

УДК 541.13.83.541.45; 546.26

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОКИСИ УГЛЕРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Э. И. Конник

Рассмотрены успехи, достигнутые к настоящему времени при электроокислении окиси углерода, являющейся сравнительно дешевым топливом для электрохимических генераторов (топливных элементов). Анализируются проблемы дальнейшего совершенствования электроокисления CO. Дан обзор электрохимических методов анализа CO, которые имеют существенное значение для промышленности, медицины и научных исследований.

Библиография — 32 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	216
2. Термодинамические основы и история электроокисления окиси углерода	217
3. Кинетика и механизм прямого электрохимического окисления окиси углерода	219
4. Электроокисление окиси углерода с использованием электронных передатчиков (ионов переменной валентности) и в присутствии гомогенных катализаторов	227
5. Проблема электролита при электроокислении окиси углерода	228
6. Использование окись-углеродного электрода	229

I. ВВЕДЕНИЕ

Процесс электрохимического окисления окиси углерода уже довольно давно стал предметом исследований. Вместе с водородным и гидразинным электродами окись-углеродный электрод, а также электроды с углеводородами и другими органическими соединениями как восстановители представляют большой интерес для использования в качестве отрицательного электрода источников тока и в других областях прикладной электрохимии.

Однако, если совершенствование водородного электрода, связанное с именами К. Кордеша, Ф. Т. Бэкона, Э. Юсти с сотр., Р. Х. Бурштейн с сотр. и других, привело к значительному увеличению токосъема с пористых катализированных водородных электродов, то с совершенствованием CO-электрода дело обстоит хуже.

Термодинамический обратимый потенциал окиси углерода значительно отрицательнее потенциала обратимого водородного электрода и, в частности, в 5 N KOH он составляет при 25° — 1580 мв по насыщенному каломельному электроду, то есть на 450 мв отрицательнее обратимого водородного электрода в том же растворе (см.¹, стр. 244). Э. д. с. системы из такого электрода и обратимого кислородного электрода в этих условиях должна составлять 1680 мв. Однако достигнутый к настоящему времени в этих условиях стационарный потенциал CO-электрода составляет всего лишь — 1210—1230 мв.

Применение CO-электрода в источниках тока до сравнительно недавнего времени также казалось малоперспективным. Скорость электроокисления окиси углерода на гладких металлических электродах была настолько невелика, что отбираемые токи при умеренной поляризации

составляли единицы *мкА* на 1 *см²* истинной поверхности. Это заставило исследователей в 40-х и в 50-х годах нашего века пытаться использовать СО-электрод в источниках тока при 700—900°^{2, 3}. Помимо того, что срок службы такого элемента не превышал нескольких дней, а плотность тока при приемлемой поляризации составляла единицы *ма/см²*, использование высоких температур, как показано ниже, термодинамически невыгодно.

2. Термодинамические основы и история электроокисления окиси углерода

При рассмотрении термодинамики электроокисления СО в качестве катодного процесса принимается реакция электровосстановления кислорода, закономерности протекания которой на электродах-катализаторах из различных материалов в настоящее время интенсивно изучаются в связи с разработкой топливных элементов для использования различных видов топлива.

Таким образом, рассматриваемая электрохимическая система представляет собой гальванический элемент:



При постоянном давлении максимальное количество энергии, которое может быть получено в электрохимическом источнике тока, равно изменению свободной энергии — ΔG в результате реакции, описываемому уравнением Гиббса — Гельмгольца:

$$-\Delta G = -\Delta H + T \cdot \Delta S = zFE \quad (2)$$

где: ΔH — изменение энталпии системы в результате реакции, T — абсолютная температура, ΔS — изменение энтропии системы в результате реакции, z — число электронов, участвующих в электрохимической реакции, E — э. д. с. источника тока, F — число Фарадея.

Так как тепловой эффект реакции $Q = -\Delta H$, то

$$zFE = Q + T \cdot \Delta S \quad (3)$$

и далее $E = \frac{Q}{zF} + T \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$, где $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta S}{zF}$ — температурный коэффициент э. д. с.

Согласно уравнению (3), которое является выражением второго начала термодинамики в применении к электрохимическим источникам тока, э. д. с. зависит не только от теплового эффекта протекающей в источнике тока реакции, но и от энтропийного члена $T \cdot \Delta S = TzF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$. Если $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p > 0$ (энтропия увеличивается и $\Delta S > 0$), то э. д. с. увеличивается с ростом температуры.

Изменение энтропии равно разности энтропий продуктов реакции и исходных веществ:

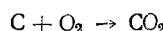
$$\Delta S = \sum n_i S_{i_{\text{прод.}}} - \sum n_i S_{i_{\text{исх.}}} \quad (4)$$

где n_i — число молей i -того участника реакции.

Молярные энтропии газообразных простых веществ и многих газообразных соединений мало отличаются друг от друга, и они значительно больше, чем энтропии жидких и твердых веществ. Иными словами, на газовую фазу вследствие ее наибольшей неупорядоченности приходится

наибольшее значение энтропии. Поэтому $\Delta S > 0$, если число молей газообразных продуктов реакции $n_{\text{г. prod.}}$ больше числа молей газообразных исходных веществ

Если $n_{\text{г. prod.}} < n_{\text{г. исх.}}$, то $\Delta S < 0$, $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p < 0$ и э. д. с. уменьшается с увеличением температуры. Если $n_{\text{г. исх.}} = n_{\text{г. prod.}}$, то $\Delta S \approx 0$, $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \approx 0$ и э. д. с. практически не зависит от температуры, как например, э. д. с. источников тока, в которых протекают реакции:



Для реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ $n_{\text{г. prod.}} < n_{\text{г. исх.}}$ и поэтому э. д. с. источника тока, в котором происходит электроокисление CO кислородом, уменьшается с увеличением температуры, как это видно из рис. 1, на котором для сравнения приведена зависимость э.д.с. водородно-кислородной цепи от температуры.

Максимальный (идеальный) к.п.д. при полном электроокислении топлива равен:

$$\eta = \frac{-\Delta G}{-\Delta H}$$

откуда, используя (2) и (3), получаем:

$$\eta = 1 + T \cdot \frac{\Delta S}{Q} \quad (5)$$

Рис. 1. Зависимость э. д. с. газовых элементов от температуры: 1 — окисно-углеродно-кислородный элемент, 2 — водородно-кислородный элемент

Из соотношения (5) видно, что η может быть больше 1 (т. е. больше 100%) для реакции с $\Delta S > 0$ ($n_{\text{г. prod.}} > n_{\text{г. исх.}}$). В этом случае источник тока работает, отбирая тепло $\Delta Q = T \cdot \Delta S$ от окружающей среды и преобразуя его в электроэнергию. Сам элемент при этом охлаждается. Таков был бы, например, источник тока, в котором протекала бы реакция электроокисления угля: $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ (неполное сгорание угля).

При электроокислении окиси углерода $\Delta S < 0$ и поэтому с увеличением температуры η источника тока (1) уменьшается. Это видно из табл. 1, где для сравнения приведены также данные для водородно-кислородного источника тока (см.¹, стр. 32).

ТАБЛИЦА 1

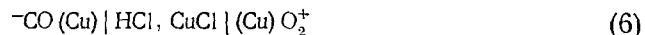
Реакция	Z	$T^{\circ}\text{K}$	300		600		900		1200		$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \cdot 10^3$
			E	η	E	η	E	η	E	η	
$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$	4	1,33	0,91	1,2	0,81	1,06	0,72	0,92	0,63	0,445	
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	4	1,18	0,94	1,1	0,88	1,03	0,80	0,95	0,73	0,255	

Таким образом, использование CO-электрода в источнике тока при низкой температуре (не выше 100°) при условии разработки активных электродов более перспективно, чем при высоких температурах, как это

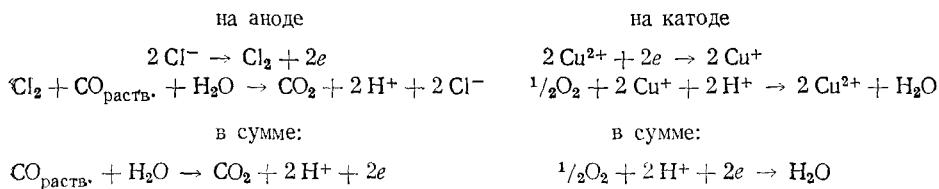
предложили в свое время Давтян² и Даниэль-Бек с сотр.³, а сравнительно недавно — Чэмберс⁴.

В направлении низкотемпературного электроокисления CO в последнее время сделаны успехи благодаря работам Э. Юсти и Г. Грюнберга с сотр., а также других электрохимиков, в том числе и советских.

Одной из первых попыток реализации CO-электрода был элемент Борхерса (1894 г.) (см.⁵, стр. 39), который представлял собой следующую систему:

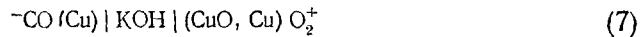


На электродах, как предполагал Борхерс, происходили следующие реакции:



Однако незначительная э. д. с., наблюдавшаяся в этом элементе, не могла быть обусловлена, по мнению некоторых исследователей, приведенными реакциями. П. Монд (см.⁵, стр. 39) предположил, что полученная в элементе Борхерса э. д. с. обусловлена используемыми электродами. Это предположение он обосновал тем, что замена в элементе Борхерса медных электродов угольными снижает э. д. с. почти до нуля. Даные о напряжении элемента Борхерса при отборе тока во внешнюю цепь отсутствуют.

Более удачным был элемент Гофмана^{6, 7}, представляющий собой следующую систему:



В элементе Гофмана на медном CO-электроде устанавливался потенциал, близкий к обратному водородному, причем Гофман отмечал, что такой электрод дает больший ток при той же поляризации, если материал электрода частично находится в атмосфере окиси углерода (идея, нашедшая техническое решение в пористых электродах). Э. д. с. этого элемента составляла 1,04 в и она увеличивалась до 1,17 в, если в качестве материала положительного электрода применяли платину. Помимо достаточно большой э. д. с. к достоинствам этого элемента при использованных электродных материалах следует отнести применение щелочного электролита, в котором по сравнению с электролитом элемента Борхерса (6) медь значительно устойчивее, а скорость электровосстановления кислорода гораздо выше. Однако недостатком элемента (7) является использование электролита, реагирующего с продуктом реакции.

3. Кинетика и механизм прямого электрохимического окисления окиси углерода

Прямое низкотемпературное электроокисление CO исследовалось на металлах Iб и VIII группы таблицы Менделеева, а также на вольфраме, рении и молибдене. Электроды были как гладкими, так и пористыми с катализаторами Ренея из этих металлов.

а. Кислые растворы

Полученные к настоящему времени экспериментальные данные о стационарных потенциалах СО-электрода на различных металлах и о его поведении в условиях анодной поляризации приведены в табл. 2 (парциальное давление СО везде равно 1 атм).

ТАБЛИЦА 2

Материал электрода	Состав раствора	Температура, °C	Стационарный потенциал разомкнутой цепи, мв		Плотность тока, ма/см ²	Поляризация, мв	Ссылки на литературу
			по норм. водородно-му электроду	по водородному электроду в том же растворе			
Pt	0,1N H ₂ SO ₄	25	—	+160	0,1	700	8
Pd	1,0N H ₂ SO ₄	80	—	+85	—	—	9
Pt-платиниров.	1N H ₂ SO ₄	10—15	—	+170	—	—	10
Pt	То же	30	—	00	—	—	10
Pt-ДСК*	3N H ₂ SO ₄	100	—	00	50	100	11
То же	То же	100	—	00	200	300	11
Pt	2N H ₂ SO ₄	25	+360	—	—	—	12
Pt	1N HClO ₄	25	—	—	4	800	18

* Двускелетный электрод с катализатором из платины Ренея и опорным скелетом из золотого порошка (давление СО 1,5 атм).

Почти все эти немногочисленные данные, относящиеся к сернокислым растворам, говорят о значительных трудностях реализации СО-электрода в кислых растворах. Об этом свидетельствует, во-первых, тот факт, что при температурах от 10 до 80° на Pt- и Pd-электродах и платинированных Pt-электродах стационарный потенциал не только не приближается к потенциальному обратимого СО-электрода, но даже не достигает потенциала обратимого водородного электрода в том же растворе (табл. 2). Исключение составляют лишь данные, полученные недавно группой немецких электрохимиков на Pt-ДСК-электродах¹¹. Во-вторых, об этом свидетельствуют поляризационные характеристики СО-электрода на этих металлах. На гладком платиновом электроде значительная скорость электроокисления СО ($\sim 0,1$ ма/см²) достигается лишь при по-

тенциале $+850 \div +900$ мв⁸ и она достигает максимума (~ 1 мА/см²) при потенциале $+1000 \div +1100$ мв. При этом ток зависит как от потенциала электрода (состояния поверхности), так и от диффузионного потока CO. При дальнейшем увеличении потенциала ток падает почти до нуля вследствие пассивации электрода кислородом.

Для реализации высокоактивного СО-электрода при низких температурах представляют большой интерес полученные недавно данные по электроокислению CO в 3 N H_2SO_4 ¹¹. Авторы этой работы использовали ДСК-электроды толщиной ~1 мм с катализатором из платины Ренея. Измеренный при 100° стационарный потенциал СО-электрода составлял 00 мв (табл. 2), то есть был положительнее обратимого потенциала СО-электрода только на 132 мв, в то время как в работе¹ в 5 N KOH (85°) при использовании в качестве катализатора молибдена Ренея стационарный потенциал был положительнее потенциала обратимого СО-электрода на 370 мв.

На рис. 2 приведены стационарные поляризационные характеристики электроокисления окиси углерода и водорода на Pt-ДСК-электроде¹¹. Как видно, скорость электроокисления CO на этом электроде вполне сравнима со скоростью электроокисления водорода в этих условиях при не намного большей поляризации. Поляризационная характеристика этого Pt-ДСК-электрода при электроокислении CO намного лучше, чем при электроокислении таких углеводородов как метан, этан и этилен.

Таким образом, в настоящее время кинетические параметры СО-электрода в кислых растворах являются удовлетворительными.

Механизм процесса обсуждали многие исследователи. Установлено, что на платине и палладии адсорбированная CO существует в двух формах (см. ¹³, стр. 30; ¹⁴) мостиковой (8а) и менее прочной линейной (8б)



Адсорбция CO происходит, если в *d*-оболочке металла имеются незаполненные уровни¹⁵ и чем больше *d*-вакансий, тем прочнее связь. Палладий имеет 0,55 *d*-вакансий на один атом¹⁶ и может образовывать достаточно прочные соединения химического характера с CO. Прочность этих соединений зависит от pH⁹: в щелочных растворах они менее прочны и расположены на поверхности электрода, в кислых растворах эти соединения проникают также и в кристаллическую решетку металла, и такие соединения разрушаются лишь при повышенных температурах.

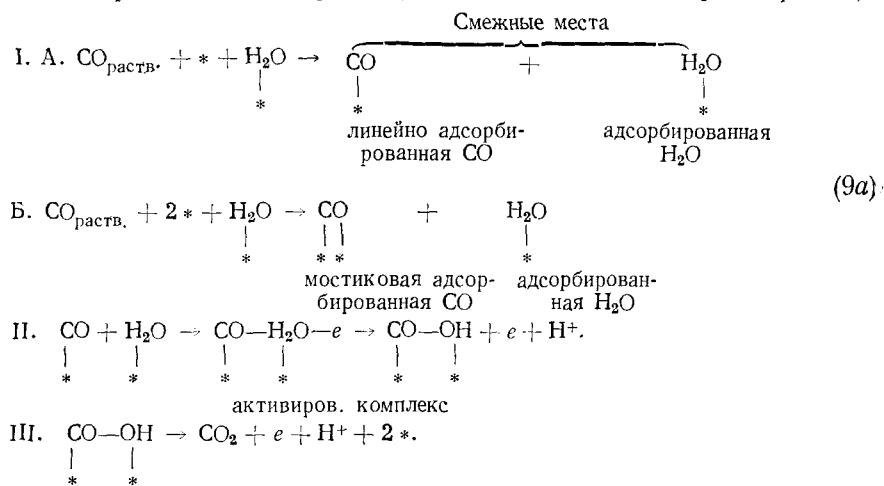
В соответствии с этим на платине в 1 N H_2SO_4 ¹⁰ при введении CO при потенциале +500 мв по водородному электроду в том же растворе (так называемая двойнослоистая область) при 50—70° потенциал в течение 30—60 мин. смещается до значения +50÷+70 мв. Затем он начинает медленно смещаться в положительную сторону. Это связано с тем, что при 10—15° протекает физическая адсорбция CO при 20—30° происходит конверсия CO до CO_2 и H_2 по уравнению:



При 50—70° наряду с конверсией CO протекает прочная хемосорбция ее (мостиковая связь), и образующийся вначале водород вытесняется с поверхности электрода. Таким образом, при 50—70° кривая потенциал — время имеет минимум, объясняемый началом конверсии CO. Это подтверждают также результаты анализа газовой фазы при насыщении электрода окисью углерода. Максимальное содержание CO_2 и H_2 обнаружено именно при 20—30°¹⁰. Аналогичные зависимости наблюдаются и при адсорбции CO на палладии^{9, 17}.

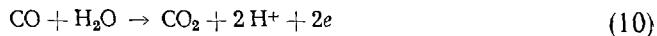
На основании хода кривых потенциал — время¹⁰ можно сделать вывод, что в отличие от 1 N H_2SO_4 в 1 N $HClO_4$ на платинированной платиновой конверсия СО не происходит, так как после установления стационарного потенциала он в дальнейшем в интервале температур 10—50° не меняется. В этом случае образуются поверхностные соединения со слабой и прочной связью.

Механизм самого акта электроокисления CO в 1 N HClO₄ на платиновом электроде исследовал Гильман¹⁸ в перемешиваемом насыщенном CO растворе при наложении треугольного импульса напряжения со скоростью 0,04 в/сек между потенциалами +400 и +1800 мв (по водородному электроду в том же растворе). До потенциала +700 мв ток очень мал. Он достигает максимума, примерно 4 ма/см², при потенциале +800 мв. Далее ток резко падает и начинает снова увеличиваться лишь при +1550 мв за счет выделения кислорода. При изменении потенциала в обратном направлении кривая имеет другой вид. Гильман предлагает следующий трехстадийный механизм электроокисления CO на платиновом электроде в кислом растворе (* — активный центр адсорбции):



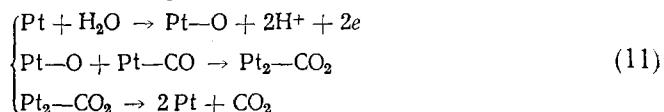
Стадии I (А и Б) по Гильману, очень быстро протекают при любом покрытии поверхности, не превышающем равновесной величины, причем эти стадии контролируются скоростью диффузии СО. Стадия II, протекающая через активированный комплекс, определяет скорость электрокисления СО, которое происходит за счет непрочно адсорбированной окиси углерода. Стадия III протекает быстро.

Реакция электроокисления CO:



в 2N H₂SO₄ на полированной платине¹² рассматривается как химическое окисление CO кислородом, который выделяется на электроде и хемосорбируется в виде кислородных атомов. Атомы кислорода быстро реаги-

рут с хемосорбированной CO до CO₂, которая десорбируется с электродом. В результате платина освобождается для адсорбции новых молекул CO и механизм процесса можно представить следующим образом:



Здесь же ¹² было обнаружено, что электродный потенциал меняется сравнительно мало при уменьшении покрытия CO до нуля, что видно из следующих данных:

	Парциальное давление CO, атм		
	1,0	0,1	0,0037
Потенциал начала окисления CO, мв (по нормальному водородному электроду)	1,25±0,13	1,18±0,11	1,03
			1,00±0,11

Эти данные подтверждают, что непосредственное электроокисление CO не имеет места, так как потенциал должен был бы изменяться более резко при уменьшении покрытия CO. В обеих работах ^{12, 18} сделано заключение, что молекула CO не принимает участия в обмене электронами с электродом. Различие состоит в следующем: Гильман ¹⁸ предполагает, что окисление CO протекает через активированный комплекс с водой, а Варнер и Шульдинер ¹² считают, что оно протекает через разряд и адсорбцию кислорода, адсорбцию CO и химическую реакцию между адсорбированной CO и атомами кислорода по уравнениям (11) с последующей десорбцией CO₂.

Сделать обоснованный выбор между этими двумя механизмами в настоящее время трудно. По-видимому, механизм должен зависеть от природы металла, его способности адсорбировать CO и H₂O. Имеет значение также и неоднородность поверхности металла, при которой возможно протекание процесса по различному механизму на разных ее участках.

На ДСК-электродах факт установления водородного потенциала ¹¹ привел авторов к мнению, что CO реагирует с водой с образованием CO₂ и H₂. Однако в этих условиях возможен и прямой обмен электронами между CO и электродным металлом, так как катализаторы Ренея сильно снижают энергию активации реакции. Поэтому может оказаться не нужным ее протекание через активированный комплекс для снижения энергии активации, а также протекание ее через реакцию с поверхностными окислами электродного металла или сдвиг электродного потенциала в положительную сторону до +1 в и выше (по водородному электроду в том же растворе). Получение на ДСК-электродах потенциалов отрицательнее потенциала обратимого водородного электрода было бы подтверждением такой возможности.

Важной особенностью платиновых и золотых электродов является то, что в кислых растворах (1-N HClO₄) при потенциалах в области +1,25 в (по водородному электроду в том же растворе) в процессе окисления CO при постоянном потенциале происходит отравление поверхности электрода ¹⁹. Отравление вызывают продукты конкурирующей электродной реакции окисления CO до (CO)⁺. Катион (CO⁺) медленно удаляется электрохимическим окислением и последующей медленной десорбицией.

Способность исходного вещества давать продукт, не отравляющий электрод скорее, чем отравляющий, характеризуется константой селек-

тивности S , которая, как и константа скорости k_s электрохимического удаления яда (CO^+), зависит от материала электрода. По этим параметрам платина является лучшим электродным металлом, чем золото. На платине $S=0,9742$, $k_s=6,61 \cdot 10^{-2}$ сек.⁻¹, а на золоте $S=0,9148$ и $k_s=2,3 \cdot 10^{-4}$ ¹⁹.

б. Щелочные растворы

Полученные к настоящему времени экспериментальные данные о стационарных потенциалах СО-электрода на различных металлах и о его поведении в условиях анодной поляризации приведены в табл. 3 (парциальное давление СО везде равно 1 атм).

ТАБЛИЦА 3

Материал электрода	Состав раствора	Температура, °C	Стационарный потенциал разомкнутой цепи, мВ			Плотность тока, ма/см ² видимой поверхности	Поляризация, ма	Ссылки на литературу
			по нас. калом. эл-ду	по норм. водор. эл-ду	по водород. эл-ду в том же растворе			
Ni-ДСК*	5N KOH	83	-1130	—	—	30	75	
Cu-ДСК*	То же	90	-1170	—	—	50	200	
W-ДСК*	»	83	-1210	—	—	5	200	
Mo-ДСК*	»	83	-1200	—	—	30	130	
Cu	»	25	—	—	-100	0,01	500	20
Pd	»	25	—	—	-150	0,15	300	20
Pd	»	25	—	—	-150	0,40 (предельный ток без перемешивания)	550	20
Pd	40% K ₂ CO ₃ (pH)	27	—	-570	—	—	—	13
Pt	То же	27	—	-545	—	—	—	13
Rh	»	27	—	-540	—	—	—	13
Os	»	27	—	-520	—	—	—	13
Ir	»	27	—	-510	—	—	—	13
Ru	»	27	—	-475	—	—	—	13
Re	»	27	—	-469	—	—	—	13
W	»	27	—	-462	—	—	—	13
Cu	»	27	—	-190	—	—	—	13
Au	»	27	—	-150	—	—	—	13
Ni ₃ S ₂	6 N KOH	25	—	—	-60	380	380	21
Ni ₃ S ₂	То же	75	—	—	-180	—	—	21

* Двускелетный катализированный электрод с катализатором из указанного металла Ренея (см. 1, стр. 246).

Как показывают данные табл. 3, в щелочных растворах легче осуществить СО-электрод с удовлетворительной поляризационной характеристикой. Как и в кислых растворах, наилучшие результаты здесь достигнуты на ДСК-электродах.

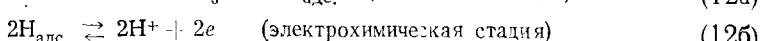
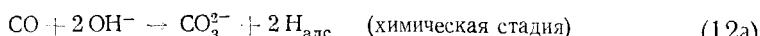
На гладком медном электроде в 5 N KOH наблюдается прямолинейная зависимость тока окисления CO от потенциала при изменении последнего от -100 мв (по водородному электроду в том же растворе) до $+400$ мв²⁰. Далее начинается анодное растворение меди и ток резко увеличивается. Незначительность адсорбции водорода медным электродом приводит к практическому отсутствию на поляризационной кривой этого электрода участка, на котором происходит окисление водорода. К тому же медь обладает существенно высоким перенапряжением водорода (ряд 16) и вероятность его выделения даже при потенциале -100 мв невелика. Однако при потенциале $+400$ мв плотность тока достигает не более 10 мкА/см^2 , что очень мало для столь значительной поляризации. Данные о зависимости потенциала и тока от диффузионного потока на медном электроде отсутствуют.

Гораздо выше скорость электроокисления CO на гладком палладиевом электроде в 5 N KOH²⁰. До потенциала $+100 \div +120$ мв (по водородному электроду в том же растворе) происходит окисление H_2 , затем до потенциала $+380 \div +400$ мв идет окисление CO. После этого потенциала процесс достигает области предельного тока, равного примерно 150 мкА/см^2 . На палладиевом электроде ток резко зависит от диффузионного потока.

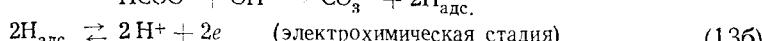
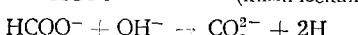
Из ДСК-электродов с различными катализаторами Ренея наилучшим является электрод с катализатором из молибдена, дающий при поляризации 130 мв ток 30 мА/см^2 при 83° , что сравнимо с поляризационной характеристикой водородного Ni-ДСК-электрода (см.¹, стр. 246, 277).

На новом электроде — катализаторе из сульфида никеля (Ni_3S_2) в 6 N KOH устанавливаются стационарные потенциалы -180 мв при 75° и -60 мв при 25° ²¹, что является наиболее отрицательной величиной, полученной для щелочных растворов (см. табл. 3). Однако это значение также еще далеко от термодинамического электродного потенциала системы $\text{CO}/\text{CO}_3^{2-}$. В этом же растворе при потенциале $+200$ мв и парциальном давлении CO 1 атм при 75° ток достигает 80 мА/см^2 видимой поверхности. В 1 M $\text{K}_2\text{CO}_3 + 1 \text{ M KHSO}_3$ при 75° и потенциале $+180$ мв ток достигает $0,1 \text{ мА/см}^2$ ²¹. Весьма интересно, что на электроде из сульфида никеля окисление CO протекает избирательно и присутствующие в растворе H_2 , NH_3 , метанол, формиатные ионы не подвергаются окислению. Поэтому, учитывая, что при постоянном потенциале в этих условиях ток электроокисления CO пропорционален ее концентрации, такой электрод может служить индикаторным при электрохимическом определении CO.

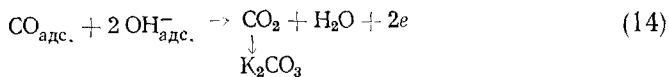
Предложены два механизма электроокисления CO в щелочных растворах. Один из них предложил Гофман, исследовавший элемент (7) и Грюнеберг (см.¹, стр. 243), исследовавший процесс на Си-ДСК и Ni-ДСК-электродах в щелочных растворах. По мнению этих исследователей, электродный процесс протекает через предварительную чисто химическую стадию с последующим электроокислением образующегося водорода:



Грюнеберг нашел, что на Ni-DCK-электродах могут иметь место также следующие реакции:



Эти выводы Гофман и Грюнеберг основывали на экспериментальном факте установления обратимого водородного потенциала с точностью ± 20 мв на электродах из никеля Ренея и меди Ренея при пропускании CO. Однако предположения Гофмана и Грюнеберга не могут быть признаны убедительными, так как в настоящее время на медном электроде получены потенциалы существенно отрицательнее потенциала обратимого водородного электрода в том же растворе (см. табл. 3). Предположения Грюнеберга относительно протекания реакций (13а) и (13б) также нельзя признать окончательными, ибо, во-первых, водородный потенциал на Ni-ДСК-электродах устанавливается с невысокой воспроизведимостью и, во-вторых, на этом электроде незначительно перенапряжение водорода. Поэтому незначительный сдвиг потенциала в отрицательную сторону от потенциала обратимого водородного электрода вызывает выделение водорода, препятствующее этому сдвигу. Поэтому более вероятен другой механизм электроокисления CO, который предложили Юсти с сотр. (см.¹, стр. 244), а также Миллер и Веселовский⁸, объясняющий факт установления на некоторых металлах потенциала отрицательнее потенциала обратимого водородного электрода (чего нельзя объяснить, используя механизм Гофмана — Грюнеберга):

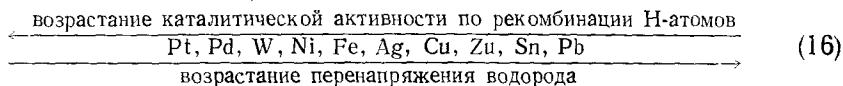


При достижении потенциала обратимого водородного электрода совместно с окислением CO становится возможным восстановление H^+ -ионов, скорость которого определяется потенциалом электрода и перенапряжением водорода на материале электрода. Выделяющийся водород потребляет некоторое количество электронов, что вызывает увеличение скорости электроокисления CO без отдачи электронов во внешнюю цепь. Это снижает коэффициент использования CO в случае применения CO-электрода в источниках тока. Таким образом, при потенциалах отрицательнее потенциала водородного электрода в том же растворе на электроде протекают одновременно две реакции (14) и (15):



Реакция (15) является побочной. Выделившийся в результате этой реакции водород, адсорбируясь на электроде, уменьшает его способность адсорбировать CO и, возможно, занимает активные центры на поверхности электрода.

Приблизиться к потенциальному CO-электрода можно лишь на электродах с существенным перенапряжением водорода. При этом необходимо иметь в виду следующий ряд металлов по величине перенапряжения водорода на них (см.²², стр. 154):



Поэтому на палладии, имеющем большее перенапряжение водорода, чем платина (см.²², стр. 352), был получен потенциал CO-электрода значительно отрицательнее потенциала обратимого водородного электрода (см. табл. 3). Однако этого достичь нелегко и не все исследователи на палладии получили такой потенциал⁹.

На платине потенциал отрицательнее потенциала обратимого водородного электрода не был получен¹³. Напротив, на меди согласно ряду (16) и золоте²⁴, имеющих существенное перенапряжение водорода, ста-

ционарный потенциал СО-электрода ближе к обратимому потенциальну окись-углеродного электрода (табл. 3).

Анализ литературных данных показывает, что, как и в кислых растворах, для высокой электрохимической активности в отношении СО в щелочных растворах необходимо, чтобы металл электрода имел незаполненные места на *d*-оболочках. Известно, что электродный потенциал СО-электрода (и свободная энергия, которой он пропорционален) примерно пропорционален теплоте хемосорбции. Поэтому более сильная связь СО с хемосорбирующими металлом (большая теплота хемосорбции) увеличивает необратимые потери свободной энергии и уменьшает стационарный электродный потенциал.

Как видно, потенциал, наиболее близкий к потенциальну водородного электрода в том же растворе, устанавливается на палладии (табл. 3 со ссылкой на¹³), причем в более щелочных растворах устанавливается еще более отрицательный потенциал до —150 мв (табл. 3 со ссылкой на²⁰).

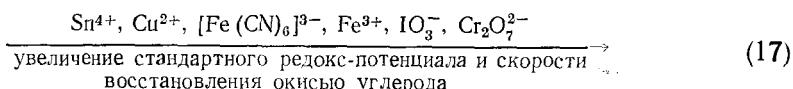
4. Электроокисление окиси углерода с использованием электронных передатчиков (ионов переменной валентности) и в присутствии гомогенных катализаторов

При электроокислении СО продуктом реакции является СО₂, вызывающая в щелочных растворах карбонизацию электролита, уменьшение активности щелочи и ухудшение работы СО-электрода. Поэтому использование кислых растворов, где отсутствует это затруднение, казалось бы более перспективно. Однако материалы для ДСК-электролов, используемых в этих растворах, очень дорого стоят¹¹. Выходом из такого положения может быть исследуемое в последние время электроокисление СО в кислых растворах с помощью ионов переменной валентности или, как их часто называют, электронных передатчиков. Помимо резкого увеличения скорости реакции на гладких электродах положительной стороной этого направления исследований является возможность обойтись без использования такой сложной системы, как пористые электроды.

При выборе электронных передатчиков руководствуются тем, что потенциал их окислительно-восстановительного перехода должен быть положительнее потенциала обратимого водородного электрода в данном растворе, а редокс-система должна легко регенерироваться окисью углерода.

Исследовано влияние комплексных солей Рd²⁺, Rh³⁺, Pt⁴⁺²⁵, а также Ru⁴⁺, Os⁴⁺, Ir⁴⁺²⁶ на кинетику восстановления ионов Cr₂O₇²⁻, IO₃⁻, Fe³⁺, [Fe(CN)₆]³⁻, Cu²⁺, Sn⁴⁺ окисью углерода в жидкой фазе. Скорость восстановления в присутствии указанных гомогенных катализаторов оказалась симбатной величинам стандартных окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих редокс-систем. Величины этих потенциалов *E*₀ при 25° приведены в табл. 4 (см. 27, стр. 61).

Таким образом, исследованные восстанавливаемые ионы располагаются в ряд:



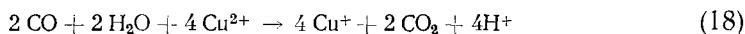
По активности гомогенные катализаторы располагаются в ряд: Pd²⁺>Rh³⁺>Pt⁴⁺, и наиболее активными катализаторами являются ацидокомплексы аниона [PdBr₄]²⁻. Скорость восстановления окисью углерода пропорциональна количеству катализатора в области малых концентраций его и стремится к пределу при больших концентрациях²⁵.

ТАБЛИЦА 4

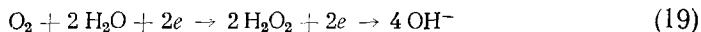
Редокс-система	Электродная реакция	$E_0, \text{мв}$ по нормальному водородному электроду
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e$	+ 1330
I_2/IO_3^-	$\frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e$	+ 1195
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$	+ 771
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e$	+ 360
$\text{Cu}^+/[\text{Cu}^{2+}]$	$\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + e$	+ 458
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$	$\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2e$	+ 150

Избыток ионов Cl^- тормозит реакцию восстановления, а избыток ионов Br^- ускоряет ее. В соответствии с законами химической кинетики экспериментально изученная скорость восстановления редокс-системы была прямо пропорциональна парциальному давлению CO .

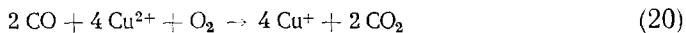
Окись углерода хорошо адсорбируется на меди и палладии. Однако растворение меди в кислых растворах исключает ее использование как электродного металла. В настоящее время проводятся первые исследования по электроокислению CO на платине и палладии с использованием редокс-системы $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$. Механизм анодного процесса с использованием системы $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ описывается следующей реакцией:



При работе такого электрода в источнике тока в паре с кислородным электродом на катоде суммарно протекает следующая реакция:



Суммарный процесс в окисно-углеродно-кислородном источнике тока следующий:



Количество израсходованной и образовавшейся воды в реакции (20) одинаково. Таким образом, вода служит переносчиком кислорода от катода к аноду. Роль редокс-системы сводится к передаче электронов от молекулы CO к аноду. При этом редокс-система регенерируется окислением на аноде. Продукт реакции CO_2 по мере накопления удаляется из раствора.

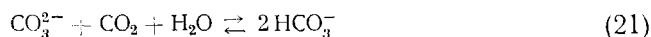
Однако получаемые при использовании системы $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ плотности тока составляют единицы ma/cm^2 . Такие невысокие плотности тока объясняются, по-видимому, тем, что хотя эта редокс-система и имеет достаточно отрицательную величину E_0 (табл. 4), согласно ряду (17) скорость восстановления иона Cu^{2+} окисью углерода невелика. Кроме того, потенциал электрода при этой плотности тока сильно сдвинут в положительную сторону, что делает такую редокс-систему малоперспективной для использования в источниках тока на данном этапе развития. Необходимо также исследовать влияние на кислородный электрод вводимых в электролит добавок Cu^+ и Cu^{2+} .

5. Проблема электролита при электроокислении окиси углерода

До сравнительно недавнего времени при выборе электролита для электроокисления CO существовал замкнутый круг, выход из которого в настоящее время можно считать найденным.

Дело в том, что на гладких электродах (а пористые электроды стали применять сравнительно недавно) скорость электроокисления CO в кислых растворах ничтожно мала. В щелочных растворах, где выше не только скорость электроокисления CO, но и скорость электровосстановления кислорода, происходила карбонизация электролита образующейся CO₂, уменьшение активности щелочи и ухудшение работы CO-электрода.

Частичный выход из такого положения со щелочными электролитами предложили Матусевич и Багоцкий²⁸. Они исследовали влияние пропускаемой через слабощелочной электролит CO₂ на pH раствора. В таком растворе карбонат и бикарбонат находятся в равновесии:



и наличие OH⁻-ионов обеспечивается гидролизом бикарбоната. Щелочность такого раствора увеличивается со сдвигом равновесия реакции (21) влево при повышении температуры. Найдено, что при температуре 98° такой электролит, состоящий из K₂CO₃+KHCO₃+H₂O, при общей концентрации от 3 до 5 г-экв/л и при постоянном пропускании CO₂ практически не меняет pH. Однако это исследование относится к слабощелочным растворам (pH не больше 10), которые используются сравнительно редко.

Имеется указание на то, что Юсти и Винзель²⁹ разработали способ предотвращения карбонизации щелочи методом электродиализа, что более перспективно. В случае работы CO-электрода в источнике тока на электродиализ расходуется не более 10% электроэнергии, вырабатываемой источником тока.

Разработан также Pd-ДСК-электрод, работающий и в щелочных, и в кислых растворах²⁹. Кроме того, имеется Pt-ДСК-электрод¹¹, имеющий характеристики в кислых растворах не хуже, чем ДСК-электроды в щелочных растворах (табл. 2). Однако в обоих этих электродах для кислых растворов используются драгоценные металлы, в то время как в ДСК-электродах для щелочных растворов используются такие сравнительно недорогие металлы как Ni, Cu, W, Mo.

В настоящее время, когда проблема предотвращения карбонизации щелочных растворов близка к разрешению, более оправдано применение щелочных растворов с соответствующими ДСК-электродами. Однако в дальнейшем развитие ДСК-электролов приведет, по-видимому, к созданию недорогих эффективных пористых электролов и для кислых растворов.

Таким образом, разработка пористых электролов, давшая существенные результаты в отношении интенсификации процесса на электроде, а также наметившиеся пути решения проблемы электролита, приближают возможность осуществления реакции электроокисления CO с приемлемыми для практики плотностями тока.

6. Использование окись-углеродного электрода

С самого начала исследования CO-электрода велись с целью его использования в источниках тока. Такими были элементы, предложенные Борхерсом⁵, Гофманом^{6, 7}, Давтяном², Даниэль-Беком с сотр.³, Чэмберсом⁴. Это связано с тем, что окись углерода является недорогим топливом, входящим в газовые отходы многих производств. Она может быть получена также при подземной газификации угля.

Особенно возрос интерес к CO-электролам в связи с проблемой топливных элементов. Полученные в последнее время удовлетворительные характеристики при электроокислении CO на ДСК-электродах в щелочных растворах (табл. 3) свидетельствуют о том, что при определенных

условиях СО-электрод становится перспективным в качестве отрицательного электрода в топливных элементах со слабощелочным электролитом.

Исследования СО-электрода для использования в источниках тока создали базу для разработки электрохимических методов анализа СО. Однако на пути их реализации имеется ряд трудностей.

Следует учесть, что при достижении потенциала водородного электрода в данном растворе становится возможным выделение водорода. Скорость этого процесса определяется потенциалом электрода и перенапряжением водорода на материале электрода. На выделение водорода расходуется некоторое количество электронов, что вызывает увеличение скорости электроокисления СО без отдачи электронов во внешнюю цепь. Это может нарушить зависимость тока или потенциала от концентрации СО. Если потенциал электрода сдвигается в сторону значений положительнее потенциала водородного электрода в данном растворе, накопившийся адсорбированный водород даст дополнительный анодный ток, что также нарушит пропорциональность между током и концентрацией СО. Поэтому для целей анализа окиси углерода особенно необходимо создать электрод, на котором протекал бы только процесс электроокисления СО. Этого можно достичь двумя путями: поддержанием потенциала электрода в области значений положительнее потенциала водородного электрода в данном растворе или использованием в качестве электродного материала металла с большим водородным перенапряжением.

По первому пути пошел Овинден³⁰, разработавший амперометрический метод анализа СО на палладиевом электроде. Кроме того, палладий, согласно ряду (16), имеет более высокое водородное перенапряжение, чем платина. Исследование вели на стальном вибрирующем микроЭлектроде, покрытом Pd, Pt, Rh и Ir при концентрациях СО в анализируемой фазе (воздухе) от 0 до 100%. Наибольшая чувствительность (ток) и наилучшая линейность зависимости тока от концентрации СО получены на Pd, который из всех изученных в³⁰ металлов лучше всех катализирует реакцию между окисью углерода и кислородом, что согласуется с данными работ^{13, 20, 29}. Предельный диффузионный ток на Pd достигался при потенциале +1,4 ÷ +1,5 в по водородному электроду в том же растворе. Электролитом служили буферы из 0,1 M фосфата натрия (pH 7) и 0,1 M бората натрия (pH 10), причем коэффициенты диффузии СО в этих растворах были найдены равными соответственно $2 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$. В воде коэффициент диффузии СО равен $(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ ³¹. В боратном буфере³⁰ предельный диффузионный ток был примерно в два раза больше, чем в фосфатном, что следует из различия коэффициентов диффузии СО в этих растворах. В области предельного диффузионного тока в смеси $\text{CO} + \text{O}_2$ зависимость тока от концентрации СО практически линейна при концентрации окиси углерода от 0 до 100% и не зависит от поляризации электрода. Это указывает на то, что в данном случае предельный ток является полностью диффузионным, и это очень важно для аналитических целей.

По второму пути пошли авторы работы³², разработавшие полярографический метод определения СО на золотом электроде, имеющем высокое перенапряжение водорода (см.²³, стр. 352). Использовались сферический и пластинчатый электроды в растворе, имеющем состав 0,01 N KOH + 0,1 N K₂SO₄. При снятии полярограммы при потенциале примерно — 500 мв (по насыщенному каломельному электроду) был обнаружен четкий пик тока, контролируемый диффузией окиси углерода. Этот пиковый ток подчиняется уравнению:

$$i_p = 3,01 \cdot 10^5 n [n_a (1 - \alpha)]^{1/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot c \cdot v^{1/2} \quad (22)$$

где: n — число электронов, принимающих участие в электродной реакции, n_α — число электронов, принимающих участие в стадии электродной реакции, которая определяет скорость реакции; A — поверхность электрода, см^2 ; v — скорость наложения потенциала, в/сек ; c — концентрация СО, моль/см^3 ; α — коэффициент переноса электродного процесса.

Пик тока был прямо пропорционален концентрации СО от 0 до 100% в смеси CO+N₂, причем эта зависимость была линейной во всей исследованной области концентраций. Ошибка метода составляет не более $\pm 2\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Юсти др., Высокоактивный водородный диффузионный электрод, ИЛ, М., 1962.
2. О. К. Давтян. Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую, изд. АН СССР, М., 1947.
3. В. С. Даниэль-Бек, М. З. Миниц, В. В. Сысоева, М. В. Тихонова, в сб. Труды четвертого совещания по электрохимии, изд. АН СССР, 1959.
4. Чамберс, Тантрем, В сб. Топливные элементы, ИЛ, М., 1963, стр. 135.
5. О. К. Давтян, Докт. диссерт. Моск. энергет. ин-т, Москва — Ереван, 1943 г.
6. К. А. Нофманн, Вег. 51, S, 1526 (1918); 53, S, 914 (1921).
7. К. А. Нофманн, D. Würtzmann, Там же, 52, S, 1185 (1919).
8. Н. Б. Миллер, О. Г. Тюрикова, В. И. Веселовский, Сб. Новости электрохимии органических соединений, «Наука» М., 1968, стр. 17.
9. А. Б. Фасман, З. Н. Новикова, Д. В. Соколовский, ЖФХ, 40, 556 (1966).
10. Г. Л. Падюкова, А. Б. Фасман, Д. В. Сокольский, Электрохимия, 2, 885 (1966).
11. H. Binder, A. Köhling, H. Krupp, K. Richter, G. Sandsteade, J. Electrochem. Soc., 112, 355 (1965).
12. T. B. Wagner, S. Schuldiner, Там же, 111, 992 (1964).
13. Fuel Cells, ed. by G.I. Young. Reinhold Publ. Corp., N.—Y; Chapman and Hall Ltd., London, 1960.
14. А. Б. Фасман, Г. Л. Падюкова, Д. В. Сокольский, ДАН, 150, 4, 856 (1963).
15. G. M. Schwab, K. Grossner, Ztschr. phys. Chem., 16, 39 (1958).
16. L. Pauling, Proc. Royal Soc. (London), A-196, 433 (1949).
17. H. S. Taylor, R. V. McKinney, J. Am. Chem. Soc., 53, 3604 (1931).
18. S. Gilman, J. Phys. Chem., 68, 70 (1964).
19. P. Stonehart, Electrochim. acta, 12, 1185 (1967).
20. О. Г. Тюрикова, Н. Б. Миллер, В. И. Веселовский, Электрохимия, 5, 55 (1969).
21. R. Jasinski, J. Electrochem. Soc., 116, 452 (1969).
22. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, изд. МГУ, 1952.
23. Л. И. Антропов, Теоретическая электрохимия, «Высшая школа», М., 1965.
24. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, изд. АН СССР, 1947.
25. А. Б. Фасман, В. Д. Марков, Д. В. Сокольский, Ж. прикл. химии, 38, 791 (1965).
26. В. Д. Марков, А. Б. Фасман, ЖФХ, 40, 1564 (1966).
27. К. Феттер, Электрохимическая кинетика, «Химия» М., 1967 г.
28. Л. А. Матусевич, В. С. Багоцкий, Ж. прикл. химии, 39, 1463 (1966).
29. E. W. Yusti, A. W. Winsel, J. Electrochem. Soc., 108, 1073 (1961).
30. P. I. Ovenden, J. Electroanalyt. Chem., 2, 80 (1961).
31. R. A. Munson, Там же 5, 292 (1963).
32. J. L. Roberts, D. T. Sawyer, Там же, 7, 315 (1964).

ВНИИ ВОДГЕО,
Москва