

УДК 541.135.5 541.136.8

В.А. Козырин, В.Н. Флеров

ОСОБЕННОСТИ КАТОДНОГО РЕАГИРОВАНИЯ КИСЛОРОДА
НА УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ В ЩЕЛОЧНО-ЦИНКАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

Кислородный электрод на угольной основе в щелочно-цинкатных электролитах представляет собой многоэлектродную систему, компоненты которой могут реагировать между собой, образуя новую электрохимическую систему, влияя как на компромиссный потенциал, так и на катодный и анодный потенциалы электродов. Рассмотрены возможные механизмы катодного восстановления кислорода на угольных электродах на примере пористых электродов воздушно-цинковых элементов.

Ключевые слова: кислородный электрод, активированный угольный катод, щелочно-цинкатный электролит, воздушно-цинковый элемент.

Реакция восстановления кислорода является наиболее изученной в коррозионных процессах [1]. Большое внимание уделяется кислородным электродам в автономных химических источниках тока из-за неограниченности ресурсов кислорода и его высокого положительного потенциала. Известны солевые и топливные элементы, использующие механизмы воздушной деполяризации [2]. В большинстве аккумуляторных систем процессы, связанные с выделением и восстановлением кислорода, являются побочными [3, 4], влияющим на их емкость и коэффициент использования активных веществ.

Примером практического использования кислородного электрода являлись воздушно-цинковые элементы (ВДЦ) электрохимической системы $(-) \text{Zn} | 7\text{M KOH}, \text{ZnO}_2^{2-} | \text{O}_2 \text{ C} (+)$, ВДС-300, выпускавшиеся с 50-х годов двадцатого века для установок сигнализации и связи на железнодорожном транспорте [2]. Положительные микропористые электроды воздушной деполяризации (ВД) элементов ВДС изготавливались методом холодной прессовки из гидрофобного активного вещества на основе активированного угля марки КАД. Цинковые электроды монолитные; электролит – KOH, 7 М.

В таких электродах, согласно литературным данным [1, 5–7], катодное восстановление кислорода протекает двухстадийно, с промежуточным образованием пероксида водорода (процесс 2, табл. 1). Анодное окисление цинковых электродов сопровождается образованием псевдопересыщенных цинкатных растворов [2, 3].

Электроды с воздушной деполяризацией (ВД) могут служить хорошей моделью для изучения процессов, протекающих на положительных электродах и в других щелочно-цинковых элементах и аккумуляторах.

Таблица 1

Стандартные потенциалы электродных стадий кислородного процесса
в щелочных электролитах

№ п/п	Электродный процесс	Стандартный потенциал E^0 , В	
		по НВЭ	по Zn
1	$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e} \leftrightarrow 4 \text{OH}^-$	+ 0,401	+1,62
2	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e} \leftrightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	- 0,08	+1,14
3	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e} \leftrightarrow 3 \text{OH}^-$	+ 0,88	+2,1
4	$\text{O}_2^- + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{e} \leftrightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	+0,413	+ 1,632
5	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e} \leftrightarrow \text{OH}^- + 2\text{OH}^-$	- 0,240	+0,97

Особенностью кислородного электрода в элементах ВДЦ (так и в других его вариантах) является значительное снижение компромиссной (бестоковой) величины потенциала от термодинамического значения его стандартного потенциала, связанного с реакцией:



На рис. 1 представлены разрядные кривые кислородного электрода (1 и 2), полученные экспериментально, и термодинамические потенциалы соответствующих равновесиям реакций, представленных в табл. 1 [5, 6].

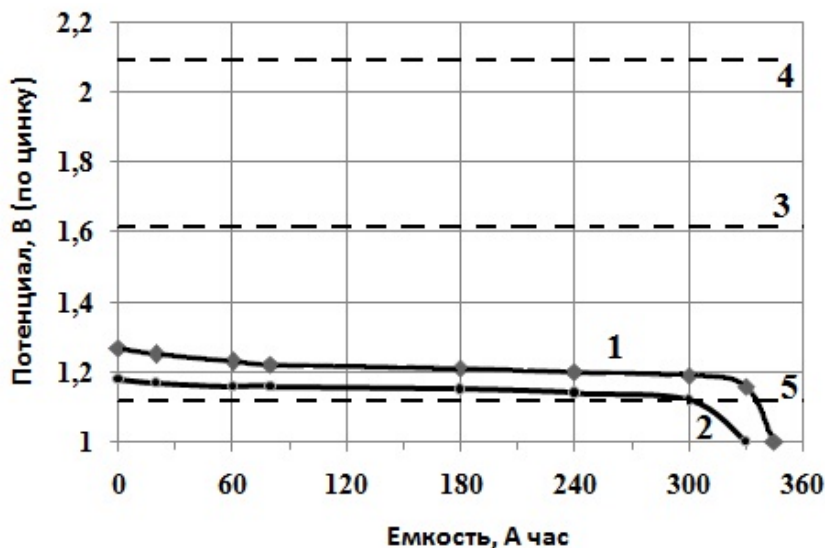


Рис. 1. Разрядные кривые угольных воздушных электродов из элементов ВДЦ-300 при различных температурах и токе разряда:

1 – 0,5 А ($j_{\text{раз.}} = 3 \text{ мА/см}^2$), температура комнатная; 2 – 0,25 А, температура – 30°C;
Пунктир – стандартные потенциалы реакций по данным таблицы; 3 – $\text{O}_2 \leftrightarrow \text{OH}^-$ (реакция 1);
4 – $\text{HO}_2^- \leftrightarrow \text{OH}^-$ (реакция 3); 5 – $\text{O}_2 \leftrightarrow \text{HO}_2^-$ (реакция 2)

Отличие бестокового потенциала кислородного электрода от его расчетной величины отмечалась и ранее [1,2]. Из рис. 1 следует, что разрядный потенциал воздушного электрода близок, но более положителен, чем потенциал электродной стадии 2 (табл. 1):



Это означает, что катодное восстановление кислорода в щелочных растворах должно останавливаться на стадии образования пероксида водорода. Действительно, пероксид HO_2^- , как промежуточный продукт реакции восстановления кислорода в щелочных растворах, фиксировался в работах многих исследователей [1, 7–9].

Однако данная реакция вызывает известные возражения, в частности, отсутствие перехода перекиси водорода в электролит работающих элементов и высокая стабильность катодного потенциала электродов ВД (рис. 1), что не характерно для перекисного процесса из двух последовательных стадий с участием ионов HO_2^- (стадии 2, 3, 5 табл. 1). Это указывает на наличие внутриэлектродных превращений исходного окислителя O_2 в объеме микропористых электродов ВД.

Система кислородного электрода в цинкатном электролите представляет сложную многокомпонентную систему: кислород O_2 – уголь (С) – цинкат ZnO_2^{2-} , составляющие которой могут реагировать между собой, образуя при этом новую электрохимическую систему.

В цинкатных электролитах наблюдается сдвиг компромиссного потенциала кислородного электрода примерно на 0,2 В с 1,62 В до 1,425 В, а разрядного потенциала на ~ 0,4 В в область более отрицательных значений. Разрядный потенциал кислородного электрода более далекий от потенциала электродной стадии 4 (см. рис. 1):



Это может свидетельствовать о смене лимитирующей стадии восстановления кислорода в цинкатных электролитах.

Угольная поверхность исследованных ВД электродов обладает высокими адсорбционными и химико-каталитическими свойствами [7,10], на которой наблюдается совместная адсорбция ионов O_2^{2-} , цинката (ZnO_2^{2-}) и цинка (Zn^{2+}). Энергия связи в ионе O_2^{2-} небольшая ~ 200 кДж/моль и по этой причине в условиях катодной поляризации на угольной поверхности могут наблюдаться процессы, приводящие к стабилизации этого иона, например, за счет образования пероксида цинка ($\Delta H_{\text{обр}} = -350$ кДж/моль) [11]:

Косвенным подтверждением образования пероксида цинка являются данные М.Р. Тарасевича [7,9], согласно которым при электровосстановлении кислорода на диске с кольцом в растворах КОН и с добавками $\sim 10^{-2}$ моль/л ионов Ba^{2+} и Ca^{2+} с увеличением концентрации специфически адсорбированных ионов Ba^{2+} и Ca^{2+} наблюдалось уменьшение количества пероксида водорода, фиксируемого на кольце. По мнению авторов, наличие упомянутых адсорбированных катионов приводит к упрочнению связи хемосорбированного кислорода с поверхностью электрода, что формально отвечает возможности образования на поверхности соединений типа BaO_2 и CaO_2 .

Чтобы оценить область начала образования ZnO_2 , нами были проведены следующие эксперименты. Цинковый электрод циклировали в потенциодинамическом режиме в транспассивной области в интервале потенциалов $E_k - E_a$, где $E_k = 0,380$ В (по цинку) – катодный конец циклирования, а в каждой следующей серии измерений потенциал E_a варьировался.

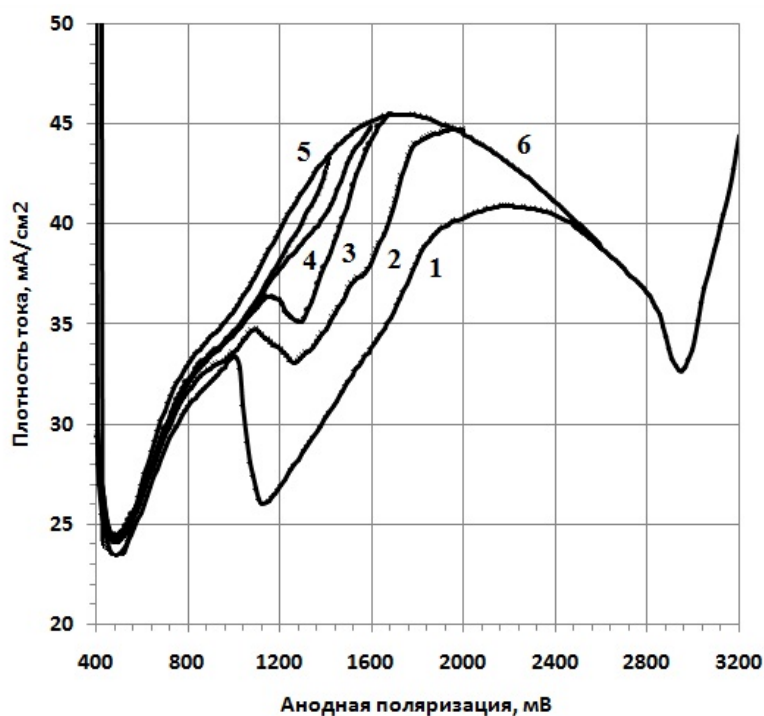


Рис. 2. Циклические анодные поляризационные кривые в транспассивной области цинкового электрода в 7 М КОН, скорость развертки потенциала 4 мВ/с

На рис. 2 показаны области изменения поляризаций, мВ: 1 – 2600 – 380 – 2600; 2 – 2000 – 380 – 2000; 3 – 1800 – 380 – 1800; 4 – 1600 – 380 – 1600; 5 – 1400 – 380 – 1400; 6 – анодная кривая 380 – 3200.

В первой серии E_a был равен +3,2 В; во второй +3,0 В и т.д. со снижением потенциала до $E_a = 1,4$ В, где уже не наблюдалась обсуждаемая далее волна восстановления ZnO_2 .

Из рис. 2 следует, что на катодных зависимостях тока явно видна волна, начинающаяся при $\sim 1,6$ В с максимумом тока восстановления при $\sim 1,2$ В, связанного, по-видимому, с восстановлением пероксида цинка.

При окислении цинка в области анодных потенциалов менее 1,5 В волна восстановления ZnO_2 на потенциодинамических кривых отсутствует и исчезает желтый налет на поверхности электрода, что свидетельствует об отсутствии ZnO_2 .

Следует обратить внимание, на то, что энтальпии образования ΔH° пероксида и оксида цинка практически совпадают: для $ZnO_2 = -350$, а для $ZnO = -350,8$ кДж/моль [10, 11]. Энтропии ZnO и ZnO_2 должны различаться и ZnO_2 , из-за повышенной сложности молекулы, имеет значение энтропии больше, чем у ZnO ($S_{ZnO} = 44$ Дж/моль·К). Для ZnO_2 значений энтропии нами не найдено. В то же время анализ значений энтропий оксидов металлов в разной степени окисления показало, что энтропия высших оксидов отличается от энтропии более низших в 1,1 до 1,4 раза. На этом основании примем два крайних значения энтропии 48 и 62 Дж/моль·К. С учетом этого, используя термодинамические данные и приняв температуру равной 298 К, можно оценить равновесный потенциал образования ZnO_2 , используя в качестве модельных реакций:



Для этих реакций все термодинамические данные за исключением энтропии ZnO_2 имеются в справочниках.

Расчеты показывают, что вклад энтропии ZnO_2 в энергию Гиббса реакции (E) незначителен и при значении энтропии 48 Дж/моль·К равна $\Delta G^\circ = -53,9$ кДж/моль, а при $S = 62$ Дж/моль·К значение ΔG° составляет $-58,64$ кДж/моль. Используя равенство $\Delta G = -zFE$, найдем равновесные потенциалы, которые равны $+0,14$ В (по н.в.э.) или $+1,36$ В по цинку и $+0,15$ В (по н.в.э.) или $+1,37$ В по цинку соответственно. Как видно, значения потенциалов довольно далеки от значений, полученных опытным путем.

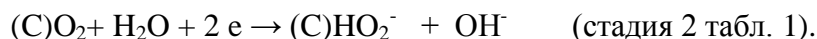
Расчеты, проведенные для реакции



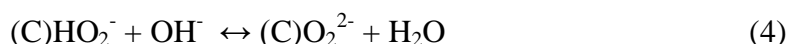
дали значения $\Delta G^\circ = -59$ кДж/моль и $E_{равн} = 0,305$ В (н.в.э.) или 1,53 В по цинку, что практически совпадает со значениями потенциалов начала образования и восстановления ZnO_2 . Из диаграммы Пурбе для цинка [11] следует, что образование ZnO_2 в области наших значений pH возможно при $E \geq 0,35$ В по н.в.э. или 1,57 В по цинку.

Из приведенных данных следует, что для образования ZnO_2 необходимо присутствие на поверхности электрода ионов ZnO_2^{2-} .

Внутриэлектродные химические преобразования кислорода на угольном катоде в цинкатном электролите на первой стадии процесса могут быть условно описаны последовательностью:



Перекись водорода обладает двоякими свойствами – может подвергаться восстановлению и окислению [1, 7, 8]. Поэтому, предполагаемая стадия 2 (табл. 1), будучи обратимой, может в начальный момент разряда описана равенством:



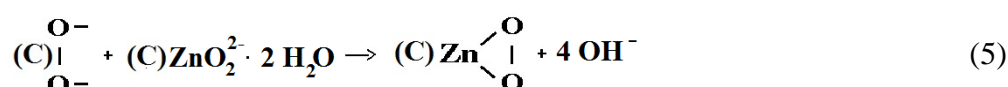
Эта трансформация кислорода, имеющая каталитический характер, будет предпочтительнее, чем обычное разложение перекиси до молекулярного кислорода [1,7, 10] из-за наличия в ней электрохимической стадии. Реакция разложения перекиси протекает внутри электрода в его тонких слоях, прилегающих изнутри к токоотводящей металлической сетке электрода. Это и является причиной снижения компромиссного потенциала электродов ВД на 0,2 В.

При разряде элементов ВД первичное образование ион-молекул кислорода непрерыв-

но происходит за счет внешнего тока с новыми порциями кислорода, поставляемыми в электрод взамен израсходованного.

В щелочном электролите, согласно кинетических исследований Красильщикова [8,12], первичная трансформация O_2 протекает до образования ион-молекулы O_2^{2-} , с относительно небольшой энергией связей (~ 200 кДж/моль) [10]. В цинкатных электролитах на реакционной угольной (катодной) поверхности таких электродов будет проходить соадсорбция молекул кислорода и ионов цинката. В условиях катодной поляризации электродов ВД на угольной поверхности будут наблюдаться каталитические процессы, приводящие к стабилизации цинкатом ион-молекул кислорода [7, 10], с образованием перекиси цинка ($\Delta H_{обр.} = - 350$ кДж/моль) [11]. Рецептуры получения разных модификаций перекисей цинка и их свойства сведены в детальном обзоре [13]. Такие стабилизированные ион-молекулы кислорода имеют структуру аналогичную перекиси водорода.

Проходя через активную массу электрода, ион-молекулы кислорода до участия в электрохимическом процессе будут подвергаться трансформации до перекиси цинка:



Каталитически образованная малорастворимая в цинкатном электролите перекись цинка обладает достаточной катодной активностью, низкой поляризацией из-за хорошей растворимости продуктов разряда



Катодные токи электродов ВД были, однако, относительно невысокими из-за ограниченной скорости доставки извне кислорода (рис. 1).

Часть перекиси водорода может реагировать в катодном процессе по стадии 3 (табл. 1) на предельном токе, несколько повышая разрядный потенциал электродов ВД.

Отсутствие перехода перекиси водорода в электролит может быть связано также с ее трансформацией в обменной реакции диспропорционирования [10] во внутриэлектродных слоях электродов ВД с ионами цинката и образованием перекиси цинка



Формирование в электродах ВД перекиси цинка с присущим ей потенциалом наблюдается только при двух условиях: угольной основы электрода и наличия цинката в электролите. Это меняет электрохимическую систему кислородного электрода ВД: с $(C)O_2 | KOH$ на новую электрохимическую систему $(C)ZnO_2 | KOH, ZnO_2^{2-}$. Перекись цинка, являющаяся потенциалопределяющим веществом электродов ВД, как стабильный продукт неполного восстановления кислорода будет иметь менее положительный потенциал, чем у кислорода, что снижает на $\sim 0,3 \div 0,4$ В разрядный потенциал кислородного электрода (реализуемый на его токоотводящем корпусе) по сравнению с термодинамической величиной катодного реагирования O_2^{2-} .

Катодные разрядные кривые электродов ВД из элементов ВДС представляют собой прямолинейные зависимости, без каких-либо задержек, изломов с небольшим возрастанием поляризации при низких температурах и повышением разряженности элементов. Такие электроды сохраняли свою работоспособность после нескольких смен электролита.

Вывод

Высокая катодная поляризация кислородного процесса на угольных электродах ВД в цинкатных электролитах обусловлена начальными электрохимической и химико-каталитической внутриэлектродной трансформацией кислорода в катодно активную перекись цинка, катодное восстановление которой протекает с пониженным электродным потенциалом.

Библиографический список

1. **Дамаскин, Б.Б.** Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – М. Химия, 2001. – 624 с.
2. **Багоцкий, В.С.** Новейшие достижения в области химических источников тока / В.С. Багоцкий, В.Н. Флеров. – М.-Л.: Государственное энергетическое издательство, 1963. – 256 с.
3. **Багоцкий, В.С.** Химические источники тока / В.С. Багоцкий, А.М. Скундин. – М.: Энергоиздат, 1981. – 345 с.
4. **Варыпаев, В.Н.** Химические источники тока / В.Н. Варыпаев, М.А. Дасаян, В.А. Никольский; под ред. В.Н. Варыпаева. – М.: Высш. шк., 1990. – 240 с.
5. **Лидин, Р.А.** Константы неорганических веществ / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко; под ред. Р.А. Лидина. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2006. – 685 с.
6. Справочник по электрохимии / под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
7. **Тарасевич, М.Р.** Электрохимия углеродных материалов / М.Р. Тарасевич. – М.: Наука, 1983. – 253 с.
8. **Красильщиков, А.И.** Электрохимические реакции кислорода / А.И. Красильщиков // Труды 4-го совещания по электрохимии (1-6 октября 1956 г.). – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1959. С. 272–277.
9. **Тарасевич, М.Р.** Механизм и кинетика электровосстановления кислорода на металлических электродах / М.Р. Тарасевич, Е.И. Хрущева // Итоги науки и техники, серия Электрохимия. М. ВИНТИ, 1981. Т. 17. С. 42–85.
10. **Полинг, Л.** Общая химия / Л. Полинг; под ред. М.Х. Карапетьянца. – М.: Мир, 1974. – 847 с.
11. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – М.-Л.: Химия, 1966. Т 3. – 1005 с.
12. **Красильщиков А.И.** О некоторых особенностях процессов кислородной деполяризации // Журн. физич. химии. 1957. N 31. С. 2706–2709.
13. Перекись водорода и перекисные соединения / под ред. М.Е. Позина. – М.-Л.: ГОСХИМИЗДАТ, 1951. – 475 с.

*Дата поступления
в редакцию 11.07.2011*

V.A. Kozirin, V.N. Flerov

**THE SPECIALTIES OF OXYGEN CATHODE REACTION ON CARBON ELECTRODES
IN ALKALINE – ZINC SOLUTIONS**

Oxygen coal-based electrode represents multielectrode system in alkaline – zinc solutions where its components can react against each other forming new electrochemical system and having influence with compromise potential (mixed potential) and cathode and anode electrodes potentials. Possible mechanism of oxygen cathode reduction on carbon electrodes are considered as exemplified by porous electrodes air-zinc elements.

Key words: oxygen electrode, activate carbon cathode, alkaline-zinc solution, air-zinc element.