

УДК 541.135 + 541.138.

Электросинтез в пористых гидрофобизированных электродах (обзор)

В. Л. Корниенко, Г. А. Колягин

ВАСИЛИЙ ЛЕОНТЬЕВИЧ КОРНИЕНКО — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией электрохимии Института химии и химической технологии СО РАН (ИХХТ СО РАН). Область научных интересов: прямое преобразование химической энергии в электрическую — топливные элементы, электродные превращения органических и неорганических веществ на высокоразвитой поверхности — электросинтез, теория и практика пористых гидрофобизированных электродов.

ГЕННАДИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ КОЛЯГИН — кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИХХТ СО РАН. Область научных интересов: электросинтез органических и неорганических веществ в пористых гидрофобизированных электродах.

660049 Красноярск, ул. К. Маркса, 42, ИХХТ СО РАН, тел. (3912)49-55-88, факс (3912)23-86-58, E-mail kvl@icct.ru

Введение

Пористые гидрофобизированные электроды (ГФЭ) были предложены в шестидесятых—семидесятых годах прошлого столетия в целях повышения эффективности использования в топливных элементах (ТЭ) плохо растворимых в водных электролитах газообразных O_2 , H_2 [1, 2] и жидких органических реагентов [3]. В настоящее время они широко известны как пористые гидрофобизированные электроды с газовым (ГЭГР) и жидким (ГЭЖР) реагентами [3, 4]. Известно [1—4], что ГФЭ позволяют значительно интенсифицировать электрохимические процессы при малой растворимости реагента в электролите. Главное достоинство ГФЭ в том, что высокоразвитая устойчивая граница трехфазного контакта реагента, электролита и электрокатализатора реализуется в них даже при нулевом перепаде давления между реагентом и электролитом. Это происходит за счет капиллярного равновесия, которое обеспечивается поверхностными свойствами электродных материалов, и наличия надежных каналов подачи реагента и электролита на границу этого контакта [2, 4].

В конце прошлого века ГЭГР и ГЭЖР начали использовать для процессов электросинтеза органических [5, 6] и неорганических [7] веществ из соединений, плохо растворимых в водных электролитах. Предполагалось, что с помощью ГФЭ удастся решить проблему интенсификации и упрощения процессов электросинтеза за счет исключения посредника растворения и создания возможности целенаправленного выноса продуктов из порового объема электрода. В ГФЭ могут быть реализованы процессы электросинтеза жидких (растворимых в электролите) и газообразных продуктов из жидких исходных соединений (системы ж-ж, ж-г), жидких и газообразных продуктов из газообразных исходных соединений (системы г-ж, г-г).

В данном обзоре обобщены и систематизированы экспериментальные результаты электросинтеза органических веществ в ГФЭ, а также результаты непрямого окисления органических субстратов пероксидом водорода, генерированным из O_2 в ГФЭ в условиях *in situ*, полученные в Институте химии и химической технологии СО РАН.

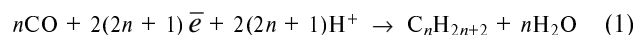
Методика изготовления электродов, условия электросинтеза и конструкция электролизера приведены в работах [3—8], а также в описаниях конкретного процесса.

Прямой электросинтез органических веществ

Системы с газообразным реагентом

Электросинтез органических веществ из СО и H_2O [5, 9—11]. Проведено исследование влияния природы электрокатализатора, состава активной массы электрода, природы и концентрации электролита, температуры (15—60 °С) и величины потенциала [−0,6 ÷ −1,0 В] на скорость и селективность электровосстановления СО в водных средах при атмосферном давлении. Установлено, что оксид углерода восстанавливается в кислых электролитах в интервале значений потенциалов от −0,6 до −1,0 В и плотности тока 250—800 А/м² в ГФЭ, содержащих Ni, Co и Fe, до метана, этана и этилена с суммарным выходом по току (ВТ) до 5 %. Основным продуктом является метан, кислородсодержащих соединений не обнаружено, побочный продукт — водород. Добавка в электролит бромида тетраэтил-аммония, повышающего перенапряжение выделения водорода, снижает характеристики процесса восстановления СО.

Предполагается, что восстановление СО протекает по уравнению:



На основании этого уравнения рассчитывали выход по току. В табл. 1 в качестве примера приведены некоторые результаты, полученные на никелевом газодиффузионном гидрофобизированном электроде.

Как видно из табл. 1, скорость восстановления СО повышается при увеличении поляризации электрода, температуры и концентрации кислоты. Однако повышение этих параметров более значимо для скорости процесса разряда H^+ .

Вероятно процесс электровосстановления СО контролируется скоростью переноса электрона, на что указывает энергия активации, равная ≈ 58 кДж/моль, рассчитанная нами из зависимости величины тока от температуры. Низкий выход по току углеводородов

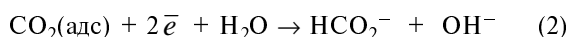
Таблица 1

Электровосстановление CO на никелевом электроде [11]

| Потенциал электрода, В | T, °C | Концентрация H ₂ SO ₄ , M | Плотность тока, А/м ² | ВТ, % |
|------------------------|-------|---|----------------------------------|-------|
| -0,7 | 20 | 1 | 3 | 1,2 |
| -1,0 | 20 | 1 | 40 | 2 |
| -0,65 | 15 | 0,5 | 4 | 0,3 |
| -0,65 | 50 | 0,5 | 18 | 1,2 |
| -0,74 | 20 | 0,25 | 2 | 0,2 |
| -0,74 | 20 | 5 | 25 | 1,8 |
| -0,9 | 20 | 1,5 | 34 | 4,9 |

связан с интенсивным выделением водорода. В связи с этим повышение эффективности процесса возможно путем подбора более активного электрокатализатора.

Электросинтез муравьиной кислоты из CO₂ и H₂O [4, 5, 10]. Исследовано электровосстановление CO₂ в водных электролитах до муравьиной кислоты в ГФЭ из Pb, Sn, оловянированной меди, фторопласта и полиэтилена в качестве гидрофобизаторов. Выявлено влияние состава электрода, pH электролита и перепада давления CO₂ на выход по току HCOOH. Продуктами электровосстановления CO₂, как и на гладких гидрофильных электродах, являются HCOOH и H₂. При потенциале -1,1 В в 0,1 M растворе NaHCO₃ на свинцовых ГФЭ выход по току HCOOH составил 23%, на оловянированной меди 26 % и на оловянных электродах 41% при плотностях тока 210, 340, 390 А/м² соответственно. Электровосстановление CO₂ в водных электролитах с pH близким к 6 протекает, как и на гладких электродах, с лимитирующей стадией замедленного переноса электронов на молекулу CO₂:



В связи с этим применение пористого газодиффузионного гидрофобизированного электрода не позволяет интенсифицировать данный процесс путем снятия диффузионных ограничений по подаче исходного реагента в электрод, а интенсивное выделение водорода не позволяет поднять выход по току.

Электрохимическое хлорирование алканов [12–21]. Электрохимическое хлорирование алканов — перспективный процесс для решения проблемы получения практически важных хлоралканов и утилизации абгазной HCl. Для выявления закономерностей электрохимического хлорирования алканов в газовой фазе при 50 °C на графитовых ГФЭ в качестве модельного реагента использовали *n*-пентан. Изучено влияние природы электрокатализатора, величины потенциала, концентрации гидрофобизатора в электродах на скорость и региоселективность процесса электрохимического хлорирования *n*-пентана в водных растворах HCl. Установлено, что скорость процесса зависит от размера первичных частиц графита — с уменьшением их размера парциальная плотность тока ($I_{\text{кл}}$) увеличивается. Показано, что наибольшей активностью обладают ГФЭ из графита «осч». На всех электродах с ростом значения потенциала электрода (от +1,4 до

+2,2 В) наблюдается увеличение выхода по току (ВТ) монохлорпентанов до 70% и $I_{\text{кл}}$ до 1 кА/м².

Вид зависимости активности ГФЭ от концентрации фторопласта в активной массе при различных значениях потенциала позволяет предположить, что хлорирование при малых поляризациях лимитируется внутридиффузионными ограничениями, при высоких — реализуется внешнедиффузионный режим. Установлено, что при хлорировании *n*-пентана на графитовых ГФЭ с течением времени снижается их активность, т.е. происходит пассивация, связанная, видимо, с накоплением продуктов хлорирования на поверхности катализатора и в поровом объеме электрода. При прерывании электролиза достаточно длительная продувка реагента через электрод позволяет восстановить активность электрода практически до первоначальной. На катоде происходит выделение водорода. В табл. 2 приведены данные, полученные различными методами хлорирования алканов.

Таблица 2

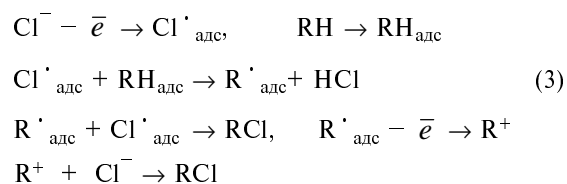
Содержание монохлоралканов в смеси хлорированных продуктов, получаемых при электрохимическом хлорировании алканов (ЭХ) и при свободно-радикальном хлорировании в газовой (ГФ) и жидкой (ЖФ) фазах.

(ГФЭ — графит осч)

| T, °C | Хлоралкан | ЭХ, % | ГФ, % | ЖФ, % |
|-------|--------------|-------|-------|-------|
| 50 | 1-Хлорбутан | 35 | 24 | 34 |
| 50 | 1-Хлорпентан | 26 | 17 | 25 |
| 80 | 1-Хлорбутан | 34 | 25 | 35 |
| 80 | 1-Хлорпентан | 25 | 18 | 29 |
| 80 | 1-Хлоргексан | 21 | 14 | 24 |

Из данных табл. 2 видно некоторое различие результатов электрохимического хлорирования алканов и свободно-радикального.

На основании полученных нами экспериментальных результатов и имеющихся литературных данных предлагается следующая схема хлорирования алканов на поверхности электрокатализатора:



Проведено хлорирование *n*-пентана, циклогексана и 2,3-диметилбутана на ГФЭ с видимой поверхностью 20 см² в крупном лабораторном электролизере при плотности тока от 4 до 8 кА/м². Установлено, что при увеличении видимой поверхности электрода и токовой нагрузки на порядок характеристики процесса не снижаются. ВТ монохлоралканов зависит от температуры, природы реагента и плотности тока.

Исходя из всей совокупности полученных результатов, можно констатировать, что региоселективность процесса хлорирования алканов на ГФЭ обусловлена местонахождением интермедиатов Cl[·] и R[·]. Полученные парциальные $I_{\text{кл}}$ и ВТ монохлоралканов значи-

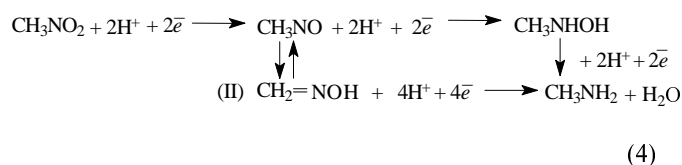
тельно выше приведенных в литературе для гидрофильных пористых электродов, что объясняется лимитированием процесса подводом малорастворимого реагента к поверхности электрода.

На основании полученных результатов можно констатировать, что для систем с газообразными реагентами применение ГФЭ наиболее эффективно для процессов, лимитированных массопереносом исходного плохо растворимого реагента. Для кинетически заторможенных процессов применение ГФЭ не столь эффективно.

Системы с жидким реагентом

Электровосстановление нитрометана в солянокислом электролите [22—33]. Изучена зависимость макрокинетики и селективности процесса электровосстановления нитрометана (НМ) в 2,8 М растворе HCl от содержания фторопласта в ГФЭ. В качестве электрокатализатора использовали порошковую медь марки «ПМ» и ацетиленовую сажу. Содержание фторопласта (ФТ-4Д) в электродах варьировали от 5 до 35% (мас.). Электровосстановление НМ проводили при 10 и 25 °С в потенциостатическом режиме при $E = -0,6; -0,7; -0,8$ В и в гальваностатическом режиме при $I = 500$ и 1000 А/м².

Продуктами восстановления НМ на ГФЭ так же, как на гладких и губчатых электродах, являются солянокислые N-метилгидроксиламин (МГА) и метиламин (МА), т.е. электровосстановление НМ подчиняется известной схеме восстановления алифатических нитросоединений в кислой среде:



В табл. 3 показано влияние содержания в электроде гидрофобизатора на характеристики процесса электровосстановления НМ.

Из табл. 3 видно, что плотность тока и выход по току МГА и МА зависят от концентрации ФТ-4Д в электродах, т.е. от их структуры. Например, при изменении гидрофильной пористости от 37% (об.) [5% (мас.) ФТ-4Д] до 9% (об.) [35% (мас.) ФТ-4Д] и гидрофобной пористости от 14 до 33% (об.) выход по току МГА изменяется от 83 до 55%, а МА — от 12 до 7%. Зависимость парциального тока восстановления

Таблица 3

Электровосстановление нитрометана на медных ГФЭ [30, 33]

| Содержание ФТ-4Д, % (мас.) | Потенциал (-E), В | Плотность тока, А/м ² | ВТ МГА, % | ВТ МА, % |
|----------------------------|-------------------|----------------------------------|-----------|----------|
| 5 | 0,6 | 770 | 72 | 11 |
| 5 | 0,7 | 1080 | 83 | 12 |
| 5 | 0,8 | 1610 | 41 | 17 |
| 15 | 0,8 | 1110 | 83 | 8 |
| 25 | 0,8 | 1260 | 69 | 5 |
| 35 | 0,8 | 1240 | 55 | 7 |

(-)НМ от количественного содержания ФТ-4Д имеет два максимума, что обусловлено, по нашему мнению, развитием поверхности трехфазного контакта и смещением зоны реакции на фронтальную сторону при высоком содержании ФТ-4Д. В случае ГФЭ наблюдается более высокий выход по току МГА по сравнению с гладкими медными электродами (58—62%) при одинаковой температуре. Наблюдаемые факты можно объяснить существенным влиянием структуры ГФЭ на массоперенос исходного реагента НМ, интермедиатов и целевого продукта МГА. На основании этого можно полагать, что селективность восстановления НМ на медных ГФЭ, как и скорость процесса, зависят от их структурных характеристик. Скорость процесса на ГФЭ более чем в 2 раза превышает скорость на гладких медных электродах. Вынос МГА из электродов осуществляется в объем католита, где происходит его накопление.

В сажевых ГФЭ, содержащих от 5 до 20% (мас.) ФТ-4Д, МГА и МА образуются практически в тех же соотношениях, что и на медных электродах. Изменение содержания ФТ-4Д не оказывает существенного влияния ни на соотношение продуктов, ни на плотность тока, ни на ВТ. Это связано с тем, что структурные характеристики исследованных сажевых электродов близки между собой.

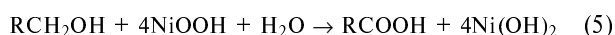
Проведены ресурсные испытания медных ГФЭ при -0,7 В. Разработанный способ регенерации электродов позволил достичь ресурса работы электродов до 1000 ч при плотности тока 0,75 кА/м² с ВТ 70—90% [29]. Выделенный из электролита продукт содержит 90% МГА и 10% МА. Общий выход по веществу составляет 73%.

Электровосстановление о-нитрофенола в о-аминофенол [34, 35]. Проведено электровосстановление о-нитрофенола (о-НФ) на медных ГФЭ с содержанием ФТ-4Д 10% (мас.) в 3,75 М NaOH и 1 М H₂SO₄, при температуре выше 45 °С. ВТ о-аминофенола (о-АФ) в щелочной среде составляет от 50 до 65%, в качестве побочных продуктов получены о-азоксифенол и о-азофенол. В исследованных условиях электровосстановление о-НФ подчиняется известной схеме электровосстановления ароматических нитросоединений [36]. Сравнивая результаты с известными в литературе данными, полученными на медном сетчатом электроде, где единственным продуктом являлся о-АФ, можно полагать, что на медном пористом ГФЭ процесс осложнен протеканием конденсации промежуточно образующегося о-фенилгидроксиламина с о-нитрозофенолом (или с исходным о-НФ). При плотности тока от 700 до 2000 А/м² ВТ о-АФ снижается незначительно.

В кислой среде единственным продуктом электровосстановления о-НФ является о-АФ с ВТ близким к количественному. Видимо, в условиях пористого ГФЭ в кислой среде ни перегруппировка Гаттермана, ни конденсация не происходят. При смещении потенциала в катодную область ВТ о-АФ снижается за счет увеличения вклада конкурирующего процесса выделения водорода. В эксперименте получены следующие характеристики процесса: электролит — 2 М H₂SO₄, парциальная плотность тока 1500 А/м², температура 70 °С, ВТ — 93,3%, выход по веществу — 96,0%. о-АФ выделен из объема католита при нейтрализации СО₂.

На основании полученных нами результатов можно констатировать, что при электровосстановлении *o*-НФ в щелочной среде на медном ГФЭ соотношение продуктов заметно отличается от результатов процесса на гладких электродах. В кислой среде на ГФЭ *o*-НФ количественно превращается в *o*-АФ, причем скорость процесса возрастает более, чем в 3 раза. Кроме того, существенно упрощается процесс выделения целевого продукта.

Электроокисление алифатических спиртов до карбоновых кислот [37, 38]. Известно, что низкомолекулярные спирты со сравнительно высокой скоростью и селективностью электрохимически окисляются до карбоновых кислот в водных щелочных средах на оксидно-никелевых электродах (ОНЭ) [39]:



Однако при переходе к более высокомолекулярным спиртам окисление становится менее эффективным из-за их низкой растворимости в воде и уменьшения скорости реакции с ростом длины цепи.

Нами проведено [37, 38] электроокисление изобутилового, изоамилового, гексилового, нонилового и ундецилового спиртов в 1,25 М NaOH на разработанных специально для этого процесса гидрофобизированных ОНЭ. Установлено, что электроокисление исследуемого ряда спиртов в оксидно-никелевых ГФЭ протекает в интервале потенциалов регенерации высших оксидов никеля (ВОН) 0,6–1,0 В [40]. Лучшие результаты получены в ГФЭ с нанесенными ВОН в области потенциалов 0,6–0,8 В. При более высоких значениях потенциала увеличивается доля тока, расходуемого на выделение кислорода, а при более низких — процесс лимитируется скоростью регенерацией ВОН. Наиболее высокие результаты получены при окислении гексилового спирта: ВТ капроновой кислоты 70%, парциальная плотность тока 650 А/м². Связано это, по-видимому, с действием двух факторов: низкой растворимостью спирта в воде и сравнительно высокой скоростью его химического взаимодействия с ВОН. Установлено, что вынос целевых продуктов на 96–97% происходит через фронтальную сторону электрода в объем электролита, где они накапливаются.

Проведенные исследования показали целесообразность применения гидрофобизированных ОНЭ для электроокисления алифатических спиртов с длиной углеродной цепи C₆–C₉ в области потенциалов 0,6–0,8 В.

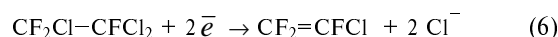
Электросинтез фторсодержащих олефинов [5, 33, 41–55]. Система жидкий 1,1,2-трифтортрихлорэтан (хладон-113) — реагент, газообразный трифторхлорэтилен (ТФХЭ) — продукт, относится к жидкостно-газовым, а ГФЭ для этой системы — к газогенерирующим. Подобные системы с ГФЭ раньше не изучались. Поэтому исследование такой системы представлялось актуальным как в практическом, так и в теоретическом аспектах для дальнейшего развития теории ГФЭ в области электросинтеза и расширения сферы их практического использования.

В табл. 4 приведены результаты электровосстановления хладона-113 в гальваностатическом режиме на различных металлах при 25°C и атмосферном давлении.

Электровосстановление хладона-113 на различных металлах [42, 48]

| Материал электрокатализатора | Электролит, моль/л | Плотность тока, А/м ² | ВТ, % |
|------------------------------|----------------------|----------------------------------|-------|
| Cd | 1 LiClO ₄ | 800 | 90 |
| Cd | 1 LiClO ₄ | 1200 | 84 |
| Pb | 1 KOH | 650 | 90 |
| Ацетиленовая сажа | 3 NaCl | 600 | 70 |
| Березовый активный уголь | 1 NaCl | 700 | 23 |
| Cu | 1 NaOH | 800 | 70 |
| Zn | 2 LiClO ₄ | 940 | 105 |

На всех материалах продуктами восстановления являются ТФХЭ, 1,1,2-трифтор-1,2-дихлорэтан (с ВТ несколько процентов) и следы трифторэтилена. Электровосстановление до ТФХЭ протекает по реакции:



В ГФЭ из цинка ВТ ТФХЭ превышал 100%. Это связано с тем, что дехлорирование происходило по двум механизмам: электрохимическому и химическому, так как металлический цинк химически восстанавливает хладон-113. Выход по току ТФХЭ выше на металлах с более высоким перенапряжением водорода, однако почти на всех ГФЭ можно проводить процесс эффективно с плотностью тока в несколько раз большей, чем на гладких и губчатых электродах. Значительная скорость процесса может быть достигнута только в области потенциалов интенсивного выделения водорода.

В табл. 5 представлены результаты электролиза хладона-113 на гладком кадмиевом электроде без посредника растворения, с посредником растворения и на кадмиевом гидрофобизированном электроде.

Результаты электролиза свидетельствуют о значительном ингибировании процесса выделения водорода при электролизе хладона-113 в ГФЭ. При увеличении pH с 1 до 6 выход по току ТФХЭ резко возрастает и далее практически не изменяется, pH не влияет на соотношение продуктов. Изменение температуры от 20 до 55 °C не влияет на ВТ целевого продукта. На основа-

Электролиз хладона-113 на гладком кадмиевом электроде без посредника растворения, с посредником растворения и на кадмиевом ГФЭ [6]

| Тип электрода | Состав электролита | Потенциал, ВТ ТФХЭ, (-E), В | ВТ ТФХЭ, % | Плотность тока, А/м ² |
|---------------|---|-----------------------------|------------|----------------------------------|
| Гладкий | 1 М LiClO ₄ | 1,7 | 9,8 | 19,5 |
| | 1 М LiClO ₄ | 2,1 | 2,1 | 271 |
| | 1 М LiClO ₄ + 50% C ₂ H ₅ OH | 1,7 | 36,7 | 306 |
| | 1 М LiClO ₄ + 50% C ₂ H ₅ OH | 2,1 | 18,9 | 450 |
| ГФЭ | 1 М LiClO ₄ | 1,7 | 83,6 | 1200 |
| | 1 М LiClO ₄ | 2,1 | 81,5 | 1750 |

нии вышеизложенного можно констатировать, что ГФЭ не изменяют общих закономерностей процесса электровосстановления хладона-113, а оказывают влияние только на макрокинетические стадии процесса, изменяя соотношение продуктов ТФХЭ и H_2 .

Исследованы зависимости выхода по току ТФХЭ от содержания ФТ-4Д в электродах из ацетиленовой сажи и их общей пористости. Установлено, что наиболее высокий ВТ (90% в 3 М NaCl при плотности тока 2 кА/м² и 25 °С [50]) достигается при содержании ФТ-4Д 35—40% (мас.) на электродах с общей пористостью 55%. Мы считаем, что при такой величине общей пористости в ГФЭ складываются наиболее благоприятные условия для синтеза ТФХЭ в первую очередь за счет развития поверхности трехфазного контакта и снятия диффузионных ограничений как по подводу реагента в глубь электрода, так и по удалению газообразного продукта из его порового объема.

Исследовано влияние тетраалкиламмониевых катионов на электровосстановление хладона-113 с целью уменьшения поляризации электрода и повышения селективности процесса в водных растворах в ГФЭ из сажи с 40% (мас.) ФТ-4Д, с общей пористостью 55% (об.), в 3 М растворе LiCl с добавками солей, содержащих катионы: тетраметиламмония, тетраэтиламмония, тетра-*n*-бутиламмония (ТБА), триэтилбензиламмония, диэтилдипензиламмония. Наибольший положительный эффект получен с 0,1 М ТБА (ВТ 95—75% при плотности тока 3,5—5,5 кА/м²). Создана и испытана укрупненная установка с производительностью 0,1 кг/ч ТФХЭ при плотности тока 4 кА/м² с ВТ 90—95%.

Проведено электровосстановление 1,2-дифтортетрахлорэтана (хладон-112) до 1,2-дифтордихлорэтилена, 1,2-дибромтетрафторэтана (хладон-114В2) до тетрафторэтилена и 1,2-дихлоргексафторпропана (хладон-116) до гексафторпропилена при плотности тока 2—4 кА/м². ВТ олефинов составил 80—60%. Проведенные эксперименты показали, что разработанные газогенерирующие ГФЭ и найденные условия для электросинтеза ТФХЭ успешно можно использовать для получения различных фторсодержащих олефинов.

Непрямое электрохимическое окисление

Процессы непрямого окисления органических субстратов пероксидом водорода, генерируемым *in situ* катодным восстановлением кислорода на углеродистых газодиффузионных электродах, благодаря своей простоте и экологичности имеют широкую перспективу как для получения новых соединений (непрямой электросинтез), так и для очистки сточных вод от органических токсикантов (минерализация) [56—59]. Их сущность заключается в электрохимической генерации на катоде пероксида водорода из кислорода — гетерогенная стадия, и в последующих химических реакциях его интермедиатов с органическими субстратами в растворе электролита — гомогенная стадия. В отличие от прямого электрохимического окисления органических субстратов, в котором практически всегда существуют проблемы коррозионной стойкости электродных материалов, термодинамической устойчивости водных растворов электролитов и осмоления продуктов на поверхности электродов, при непрямом окислении такие проблемы не возникают, так как

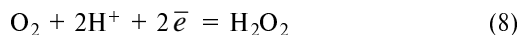
процессы генерации окислителей протекают при сравнительно невысоких электродных потенциалах, а химические реакции протекают в гомогенной среде [56, 58].

Известно, что пероксид водорода в химических реакциях часто взаимодействует с субстратами в виде интермедиатов HO_2^- , HO_2^* , HO^* , активность которых различается на 5—6 порядков. Наиболее активным является HO^* , наименее — HO_2^* [60]. В связи с этим при использовании H_2O_2 возможно проводить окислительные процессы органических субстратов разной глубины.

Пероксид водорода как редокс-реагент в условиях непрямого окисления обладает уникальными преимуществами, которые ставят его на первое место среди подобных реагентов. Главное из них — экологическая чистота: применение H_2O_2 связано с образованием в реакционной среде только H_2O и O_2 . Далее — его высокая растворимость в водных растворах с различным рН и, следовательно, отсутствие ограничений по массопереносу. И наконец, высокий стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы: $E^0 H_2O_2/H_2O = +1,776$ В в кислых средах и $E^0 H_2O_2/OH^- = +0,88$ В в щелочных средах [61]. Важно подчеркнуть, что H_2O_2 получают в мягких условиях электровосстановлением кислорода на углеродистых электродах в щелочной среде (процесс Берля) по реакции:



и в кислой среде по реакции:



При непрямом электросинтезе с ГФЭ [62—65] возможны следующие варианты протекания гомогенной химической реакции: 1) реакция между субстратом и диффундирующим из электрода интермедиатом происходит в объеме электролита; 2) реакция между интермедиатом и диффундирующим из электролитной камеры субстратом локализована в поровом объеме электрода; 3) доли реакции, протекающей по обоим вариантам, сравнимы между собой.

Установлено, что если константа скорости химической реакции достаточно высока, то реакция практически полностью локализована в поровом объеме электрода. Медленная химическая реакция протекает как в поровом объеме электрода, так и в объеме электролита, при этом доля реакции, протекающей в объеме электрода, может быть достаточно большой.

Появляется возможность проведения непрямого окисления, для протекания которого необходима более высокая концентрация окислителя, чем накапливаемая в объеме электролита. На примере электросинтеза H_2O_2 из O_2 ранее было показано [66], что в поровом объеме ГФЭ его концентрация в несколько раз выше, чем в объеме электролитной камеры.

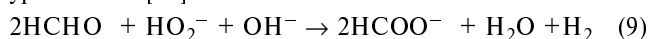
Окисление бурого угля H_2O_2 , генерируемым из O_2 [67—69]. Изучено окисление органической массы бурого угля (ОМУ) пероксидом водорода, генерируемым *in situ* из O_2 на газодиффузионном электроде из ацетиленовой сажи А-437Э, содержащей 40% (мас.) ФТ-4Д в 0,5 М NaOH при плотности тока 500—2000 А/м² и 20 °С. Бурый уголь Бородинского месторождения с

размером частиц меньше 0,25 мм помещали в катодное пространство электролизера в виде суспензии.

Продуктами окисления являются водорастворимые соли гуминовых и поликарбоновых кислот с выходом до 2,5 г/(А·ч) при конверсии угля до 85% (с учетом холостых опытов). Процесс лимитируется скоростью генерации H₂O₂. Установлено, что ОМУ и продукты ее окисления не влияют на электросинтез H₂O₂ из O₂ на ГФЭ, но облегчают выделение водорода, сдвигая потенциал в положительную сторону. ВТ H₂O₂ вплоть до плотности тока 2 кА/м² близок к 100%. ГФЭ работает устойчиво, так как H₂O₂ постоянно потребляется на процесс окисления и концентрация его в катодите низкая, что способствует его быстрому удалению из порового объема. Степень конверсии органической массы угля в растворимые продукты и степень их окисления зависят от количества пропущенного электричества, приходящегося на единицу массы угля.

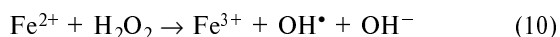
Окисление формальдегида [57, 70–72]. Исследовано непрямо окисление формальдегида *in situ* HO₂⁻, генерированным из O₂ в сажевом ГФЭ в 1 М NaOH в ячейке с разделенными катионообменной мембраной МФ-4СК-100 катодным и анодным пространствами при 20 °С. Результаты представлены в табл. 6.

Окисление формальдегида протекает только до муравьиной кислоты с количественным выходом по уравнению [70]:



Формальдегид и муравьиная кислота практически не влияют на поляризацию электрода и на генерацию иона HO₂⁻. Увеличение плотности тока от 250 до 2000 А/м² не изменяют ВТ HO₂⁻.

Исследовано окисление формальдегида в присутствии солей Fe(II) в кислых растворах [71], где происходит образование гидроксильных радикалов по реакции:



Известно, что ОН[•] способны эффективно окислять формальдегид до СО₂ и Н₂О через промежуточное образование муравьиной кислоты [73]. Одна из возможных схем окисления приведена ниже:

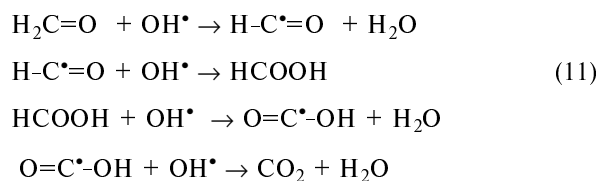


Таблица 6

Эффективность генерации HO₂⁻ и конверсия формальдегида в зависимости от концентрации формальдегида и NaOH в катодите при плотности тока 500 А/м² (γ — доля тока, необходимого для образования HO₂⁻) [57]

| NaOH, М | СН ₂ О, г/л | Продолжительность электролиза, ч | γ, % | Конверсия СН ₂ О, % | НСООН, г/л |
|---------|------------------------|----------------------------------|------|--------------------------------|------------|
| 1 | 14,0 | 1,0 | 100 | 100 | 21,4 |
| 3 | 39,3 | 3,0 | 100 | 100 | 60,2 |
| 3 | 55,2 | 4,0 | 100 | 99 | 84,1 |
| 3 | 92,0 | 6,5 | 99 | 85 | 119,5 |

Установлено, что продуктами окисления являются НСООН, СО₂ и Н₂О. Оптимальные условия реализуются в диапазоне рН 3–4 и 60 °С. Увеличение плотности тока от 250 до 2000 А/м² не влияет на степень конверсии формальдегида — она близка к 100%, но приводит к увеличению скорости конверсии и уменьшению продолжительности электролиза в 8 раз. Скорость процесса лимитирована скоростью генерации H₂O₂.

Исследовано деструктивное окисление муравьиной кислоты интермедиатами ОН[•], HO₂[•], генерируемыми *in situ* из H₂O и H₂O₂ в бездиафрагменной ячейке с платиновым анодом, в электролитах с различным рН [72]. Установлено, что при повышении плотности тока до 1000 А/м² конверсия НСООН растет и далее не изменяется, в кислых электролитах она более высокая, чем в щелочных, и составляет 99,0% при рН 3,2.

Окисление малеиновой кислоты [74–76]. Исследованы кинетика и селективность процесса окисления малеиновой кислоты с исходной концентрацией 0,215 М в ячейке с газодиффузионным сажевым катодом, платиновым анодом, с катионообменной мембраной в 1 М Na₂SO₄ при плотности тока 500 и 1000 А/м² при 12–30 °С.

Установлено, что увеличение плотности тока и температуры практически не влияет на скорость окисления субстрата, конверсия после 12 ч электролиза составляла 56–58%. Анализ исследуемых проб методом ИК-спектроскопии показал, что продукты представляют собой смесь соли яблочной кислоты в качестве основного вещества, непрореагировавшей малеиновой кислоты и незначительного количества эпоксида. Не весь генерируемый H₂O₂ расходуется на реакцию с субстратом. При электролизе в ячейке без мембраны продуктами окисления малеиновой кислоты являются СО₂ и Н₂О, т.е. протекает ее минерализация.

Окисление фенола [76–79]. Изучено непрямо деструктивное окисление фенола в бездиафрагменной ячейке с сажевым ГФЭ — катодом и платиновым анодом, в щелочной среде (0,1 и 0,5 М NaOH) в интервале плотностей тока 250–1500 А/м², при 20 °С. Окисление фенола протекает по двум маршрутам: прямое анодное окисление и окисление интермедиатами HO₂[•] и ОН[•] в анодном пространстве. Методами ИК- и УФ-спектроскопии установлено, что в данных условиях фенол на 98–99% окисляется до СО₂ и Н₂О, а промежуточными продуктами являются карбоновые кислоты и β-дикетоны [76]. Фенол и продукты его окисления не влияют на катодную поляризацию ГФЭ.

Исследованы закономерности окисления фенола в проточном щелевом электролизере (ПЩЭ) с кислородным ГФЭ и платиновым анодом при рН 12–13. Установлено, что скорость окисления фенола в ПЩЭ возрастает, переходя со временем в квазистационарный режим. Эффективность реакции окисления фенола по радикальному механизму зависит от его исходной концентрации. Наиболее эффективно ячейка работает в области высоких концентраций фенола и малых значений плотности тока [79].

Заключение

На основании полученных результатов можно констатировать, что в пористых ГФЭ за счет существенного влияния их структуры на стадию массопереноса исходных реагентов, интермедиатов, продуктов и

кинетику сопряженных химических стадий удается получать соотношение продуктов, отличное от таковых на гладких электродах. ГФЭ значительно ингибируют процесс выделения водорода при электролизе органических веществ, что позволяет получать целевые продукты с высоким выходом по току в области потенциалов термодинамической неустойчивости воды. Макрокинетика и селективность процессов электросинтеза в пористых ГФЭ зависят от природы электрокатализатора и гидрофобизатора, их содержания, для жидкостно-газовых ГФЭ, кроме того, имеется заметная зависимость от их общей пористости. Применение ГФЭ наиболее эффективно для процессов электросинтеза, лимитируемых массопереносом реагента и удалением газообразных продуктов (хладон-113): производительность процесса при более высоком ВТ по сравнению с гладкими электродами возрастает на порядок.

Анализ и систематизация результатов по непрямому окислению органических субстратов интермедиатами восстановления кислорода, обладающих различной реакционной способностью, указывают на уникальную возможность проведения окислительных процессов разной глубины. Это относится как к синтезу органических продуктов (мягко окисляющие агенты-интермедиаты HO_2^- и HO_2^*), так и к деструкции органических токсикантов в сточных водах (основной жестко окисляющий агент-интермедиат OH^*). Непрямое электрохимическое окисление органических веществ *in situ* H_2O_2 , генерируемым из O_2 в сажевых ГФЭ, является универсальным процессом сопряженного окисления органических субстратов H_2O_2 и может быть положен в основу решения проблемы унификации химических производств [59].

Работа выполнена при поддержке гранта ККФН-РФФИ «Енисей-05» № 05-03-97703.

ЛИТЕРАТУРА

- Niedrach L.W., Alford H.R. J. Electrochem. Soc., 1965, v. 112, p. 117–124.
- Чирков Ю.Г., Чизмаджев Ю.А. Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1974, т. 9, с. 6–44.
- Чирков Ю. Г., Кедринский И.А., Корниенко В.Л. Там же. М.: ВИНТИ, 1976, т. 11, с. 176–220.
- Корниенко В.Л. Электрохимия, 1996, т. 32, № 1, с. 85–95.
- Корниенко В.Л., Корниенко Г.В., Колягин Г.А. и др. В сб.: Интенсификация электрохимических процессов. М.: Наука, 1988, с. 140–170.
- Корниенко В.Л. Дисс. ... докт. хим. наук. Казань, Казанский государственный технологический университет, 1995, 292 с.
- Корниенко В.Л., Колягин Г.А., Салтыков Ю.В. Ж. прикл. химии, 1999, т. 72, с. 353–362.
- Корниенко В.Л., Калиниченко Н.В., Корниенко Г.В. и др. А.С. 1016399. Заявл. 05.06.81: Оpubл. Б.И. 1983, № 7.
- Колягин Г.А., Данилов В.Г., Корниенко В.Л. и др. Электрохимия, 1983, т. 19, № 7, с. 1004.
- Колягин Г.А., Корниенко В.Л., Васильев Ю.Б. и др. Тез. докл. Всес. совещ. «Химический синтез на основе одноуглеродных молекул». М., 1984, с. 48–49.
- Колягин Г.А., Данилов В.Г., Корниенко В.Л. и др. Электрохимия, 1985, т.21, № 1, с. 133–135.
- Салтыков Ю.В. Дисс. ... канд. хим. наук, Казань, Казанский химико-технологический институт им. С.М. Кирова, 1989, 109 с.
- Салтыков Ю.В., Корниенко В.Л., Кедринский И.А. Тез. докл. X Всес. совещ. по электрохим. орган. соед. Новочеркасск, 1980, с. 133.
- Салтыков Ю.В., Корниенко В.Л., Кедринский И.А. Тез. докл. VI конф. по электрохимии. М., 1982, т. 2, с. 220.
- Салтыков Ю.В., Корниенко В.Л., Кедринский И.А. А.С. 1081155 (СССР). Заявл. 09.04.82: Оpubл. Б.И. 1984, № 11.
- Салтыков Ю.В., Корниенко В.Л. Тез. докл. XI Всес. совещ. по электрохимии орган. соед. М., Львов, 1986, с. 159.
- Салтыков Ю.В., Корниенко В.Л. Тез. докл. XI Всесоюз. совещ. по электрохим. орган. соед. М., Львов, 1986, с. 201–202.
- Корниенко В.Л., Колягин Г.А., Салтыков Ю.В. и др. Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по электрохимии. Черновцы, 1988, с. 198.
- Салтыков Ю.В., Корниенко В.Л., Томилов А.П. Ж. прикл. химии, 1987, т. 60, № 1, с. 199–201.
- Салтыков Ю.В., Корниенко В.Л. Там же, 1988, т. 61, № 8, с. 1918–1921.
- Салтыков Ю.В., Корниенко В.Л., Томилов А.П. Там же, 1989, т. 62, с. 427–429.
- Корниенко Г.В. Дисс. ...канд. хим. наук, Новочеркасск, Новочеркасский политехнический институт им. С. Орджоникидзе, 1989.
- Корниенко В.Л., Калиниченко Н.В., Корниенко Г.В. и др. Электрохимия, 1979, т. 15, № 5, с. 756.
- Корниенко В.Л., Корниенко Г.В., Кедринский И.А. Там же, 1981, т. 17, № 11, с. 1756.
- Корниенко Г.В., Корниенко В.Л. Тез. докл. 2-ой Всес. конф. Электрохимическая энергетика. М., 1984, с. 153.
- Корниенко Г.В., Корниенко В.Л., Трухачева В.А. и др. Депонир. в ВИНТИ, 25.07.86, № 5434-B86.
- Корниенко В.Л., Корниенко Г.В. Депонир. ВИНТИ, 25.05.87, № 13850-B87.
- Корниенко В.Л., Корниенко Г.В. и др. А.С. 677277 (СССР). Оpubл. Б.И. 1984, № 25.
- Корниенко В.Л., Корниенко Г.В., Калиниченко Н.В. и др. А.С. 1133905, не опубл.
- Корниенко Г.В., Корниенко В.Л. Ж. прикл. химии, 1988, т. 61, № 8, с. 1771–1776.
- Корниенко Г.В., Трухачева В.А. Завод. лаб., 1988, № 10, с. 24–25.
- Пен В.Р., Корниенко В.Л., Мартынова Е.В., Корниенко Г.В. Тез. докл. VII Всес. конф. по электрохимии. Черновцы, 1988, т. 2, с. 191.
- Корниенко В.Л., Колягин Г.А., Корниенко Г.В. Электрохимия, 1997, т. 33, № 8, с. 971–978.
- Корниенко В.Л., Томилов А.П., Вакар Г.П., Калиниченко Н.В. Там же, 1986, т. 22, № 5, с. 666–669.
- Корниенко В.Л., Томилов А.П. и др. А.С. 1051061 (СССР). Заявл. 24.05.81, опубл. Б.И., 1983, № 40.
- Томилов А.П., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимический синтез органических веществ. Л.: Химия, 1976, 424 с.
- Чаенко Н.В., Корниенко В.Л., Авруцкая И.А., Фиошин М.Я. Тез. докл. XI Всес. совещ. по электрохимии орган. соединений. Москва; Львов, 1986, с. 195.
- Чаенко Н.В., Корниенко В.Л., Авруцкая И.А., Фиошин М.Я. Ж. прикл. химии, 1987, т. 60, № 6, с. 1339–1342.
- Vertes G., Horahyi G., Nagy F. Acta chim. Acad. sci. hung., 1971, v. 67, № 2, p. 145–156.
- Реморов Б.С., Авруцкая И.А., Фиошин М.Я. Электрохимия, 1981, т. 17, № 5, с. 743–747.

41. Корниенко В.Л., Калинин Н.В. и др. А.С. № 702702 (СССР), Заявл. 27.05.77. Оpubл. Б.И. 1983, № 36.
42. Корниенко В.Л., Калинин Н.В., Кедринский И.А., Чирков Ю.Г. Ж. прикл. химии, 1986, т. 59, № 5, с. 1179—1182.
43. Колягин Г.А. Дисс. ...канд. хим. наук, Казань, Казанский химико-технологический институт им. С.М. Кирова, 1991, 136 с.
44. Корниенко В.Л., Колягин Г.А., Корниенко Г.В., Салтыков Ю.В. и др. Тез. докл. Межд. конф. «Электродинам. межфазн. границы». Телави, 1984, с. 252—254.
45. Kornienko V. L., Kornienko G.V., Kolyagin G.A. e. a. Int. Sos. Electrochem. 37 th Meet. Ext. Abstr. Vilnius, 1986, v. 4, p. 78—79.
46. Колягин Г.А., Корниенко В.Л. Тез. докл. XI Всес. совещ. по электрохимии орган. соед. М., Львов, 1986, с. 240—241.
47. Колягин Г.А., Корниенко В.Л. Электрохимия, 1986, т. 22, № 8, с. 1132.
48. Колягин Г.А., Корниенко В.Л. Ж. прикл. химии, 1987, т. 60, № 3, с. 629—631.
48. Колягин Г.А., Корниенко В.Л. Там же, 1988, т. 61, № 2, с. 404—406.
49. Колягин Г.А., Корниенко В.Л. Там же, 1989, т. 62, № 9, с. 2082—2087.
50. Колягин Г.А., Корниенко В.Л. Там же, 1990, т. 63, № 7, с. 1550—1554.
51. Колягин Г.А., Корниенко В.Л., Васильева И.С. Электрохимия, 1996, т. 32, № 2, с. 2106—2109.
52. Корниенко В. Л., Колягин Г.А., Корниенко Г.В. и др. Там же, 1992, т. 28, № 4, с. 507—516.
53. Колягин Г.А., Корниенко В.Л. Тез. докл. XII Всес. совещ. по электрохимии орган. соед. М., Караганда, 1990, с. 109—110.
54. Колягин Г.А., Корниенко В.Л. Там же, с. 227—228.
55. Колягин Г.А., Корниенко В.Л. Ж. прикл. химии, 1990, т. 63, № 9, с. 2106—2109.
56. Pletcher D. Acta Chem. Scand., 1999, v. 53, p. 745—750.
57. Корниенко В.Л., Колягин Г.А., Васильева И.С. Химия в интересах устойчивого развития, 1999, т. 7, с. 681—686.
58. Корниенко В.Л. Там же, 2002, т. 10, с. 391—399.
59. Корниенко В.Л., Колягин Г.А. Электрохимия, 2003, т. 39, № 12, с. 1462—1470.
60. Высоцкая Н.А. Успехи химии, 1973, т. 42, с. 1843—1853.
61. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высшая школа, 1998, 541 с.
62. Салтыков Ю.В., Корниенко В.Л. Электрохимия, 2000, т. 36, № 12, с. 1488—1490.
63. Салтыков Ю.В., Корниенко В.Л., Васильева И.С. Химия в интересах устойчивого развития, 2001, т. 9, с. 277—281.
64. Салтыков Ю.В., Корниенко В.Л., Васильева И.С. Электрохимия, 2001, т. 37, № 11, с. 1401—1404.
65. Салтыков Ю.В., Корниенко В.Л. Там же, 2003, т. 39, № 12, с. 1471—1475.
66. Spalek O. Collect. Czech. Chem. Commun., 1978, v. 43, p. 2499—2503.
67. Колягин Г.А., Милошенко Т.П., Корниенко В.Л. Химия тверд. топлива, 1998, № 5, с. 50—53.
68. Kornienko V.L., Kolyagin G.A. Transactions of the SAEST, 1999, v. 34, № 1, Jan.—Mar., p. 32—34.
69. Колягин Г.А., Корниенко В.Л., Ветошкина О.В. Ж. прикл. химии, 2000, т. 73, № 10, с. 1734—1736.
70. Васильева И.С., Колягин Г.А., Корниенко В.Л. Там же, 2000, т. 73, № 6, с. 36—38.
71. Васильева И.С., Корниенко В.Л., Колягин Г.А. Химия в интересах устойчивого развития, 2001, т. 9, с. 529—532.
72. Васильева И.С., Корниенко В.Л. Там же, 2003, т. 11, с. 713—717.
73. Murphy A.P., Voegli W. J., Price M.K., Moody C.D. Environ. Sci. Technol., 1989, v. 23, p. 166—169.
74. Чаенко Н.В., Корниенко В.Л., Павленко Н.И. Химия в интересах устойчивого развития, 2002, т. 10, с. 497—502.
75. Чаенко Н.И., Корниенко В.Л., Павленко Н.И. Там же, 2004, т. 12, с. 233—237.
76. Корниенко Г.В., Чаенко Н.В., Васильева И.С., Корниенко В.Л. Электрохимия, 2004, т. 40, № 2, с. 175—179.
77. Корниенко Г.В., Корниенко В.Л., Максимов Н.Г., Павленко Н.И. Химия в интересах устойчивого развития, 2001, т. 9, с. 35—39.
78. Корниенко Г.В., Максимов Н.Г., Корниенко В.Л., Павленко Н.И. Там же, 2002, т. 10, с. 321—324.
79. Корниенко Г.В., Максимов Н.Г., Корниенко В.Л. Там же, 2004, т. 12, с. 555—558.