

УДК 541.138; 544.653.3

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ДО ФОРМИАТА В САЖЕВОМ ГАЗОДИФФУЗИОННОМ ЭЛЕКТРОДЕ С ОЛОВЯННЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

© 2024 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

**e-mail: taran.op@icct.krasn.ru

Поступила в редакцию 03.10.2023 г.

После доработки 13.12.2023 г.

Принята к публикации 22.12.2023 г.

Проведено тестовое исследование гидрофобизированного газодиффузионного электрода с оловянным катализатором, нанесенным на ацетиленовую сажу А437Э с целью выявления его потенциальных возможностей интенсификации процесса электровосстановления CO_2 до формиата в кислых и щелочных водных растворах. Были исследованы пористые электроды с содержанием фторопласта 40 мас. %, толщиной 0.5 мм, пористостью 60 об. % и содержанием олова ≈ 0.7 мг/см² относительно габаритной поверхности электрода. Показано, что на данном типе электродов возможно проводить электровосстановление CO_2 при плотности тока до 900 мА/см², при температурах 25–55°C с выходом формиата по току от 74 до 96%. При электролизе в течение 4 ч с плотностью тока 190 мА/см² получен раствор формиата калия с концентрацией 1.58 М. При этом наблюдалось увеличение емкости двойного электрического слоя от 7 до 17 мФ/см² и уменьшение выхода по току с 96 до 58%.

Ключевые слова: диоксид углерода, муравьиная кислота, формиат, электрокаталитическое восстановление, газодиффузионный электрод, ацетиленовая сажа, оловянный катализатор

DOI: 10.31857/S0424857024070019, EDN: PQMHUW

ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF CARBON DIOXIDE TO FORMATE IN ACETYLENE BLACK GAS DIFFUSION ELECTRODE WITH A TIN CATALYST

© 2024 г. G. A. Kolyagin^{a, *}, O. P. Taran^{a, **}

^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center
“Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”, Akademgorodok, 50, building 24, Krasnoyarsk, 660036 Russia

*e-mail: kolyagin@icct.ru

**e-mail: taran.op@icct.krasn.ru

Received October 3, 2023; revised December 13, 2023; accepted December 22, 2023

A test study of a hydrophobized gas diffusion electrode with a tin catalyst deposited on acetylene black A437E was carried out in order to identify its potential for intensifying the process of electroreduction of CO_2 to formate in acidic and alkaline aqueous solutions. Porous electrodes with a fluoroplastic content of 40 wt. %, thickness 0.5 mm, porosity 60 vol. % and tin content ≈ 0.7 mg/cm², relative to the overall surface of the electrode were studied. It has been shown that, on this type of electrodes, it is possible to carry out the electroreduction of CO_2 at a current density of up to 900 mA/cm², at temperatures of 25–55°C with a formate flow yield of 74 to 96%. Electrolysis for 4 hours with a current density of 190 mA/cm² resulted in a solution of potassium formate with a concentration of 1.58 M. In this case, an increase in the capacity of the double electrical layer was observed from 7 to 17 mF/cm² and a decrease in current efficiency from 96 to 58%.

Keywords: carbon dioxide, formic acid, formate, electrocatalytic reduction, gas diffusion electrode, acetylene black, tin catalyst

ВВЕДЕНИЕ

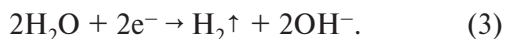
В настоящее время большое внимание уделяется разработке способов утилизации диоксида углерода, что связано с повышением его содержания в атмосфере земли и негативным влиянием на климат. Одним из таких способов может стать электрохимическое восстановление CO_2 до ценных продуктов с использованием возобновляемых источников энергии [1–3]. Перспективными продуктами восстановления CO_2 являются муравьиная кислота и ее соли. Восстановление CO_2 до муравьиной кислоты или формиата в щелочной среде протекает по реакции:



Кроме того, образуется незначительное количество CO :



Главным конкурирующим процессом является выделение водорода по реакции:



Формиат — это один из наиболее интересных продуктов с точки зрения обратимого накопления энергии, поскольку он стабилен, нетоксичен и не вызывает коррозии, а также может быть использован в электрохимических генераторах тока [2, 4]. Однако производство электроэнергии из формиата, полученного электрохимическим методом из CO_2 , не реализовано по ряду причин, в том числе из-за низкой концентрации получаемых растворов. В электрохимических генераторах тока используются водные растворы формиата с высокой концентрацией (≥ 1 М) [4]. Одними из факторов, определяющих невозможность получения растворов с такими концентрациями формиата, являются низкая эффективность массопереноса CO_2 в водной среде и, вследствие этого, небольшая скорость генерации целевого продукта [3].

В настоящее время электровосстановление CO_2 проводят в основном в пористых газодиффузионных электродах (ГДЭ) с высокоразвитой границей раздела: катализатор — водный электролит — CO_2 [1–3]. Использование этих электродов позволяет значительно увеличить площадь поверхности контакта газа с водным электролитом, уменьшить путь диффузии газа к смоченной электролитом поверхности электрода на

порядок и более. Соотношение работающей поверхности ГДЭ к его геометрическим размерам может быть больше на несколько порядков по сравнению с двумерными плоскими электродами. Такие электроды позволяют значительно интенсифицировать электрохимические процессы, протекающие с использованием реагентов, слаборастворимых в водных растворах. В качестве катализаторов используют металлы с высоким перенапряжением выделения водорода, например олово, свинец, индий, висмут.

Однако увеличение плотности тока не решает проблему получения растворов с высокой концентрацией формиата, так как в основном применяются проточные электролизеры, в которых катодит и анолит однократно пропускают через электролизер, что не позволяет накапливать формиат в катодите. В оригинальных публикациях редко упоминается величина концентрации формиата, так как обычно эти концентрации ниже 0.1 М и очень редко отмечается получение растворов с концентрацией выше этой величины. Например, в работах [2] и [5] получены растворы с концентрацией формиата 0.50 и 0.38 М соответственно.

Получение растворов с высокими концентрациями связано с рядом проблем. Так, выход по току (ВТ) формиата уменьшается с увеличением времени электролиза и повышением его концентрации в электролите [5, 6], что, в свою очередь, вызвано как деградацией самого катализатора в сильнощелочной среде, так и выпадением в ГДЭ карбонатов, которые сильно затрудняют массообмен в поровом объеме электрода [7, 8]. Для уменьшения влияния этих факторов предпринимаются попытки проводить электролиз при повышенной температуре (50°C) [5, 6]. Однако растворимость CO_2 в водных растворах уменьшается с увеличением температуры, поэтому все-таки большинство исследований по электровосстановлению CO_2 проводятся при комнатной температуре и ниже. Тем не менее, повышение температуры позволяет значительно повысить скорости диффузии, миграции, конвекции и самой реакции, а также увеличить растворимость карбонатов. Все эти факторы могут положительно влиять на результаты электролиза [5, 6]. С целью уменьшения скорости образования карбонатов проводятся исследования по применению кислых растворов электролитов, в которых образующиеся гидроксил-ионы нейтрализуются до воды [5, 9]. Уменьшение концентрации электролита также способствует уменьшению скорости образования карбонатов, но увеличиваются омические потери. Поэтому при высоких

плотностях тока следует использовать высококонцентрированные растворы.

Цель данной работы — провести тестирование приготовленного по оригинальной методике гидрофобизированного ГДЭ с оловянным катализатором, нанесенным на ацетиленовую сажу А437Э, для выявления его потенциальных возможностей интенсификации процесса электровосстановления CO_2 и получения растворов с высокой концентрацией формиата в различных водных электролитах, традиционно используемых при электровосстановлении CO_2 . Подобные газодиффузионные сажевые электроды, но без дополнительного катализатора, показали высокую эффективность в процессе электросинтеза H_2O_2 из кислорода [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор, содержащий олово, готовили методом гомогенного осаждения $\text{Sn}(\text{OH})_x$ по методике, аналогичной приведенной в работах [5, 6]. В водную суспензию, содержащую 4.3 мас. % (9 г) ацетиленовой сажи А437Э (удельная поверхность по БЭТ — $94 \text{ м}^2/\text{г}$), добавляли 0.01 М раствор, содержащий 0.346 г SnCl_2 и 0.5 М раствор мочевины (6 г). Раствор нагревали до $90\text{--}100^\circ\text{C}$ и выдерживали в течение 4 ч при постоянном перемешивании. Далее суспензию выдерживали 15 ч при комнатной температуре, отфильтровывали, промывали водой, сушили при 110°C до постоянного веса и размалывали на ножевой мельнице.

Электродную массу готовили совместной коагуляцией порошка катализатора и суспензии политетрафторэтилена (фторопласт 4Д, ФТ) [10]. Полученную массу фильтровали, промывали водой, высушивали, размалывали и прогревали на воздухе при 250°C в течение 1 ч. Содержание ФТ в массе — 40 мас. %. Из этой массы в пресс-форме изготавливали гидрофобизированные газодиффузионные электроды (ГДЭ) в виде плоских дисков толщиной 0.5 мм, общей пористостью около 60 об. %. В середину электрода помещалась медная сетка толщиной 0.15 мм, покрытая оловом. Электроды спекали при 360°C в течение 15 мин в пресс-форме между пластинами из нержавеющей стали, под давлением $0.2 \text{ кг}/\text{см}^2$. Охлаждение электродов проводили на воздухе также под нагрузкой. Содержание гидрофобизированной массы в электроде — около $47 \text{ мг}/\text{см}^2$. Концентрация олова в катализаторе составила 2.34 мас. %, в электродной массе — 1.4 мас. % и в электродах $\approx 0.7 \text{ мг}/\text{см}^2$ габаритной поверхности.

Электрохимические эксперименты по восстановлению CO_2 проводили в гальваностатическом режиме в течение 15 мин в стеклянной ячейке-электролизере фильтр-прессного типа, изображенной на рис. 1. Длительный электролиз проводили в течение 4 ч. В газовую камеру подавали аргон или двуокись углерода под давлением 400 мм. водяного столба. Избыток газов отводился в атмосферу. Объем католита — 26 мл. Плотность тока электролиза рассчитывали на единицу видимой фронтальной поверхности (5 см^2). Потенциал электрода контролировали на его фронтальной стороне относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения (ЭВЛ-1М1). При электролизе использовали растворы различного состава, выяснения их возможного влияния на синтез формиата на данном электроде. Выбор состава растворов сделан на основании вышеприведенных литературных данных, поскольку подобные растворы обычно применяются при электровосстановлении CO_2 .

Скорость выделения водорода повышается с уменьшением pH раствора, что отрицательно сказывается на ВТ формиата. Поэтому для установления влияния pH получаемого раствора формиата на его ВТ в качестве анолита и католита использовали растворы с различным значением pH. При проведении препаративного электролиза католит перемешивали, барботируя

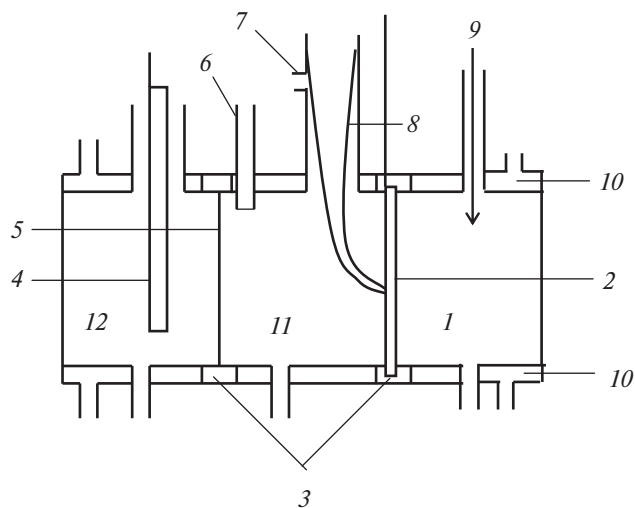


Рис. 1. Схематическое изображение ячейки-электролизера. 1 — газовая камера, 2 — ГДЭ, 3 — фторопластовые обоймы, 4 — платиновый противозлектрод, 5 — катионообменная мембрана МФ-4СК-100, 6 — термометр, 7 — патрубок для отвода газообразных продуктов, 8 — капилляр Лuggина, 9 — подача CO_2 или инертного газа, 10 — термостатирующая рубашка, 11, 12 — катодная и анодная камеры.

его CO_2 со скоростью 45 мл/мин. Поляризационные кривые регистрировали при скорости развертки потенциала 4 мВ/с. Важную роль в скорости накопления формиата играет отношение геометрической площади электрода к объему католита: чем это значение больше, тем выше скорость накопления. Это соотношение в литературе варьируется в большом диапазоне, например 0.033 в [5] и 0.15 см^{-1} в [4]. В нашей работе эта величина составила 0.19 см^{-1} .

Для определения емкости двойного слоя регистрировали циклические вольт-амперные кривые в 0.5 М KHCO_3 в диапазоне 0.0 ... –0.14 В. Ток заряжения вычисляли как половину абсолютного значения тока при –0.075 В, находящегося между кривыми, полученными при прямой и обратной развертке потенциала. Далее по тангенсу угла наклона прямолинейного участка зависимости плотности тока заряжения от скорости изменения потенциала определяли емкость на единицу габаритной площади электрода.

Концентрацию формиата определяли стандартным методом обратного титрования перманганатом калия [11]. Выход по току рассчитывали по формуле:

$$\text{ВТ} = [(C \times V \times 53.6) / (M \times Q)] \times 100\%,$$

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 ОБСУЖДЕНИЯ

Для предварительного исследования каталитических свойств сажевого газодиффузионного электрода с оловянным катализатором регистрировали поляризационные кривые в атмосферах аргона и CO_2 . В качестве примера на рис. 2 приведены кривые в 0.5 М KHCO_3 . Подобные кривые были получены и во всех других использованных нами растворах. Восстановление CO_2 начинается примерно на 0.3 В раньше, чем восстановление катионов водорода, что свидетельствует о возможности получения формиата с высоким выходом по току. Результаты экспериментов по препаративному электролизу представлены в табл. 1.

Полученные данные (таблица) свидетельствуют о возможности проведения на данных электродах электросинтеза формиата в различных растворах при температурах от 25 до 55°C. В кислом

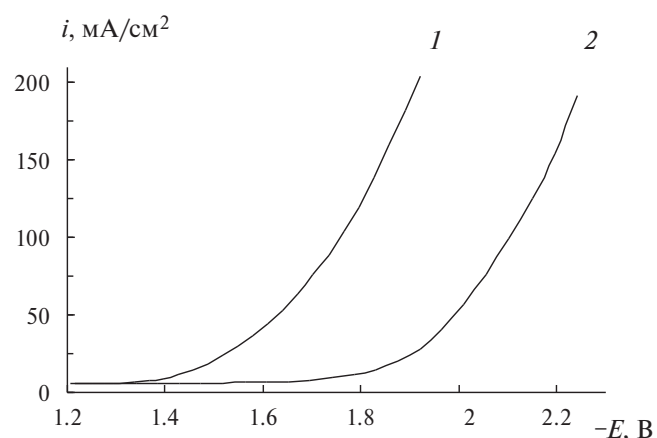


Рис. 2. Поляризационные кривые в 0.5 М KHCO_3 при 25°C в атмосферах: 1 – CO_2 ; 2 – аргона.

Таблица 1. Параметры экспериментов при электровосстановлении двуокиси углерода до формиата

№	Плотность тока, mA/cm^2	Католит, М	Анолит, М	t , °C	Потенциал, –В*	Выход по току, %
1	190	0.2 K_2SO_4 + H_2SO_4 до pH 3.5	0.5 K_2SO_4	50	1.81	70
2	190	0.5 K_2SO_4	1 H_2SO_4	50	1.83	70
3	100	2 K_2CO_3	0.25 K_2SO_4 + 2 КОН	30	1.60	92
4	190	0.5 KHCO_3	0.5 K_2CO_3	25	1.86	96
5	500	0.25 KHCO_3 + 0.25 K_2CO_3	1 H_2SO_4	45	1.93	88
6	800	2 М KHCO_3 + КОН до pH 10	4 КОН	50	2.26	82
7	900	2 М KHCO_3 + КОН до pH 10	4 КОН	55	2.31	74
8	190**	0.5 KHCO_3	0.25 K_2SO_4 + 2 КОН	30	1.67	58

*Потенциал электрода в конце эксперимента.

** Время электролиза 4 ч.

и нейтральном растворах выход по току оказывается ниже, чем в щелочных, вследствие меньшего перенапряжения выделения водорода.

В щелочных средах при повышении плотности тока от 100 до 800 мА/см² за 15 мин электролиза получены растворы формиата с концентрацией от 0.087 до 0.5 М. При увеличении плотности тока на 100 мА/см² концентрация формиата возрастает в среднем на ≈ 0.077 М. Скорость наработки формиата относительно габаритной поверхности электрода увеличивается от 1.3 до 9.4 мг/(см² мин). Парциальная плотность тока, идущего на образование формиата, увеличивается с 92 до 660 мА/см² с повышением общей плотности тока от 100 до 800 мА/см² и далее меняется незначительно вследствие уменьшения ВТ. Это, очевидно, вызвано достижением максимальной скорости подвода СО₂ к месту прохождения реакции и обусловлено внутренней структурой электрода. Потенциал электрода меняется от -1.60 до -2.31 В. Исследование влияния конкретных параметров процесса, а именно температуры, состава и концентрации электролита, величины рН, на поляризацию не проводилось.

Для исследования влияния времени электролиза на ВТ и нарабатываемую концентрацию формиата проводили электролиз в течение 4 ч (табл. 1, пример № 8, рис. 3). В течение электролиза для сохранения электропроводности в

анолит добавляли твердый КОН при достижении в нем $\text{pH} \leq 8$.

За 4 ч электролиза получен раствор формиата с концентрацией 1.58 М. При длительном электролизе наблюдается постепенное уменьшение ВТ от 96 до 58%. Причина этого явления — значительное увеличение со временем концентрации щелочи в электролитных порах, что, как отмечалось во введении, приводит к деградации катализатора и образованию твердых осадков карбонатов, осложняющих массоперенос в электроде, и, как правило, вызывает увеличение скорости выделения водорода. Кроме того, к повышению скорости выделения водорода приводит увеличение площади смоченной электролитом внутренней поверхности катализатора. Электролит блокирует поры и ограничивает доступ СО₂ к активным центрам электрокатализатора.

Увеличение площади смоченной электролитом поверхности можно установить по изменению тока заряжения двойного слоя [6, 7]. На рис. 4 приведены зависимости тока заряжения от скорости развертки потенциала, полученные перед экспериментом и после его окончания.

При пропускании через электрод 760 мА ч/см² за 4 ч происходит увеличение наклона прямых, но сохраняется их прямолинейность. Последнее указывает на неизменность омических потерь. Повышение наклона прямых свидетельствует об увеличении емкости двойного слоя от 7 до 17 мФ/см², что может указывать на увеличение площади смоченной электролитом внутренней

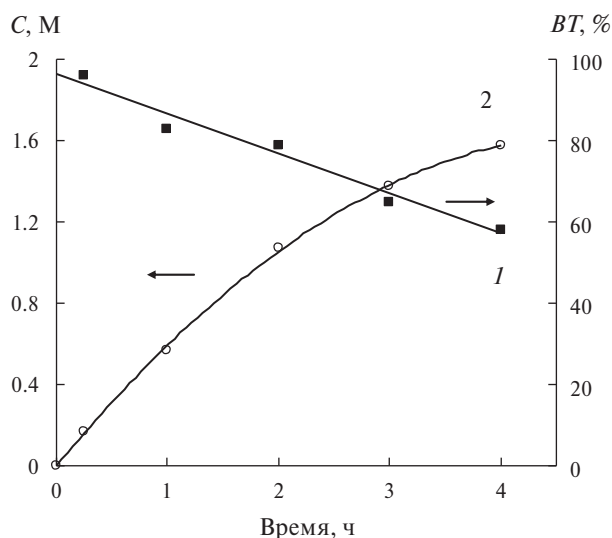


Рис. 3. Влияние времени электролиза на ВТ (1) и концентрацию формиата (2) в католите. Плотность тока — 190 мА/см². Условия эксперимента приведены в таблице 1.

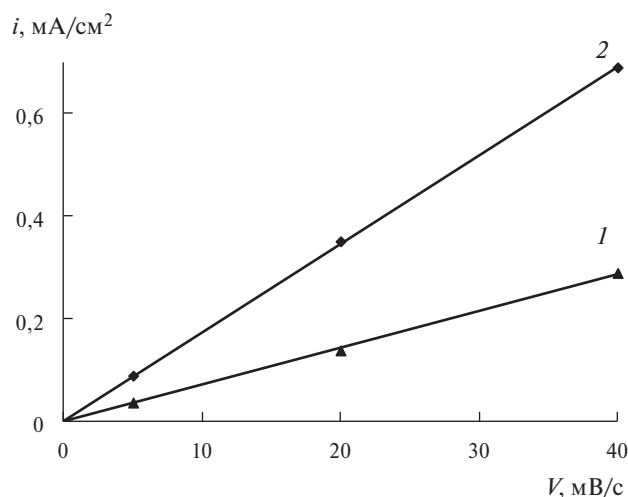


Рис. 4. Зависимость плотности тока заряжения двойного слоя от скорости развертки потенциала. 1 — в начале эксперимента, 2 — после 4 ч электролиза.

поверхности электрода и, из-за изменения удельной емкости компонентов электродной массы, на возможную деградацию катализатора [7].

Использование данных электродов по сравнению с электродами, изготовленными по аналогичной технологии в [9], но со свинцовым катализатором и другим методом нанесения его на носитель, позволяет значительно повысить показатели процесса электровосстановления CO_2 . Так, например, в щелочных растворах плотность тока увеличивается с 130 до 900 mA/cm^2 , максимальный выход по току – с 80 до 96%, нарабатываемая концентрация формиата – с 0.07 за 0.25 ч до 1.58 М за 4 ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что на данном типе ГДЭ с оловянным катализатором, нанесенным на ацетиленовую сажу А437Э, изготовленным по методике, описанной выше, возможно проведение процесса электросинтеза формиата из CO_2 при температурах до 55°C, с плотностью тока до 900 mA/cm^2 с ВТ 74–96% в водных электролитах различного состава.

Основным конкурирующим процессом является выделение водорода. Однако восстановление CO_2 начинается примерно на 0.3 В раньше, чем выделение водорода, что положительно влияет на ВТ формиата.

При электролизе в течение 4 ч с плотностью тока 190 mA/cm^2 и ВТ 58% получен щелочной раствор с концентрацией формиата калия, превышающей известные литературные результаты в системах с водными растворами, – 1.58 М.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES-2021-0012).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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-
2. Xiang, H., Miller, H., A., Bellini, M., Christensen, H., Scott, K., Rasul, S., and Yu, E. H., Production of formate by CO_2 electrochemical reduction and its application in energy storage, *Sustainable Energy and Fuels*, 2020, vol. 4, p. 277.
3. Fernández-Caso, K., Díaz-Sainz, G., Alvarez-Guerra, M., and Irabien, A., Electroreduction of CO_2 : advances in the continuous production of formic acid and formate, *ACS Energy Lett.*, 2023, vol. 8, p. 1992.
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 Environmental Sci.*, 2021, vol. 14, p. 1194.
5. Obkopp, 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 CO_2 reduction, *Journal of CO_2 Utilization*, 2022, vol. 56, p. 101823.
6. Löwe, A., Rieg, C., Hierlemann, T., Salas, N., Kopljar, D., Wagner, N., and Klemm, E., Influence of temperature on the performance of gas diffusion electrodes in the CO_2 reduction reaction, *ChemElectroChem*, 2019, vol. 6, p. 4497.
7. Leonard, M. 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. Daele, K.V., Mot, B. D., Pupo, M., Daems, N., Pant, D., Kortlever, R., and Breugelmans, T., Sn-based electrocatalyst stability: a crucial piece to the puzzle for the electrochemical CO_2 reduction toward formic acid, *ACS Energy Lett.*, 2021, vol. 6, p. 4317.
9. Колягин, Г.А., Таран, О.П. Электрохимическое восстановление диоксида углерода до формиата в кислом электролите в сажевом газодиффузионном электроде со свинцовым катализатором. *Электрохимия*. 2023. Т. 59. С. 606. [Kolyagin, G.A. and Taran, O.P., Carbon dioxide electroreduction to formate in acid electrolytes in the acetylene black gas-diffusion electrode with lead catalyst, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p. 764.]
10. Колягин, Г.А., Корниенко, В.Л. Влияние содержания политетрафторэтилена в композиционных пористых углеродных материалах на их структурные и электрохимические характеристики на примере процесса восстановления кислорода до пероксида водорода. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 520. [Kolyagin, G.A. and Kornienko, V.L., The effect of polytetrafluoroethylene content in porous carbon materials on their structural and electrochemical characteristics by the example of oxygen reduction to hydrogen peroxide, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 485.]
11. Бауэр, К. *Анализ органических соединений*, М.: Изд-во иностр. лит., 1953. 488 с. [Bauer, K., *Analysis of organic compounds* (in Russian), M.: Publ. house of foreign literature, 1953. 488 p.]