.5 [10]

В табл. 1 приведены результаты электросинтеза формиата в кислых электролитах. Для сравнения представлены результаты по электролизу в щелочном растворе, полученные нами на таких же электродах в [10]. Как видно из приведенных данных, в кислых растворах при соответствующем подборе состава электролита можно проводить процесс электросинтеза с параметрами, не отличающимися от таковых в щелочных растворах [1–4, 10]. При увеличении плотности тока с 50 до 150 мА/см² в кислых растворах увеличивается ВТ. С увеличением плотности тока увеличивается нарабатываемое количество ионов гидроксила, что ведет к локальному повышению рН на рабочей поверхности электрода и уменьшению скорости выделения водорода. Это происходит до тех пор, пока не наступают ограничения по массопереносу CO₂ в зону реакции [5] (примеры 4 и 5 из табл. 1).

При увеличении концентрации электролита и увеличении соотношения концентраций [K⁺]/[H⁺] увеличивается ВТ формиата (примеры 3 и 4), что обусловлено увеличением перенапряжения выделения водорода из-за уменьшения предельных токов диффузии и миграции катионов водорода, увеличения соотношения поверхностных концентраций катионов калия и водорода. Увеличение концентрации электролита несколько снижает значение поляризации электрода за счет уменьшения омических потерь. Замена щелочного анолита на кислый уменьшает рН католита, видимо, из-за неидеальности мембраны, которая пропускает часть кислоты в катодное пространство.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность электросинтеза формиата из CO₂ в сернокислых водных растворах с рН 2–2.5 в ГДЭ со свинцовым электрокатализатором, нанесенным на ацетиленовую сажу, при

плотности тока 50–150 мА/см². Полученные значения ВТ сравнимы с результатами, полученными в щелочных электролитах, которые обычно используются при электровосстановлении CO₂. Результаты электролиза зависят от соотношения концентраций соли и кислоты. Наибольший выход по току 74% получен при плотности тока 150 мА/см² в растворе 0.5 K₂SO₄ + 0.083 H₂SO₄.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (FWES-2021-0012) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rabiee, H., Ge, L., Zhang, X., Hu, S., Li, M., and Yuan, Z., Gas diffusion electrodes (GDEs) for electrochemical reduction of carbon dioxide, carbon monoxide, and dinitrogen to value-added products: a review, *Energy Environ. Sci.*, 2021, vol. 14, p. 1959.
2. Корниенко, В.Л., Колягин, Г.А., Таран, О.П. Электрокаталитическое восстановление диоксида углерода до муравьиной кислоты на газодиффузионных электродах на основе Sn и Bi в водных средах (обзор). *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 443. [Kornienko, V.L., Kolyagin, G.A., and Taran, O.P., Electrocatalytic reduction of carbon dioxide to formic acid on Sn- and Bi-based gas-diffusion electrodes in aqueous media (a Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 647.]
3. Yang, Z., Oropeza, F.E., and Zhang, K.H.L., P-block metal-based (Sn, In, Bi, Pb) electrocatalysts for selec-

- tive reduction of CO₂ to formate, *APL Mater.*, 2020, vol. 8, p. 060901.
4. Chatterjee, S., Dutta, I., Lum, Y., Lai, Z., and Huang, K.-W., Enabling storage and utilization of low-carbon electricity: power to formic acid, *Energy Environ. Sci.*, 2021, vol. 14, p. 1194.
 5. Oßkopp, M., Lowe, A., Lobo, C.M.S., Baranyai, S., Khoza, T., Auinger, M., and Klemm, E., Producing formic acid at low pH values by electrochemical CO₂ reduction, *J. CO₂ Utilization*, 2022, vol. 56, p. 101823.
 6. Li, M., Idros, M. N., Wu, Y., Burdyny, T., Garg, S., Zhao, X. S., Wang, G., and Rufford, T. E., The role of electrode wettability in electrochemical reduction of carbon dioxide, *J. Mater. Chem. A*, 2021, vol. 9, p. 19369.
 7. Leonard, McL. E., Clarke, L. E., Forner-Cuenca, A., Brown, S. M., and Brushett, F. R., Investigating electrode flooding in a flowing electrolyte, gas-fed carbon dioxide electrolyzer, *ChemSusChem*, 2020, vol. 13, p. 400.
 8. Zhang, X., Zhao, X., Zhu, P., Adler, Z., Wu, Z.-Yu., Liu, Y., and Wang, H., Electrochemical oxygen reduction to hydrogen peroxide at practical rates in strong acidic media, *Nature communications*, 2022, vol. 13, p. 288.
 9. Колягин, Г.А., Васильева, И.С., Корниенко, В.Л. Влияние состава кислых растворов и присутствия органических кислот на электровосстановление кислорода до пероксида водорода в газодиффузионном электроде. *Электрохимия*. 2011. Т. 47. С. 303. [Kolyagin, G. A., Vasil'eva, I. S., and Kornienko, V. L., Effects of the composition of acid solutions and the presence of organic acids on oxygen electroreduction to hydrogen peroxide in a carbon black gas diffusion electrode, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 282.]
 10. Колягин, Г.А., Кенова, Т.А. Таран, О.П. Электрохимическое восстановление диоксида углерода до формиата в сажевом газодиффузионном электроде со свинцовым катализатором. *Журн. Сиб. федер. универ. Химия*. 2022. Т. 15. С. 601. [Kolyagin, G.A., Kenova, T.A., and Taran, O.P., Electrochemical reduction of carbon dioxide to formate in acetylene black gas diffusion electrode with a lead catalyst, *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2022, vol. 15, p. 601.]
 11. Бауэр, К. *Анализ органических соединений*. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. 488 с. [Bauer, K. *Analysis of organic compounds* (in Russian), М.: Publ. house of foreign literature, 1953. 488 p.]