

4. Электрокатализ – общий обзор

Разрыв между устройствами и лабораторными экспериментами

Определение электрокаталитической активности

Катодное выделение водорода (возможно исследование в отсутствие побочных процессов; два параллельных пути из двух последовательных стадий)

Анодное выделение кислорода и хлора (неизбежны побочные процессы)

Катодное восстановление кислорода (несколько параллельных путей с несколькими последовательными стадиями, устойчивый интермедиат; диффузионные ограничения)

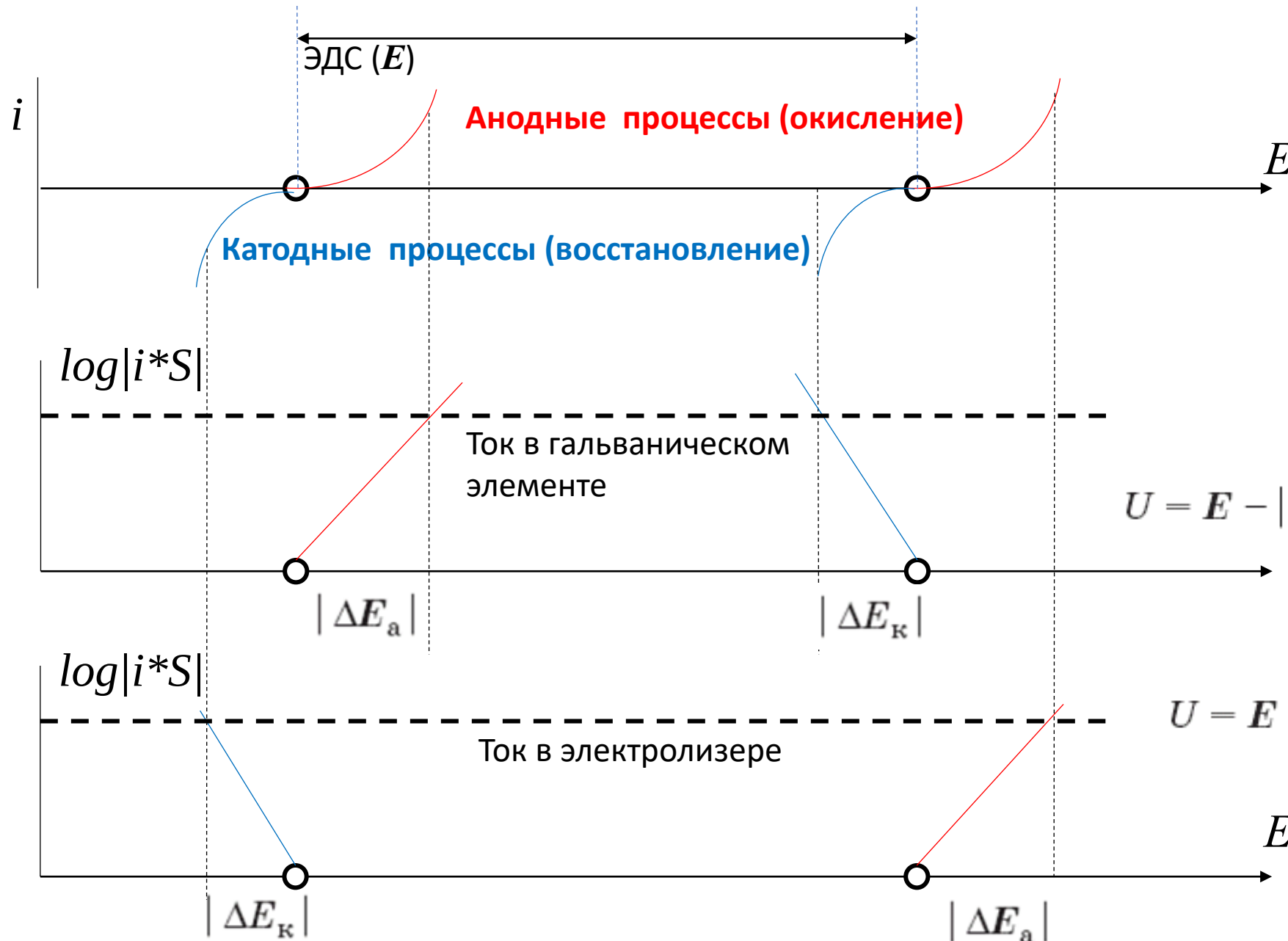
Анодное окисление органики (то же, возможно несколько устойчивых интермедиатов)

Катодное каталитическое гидрирование, включая восстановление CO_2 (неизбежны побочные процессы)

Менее популярные электрокаталитические процессы

Процессы на «малоизнашиваемых» («dimensionally stable») анодах

Поляризации – отклонения от равновесного потенциала (тем больше, чем выше плотность тока)



В лабораторных экспериментах получают поляризационные кривые отдельных процессов. Требуется их исправление на омический скачок потенциала.

В двухэлектродных устройствах напряжение при постоянном токе зависит от кинетики обоих процессов.

$$U = E - |\Delta E_к| - |\Delta E_a| - IR_{\text{внутр}}$$

$$U = E + |\Delta E_к| + |\Delta E_a| + IR_{\text{внутр}}$$

S – истинная поверхность

Типичные проблемы в публикациях

1. Плотности тока на поляризационных кривых приводятся в расчете на видимую поверхность. Нельзя сравнивать с активностями других материалов без учета **загрузки (loading)** и **удельной поверхности**.
 - 1a. В крайнем случае, для практических задач, можно сравнивать активности в расчете на массу, но loading все равно надо учитывать.
2. Активность = плотность **стационарного кинетического** тока при постоянном потенциале. Требуется учет вклада массопереноса.
 - 2a. Стационарность при измерениях в режиме развертки потенциала должна быть доказана совпадением прямого и обратного хода кривых.
 - 2b. Скорость массопереноса определяется видимой поверхностью, скорость электродного процесса – истинной поверхностью.
3. В измеряемый ток могут давать вклад параллельные нецелевые процессы, в том числе окисление или восстановление катализатора и/или проводящей добавки. Эти вклады могут быть установлены только в фоновых экспериментах и/или путем анализа продуктов.

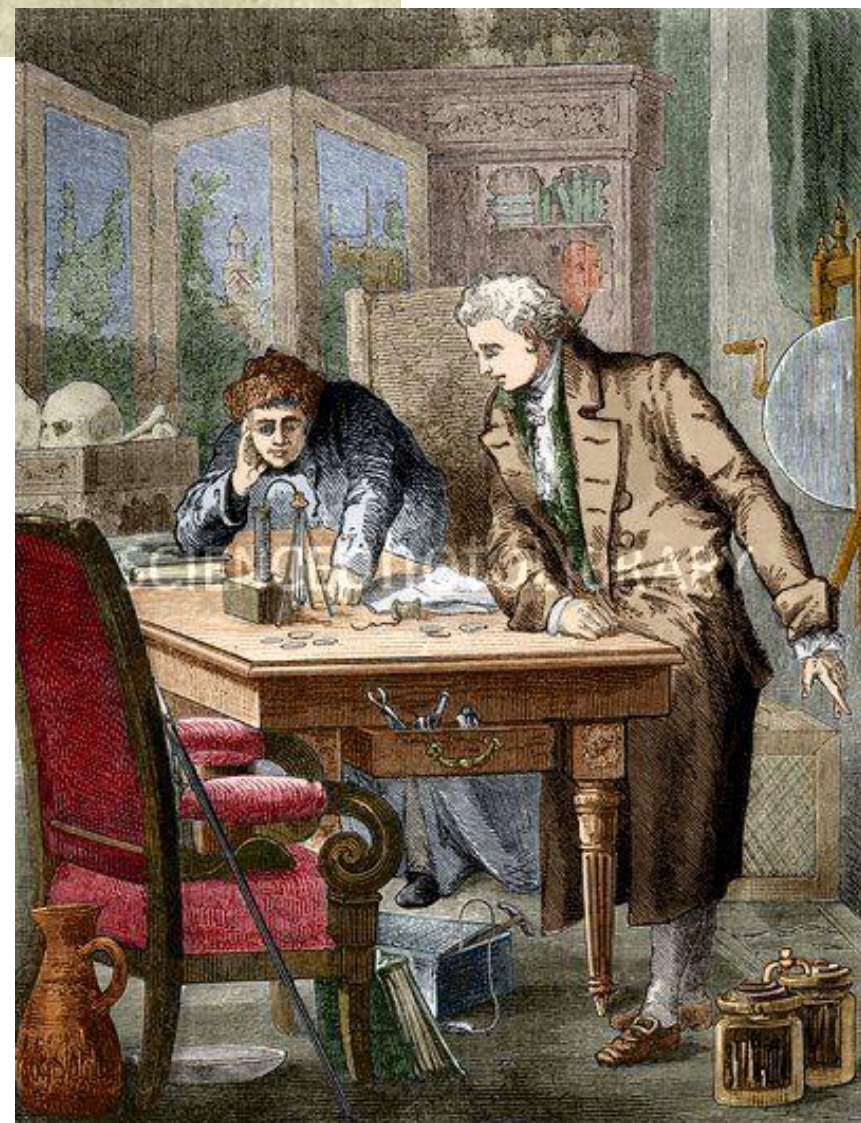
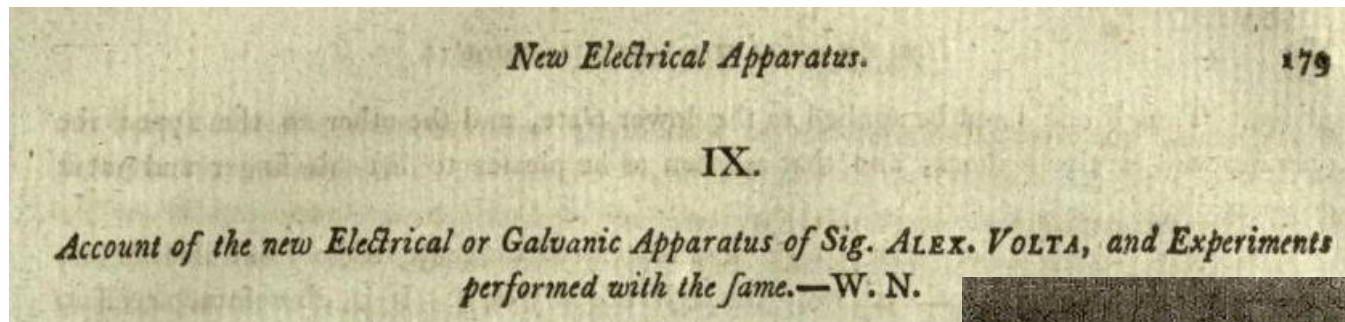
ПОДРОБНЕЕ: Benchmarking in electrocatalysis, *Comprehensive Inorganic Chemistry III, Third Edition* 2023, pp. 492-550.

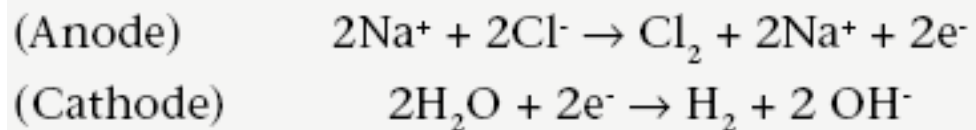


William Nicholson
(1753 - 1815)

С платиновыми электродами речная вода разлагалась на водород и кислород.

В экспериментах также участвовал врач
Anthony Carlisle (1768 – 1840)





Производство хлора и щелочи

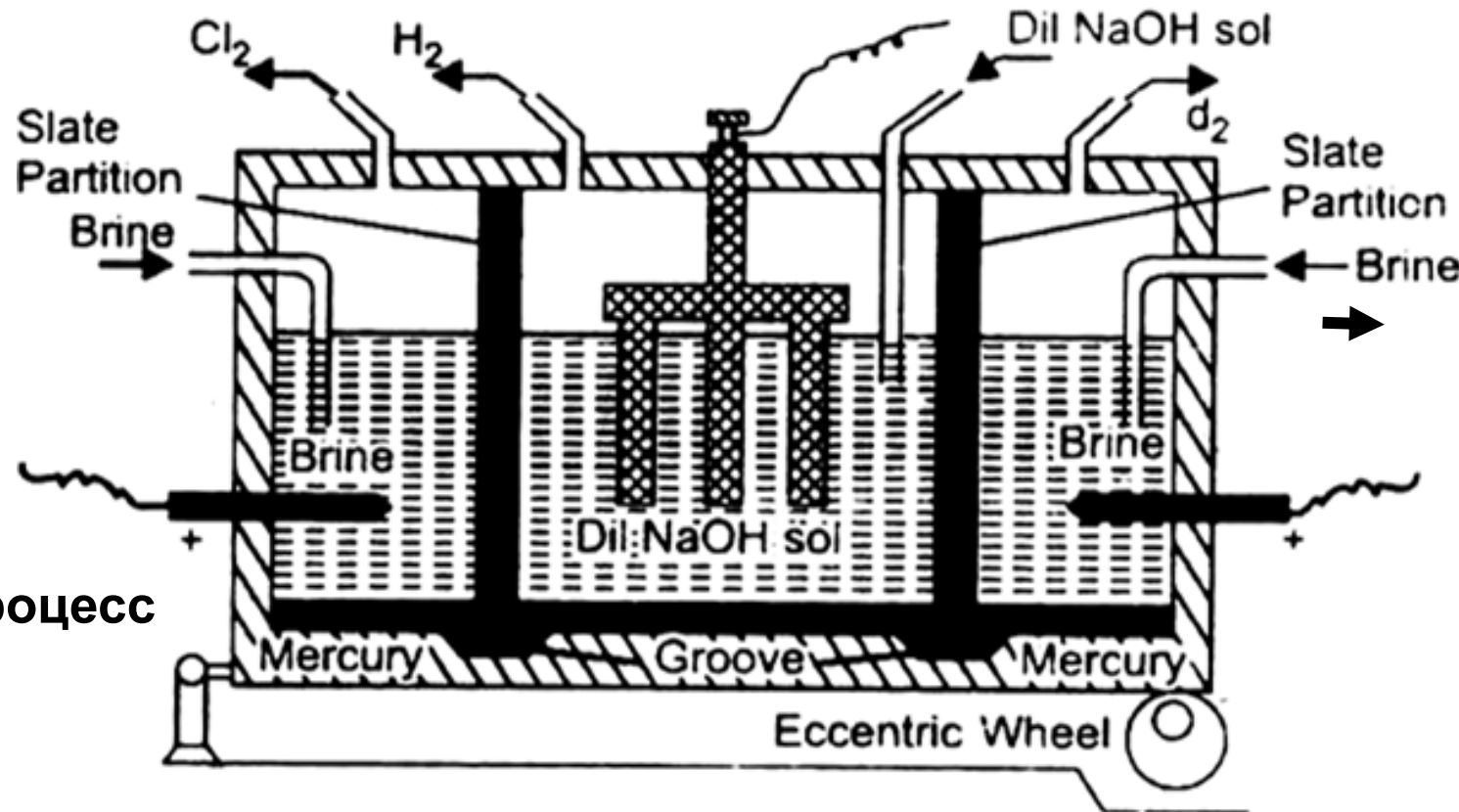
(Chlorine-Caustic)

1851, Charles Watt: British Patent on a process of making chlorine, soda, hypochlorite, and chlorate by electrolysis of alkali chloride solutions.

1894, Hamilton Castner: US patent, diaphragm cell.

Независимо: ~1892, Carl Kellner

Электролизеры
с асбестовой
диафрагмой



Мембранные
электролизеры

«амальгамный» процесс

Выделение водорода

Volmer	$H^+ + e^- \rightarrow H_{ads}$	$r_1 = [H^+](1 - \theta)\vec{k}_1 - \theta\vec{k}_1$
Heyrovsky	$H^+ + H_{ads} + e^- \rightarrow H_2$	$r_2 = [H^+]\vec{k}_2 - p_{H_2}(1 - \theta)\vec{k}_2$
Tafel	$2H_{ads} \rightarrow H_2$	$r_3 = \theta^2\vec{k}_3 - p_{H_2}(1 - \theta)^2\vec{k}_3$

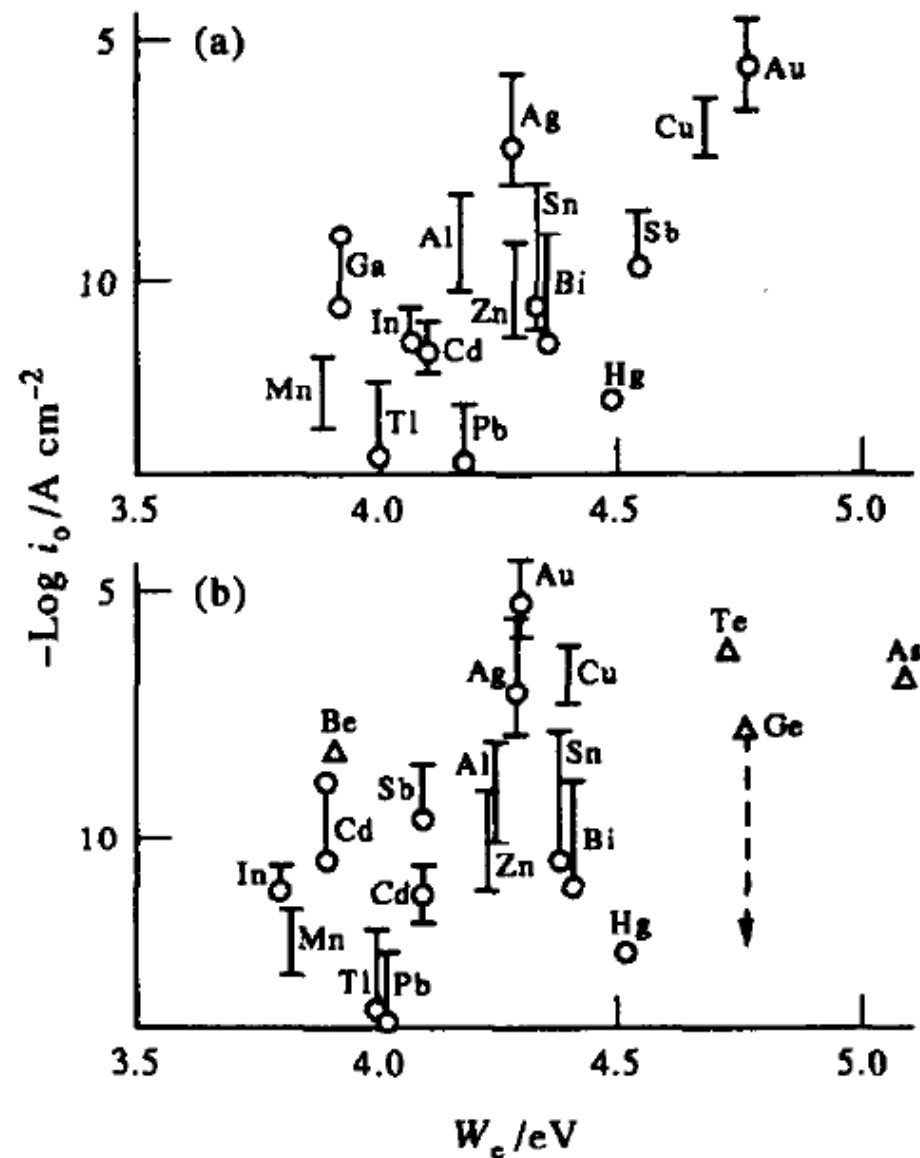
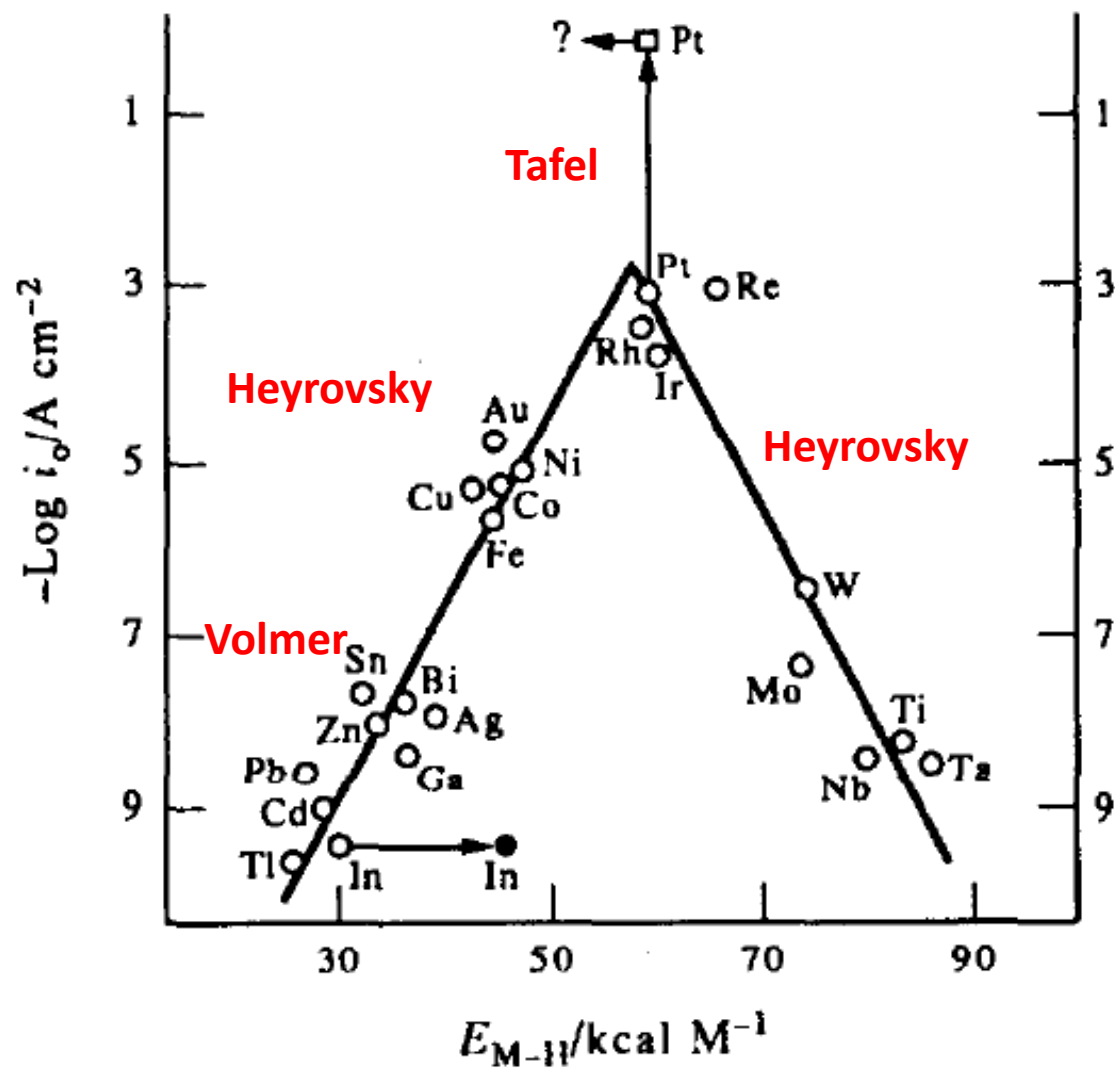
См. A.J. Appleby, Comprehensive Treatise Electrochem 7 (1983) 173-239

Выделение хлора

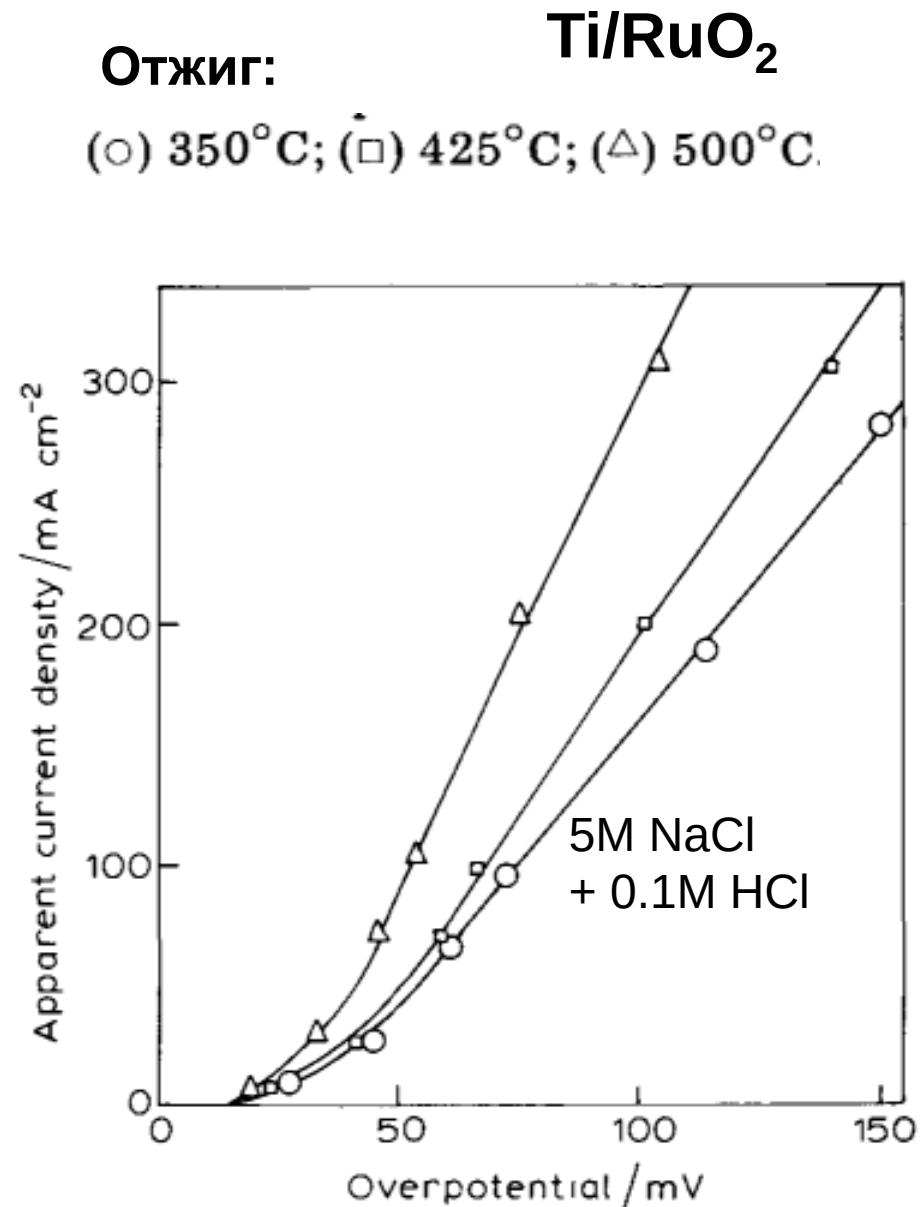
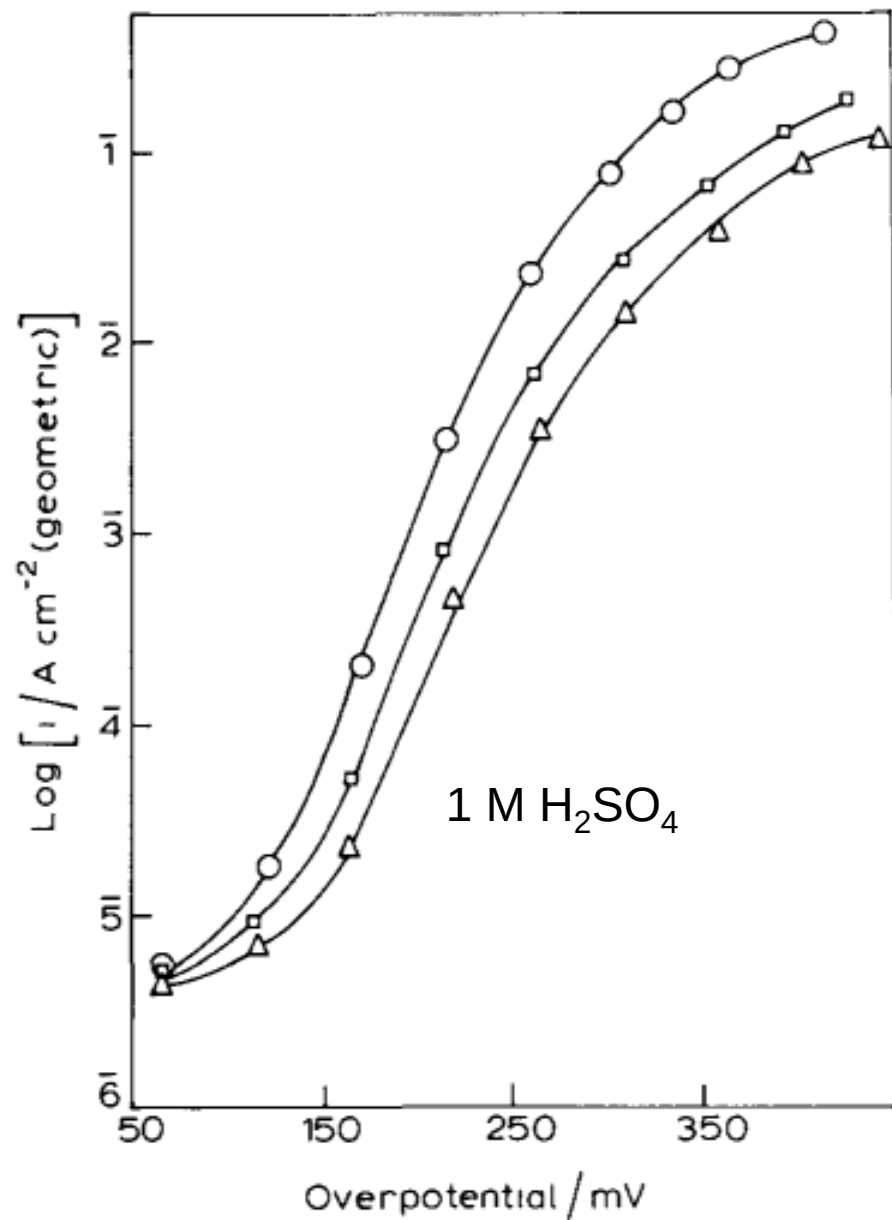
Volmer-Tafel (V-T)	$2Cl^- + 2 * \rightarrow 2Cl * + 2e^-$ $Cl * + Cl * \rightarrow 2 * + Cl_2$
Volmer-Heyrovsky (V-H)	$2Cl^- + * \rightarrow Cl * + e^- + Cl^-$ $Cl * + Cl^- \rightarrow * + Cl_2 + e^-$
Krishatalik	$2Cl^- + * \rightarrow Cl * + e^- + Cl^-$ $Cl * + Cl^- \rightarrow Cl *^+ + e^- + Cl^-$ $Cl *^+ + Cl^- \rightarrow * + Cl_2$

Cl-/Cl₂: E⁰ = 1.36 she

Выделение водорода – риски простых корреляций



Выделение хлора – проблема параллельных реакций



1843

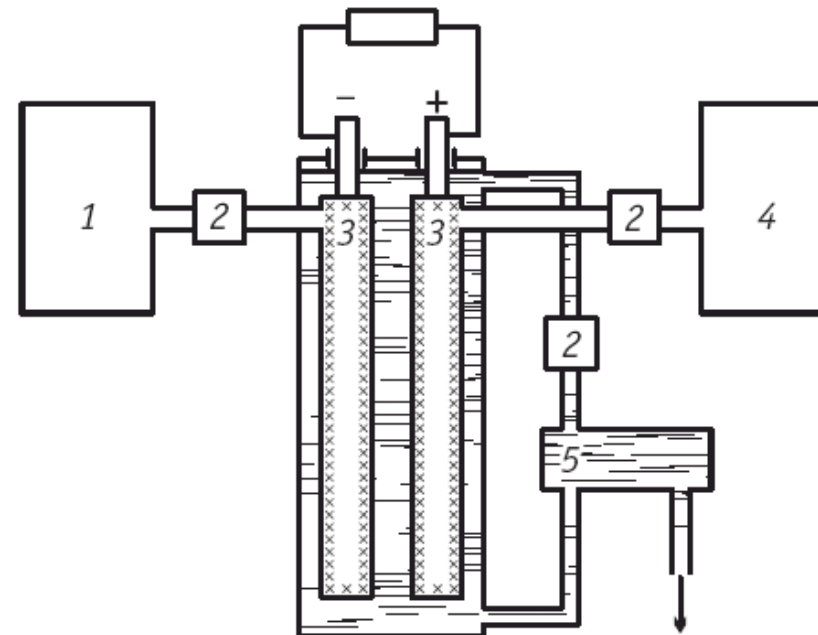
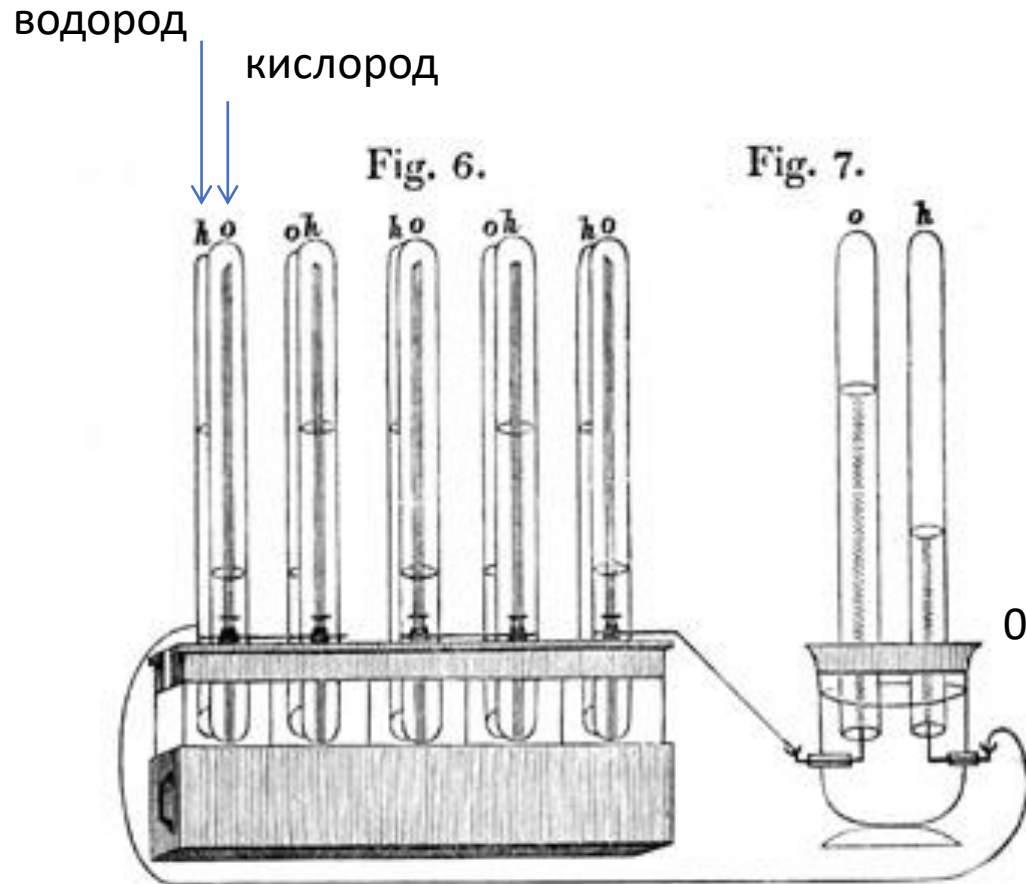
"On the Gas Voltaic Battery."

Позднее такие устройства, в которых окисляющееся и восстанавливающееся вещества подаются снаружи в неограниченном объеме, стали называть **топливными элементами (fuel cells)**

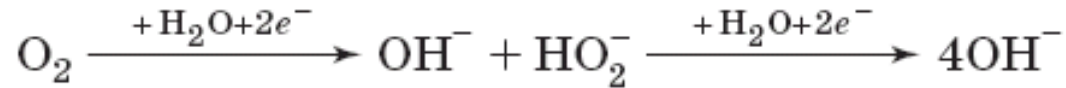
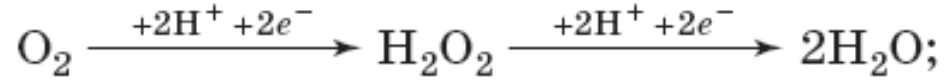
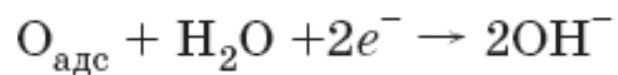
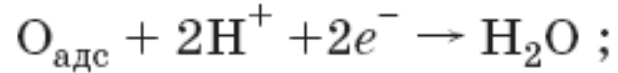
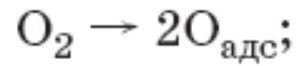
Водород – «топливо», «сжигается» кислородом, но полуреакции пространственно разделены.



William Robert Grove
(1811 – 1896)

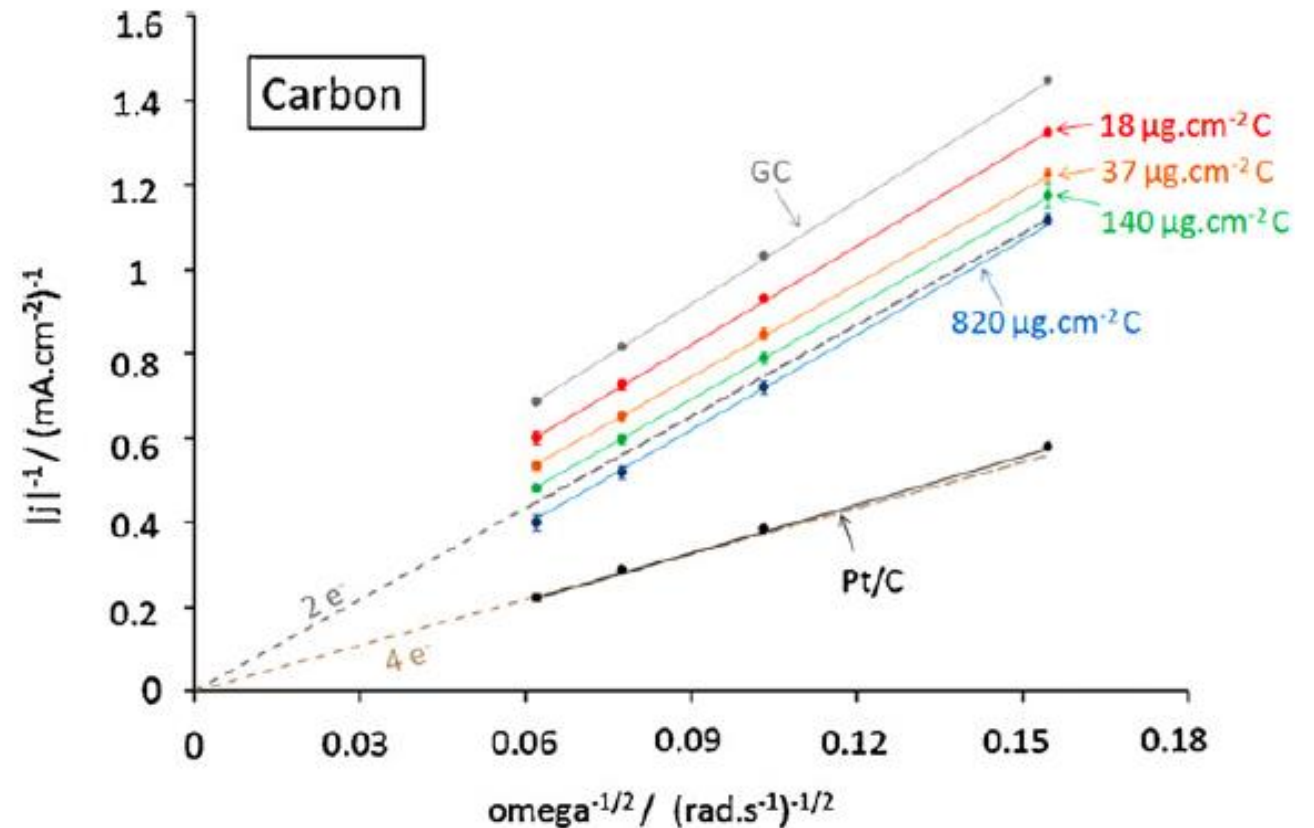
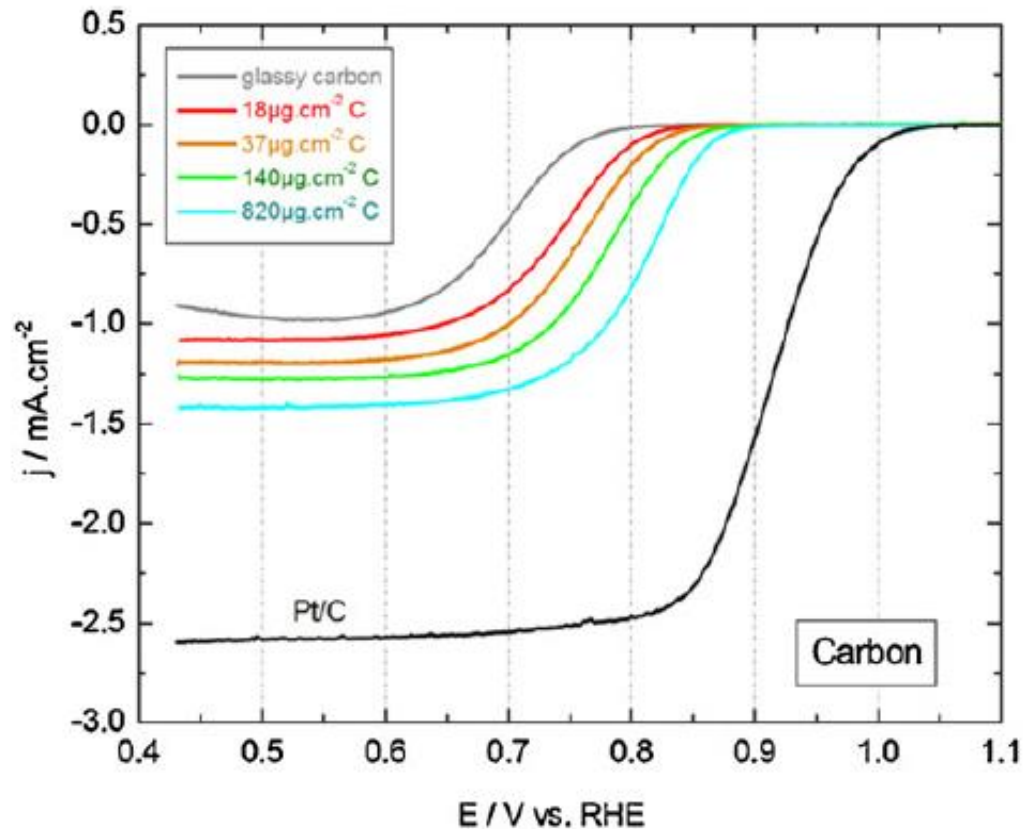


Восстановление кислорода

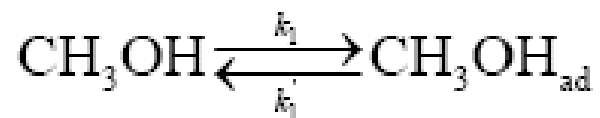


Диффузионные ограничения;

очень много стадий,
необходимы независимые
сведения об интермедиатах
(обычно – RRDE)



Окисление метанола



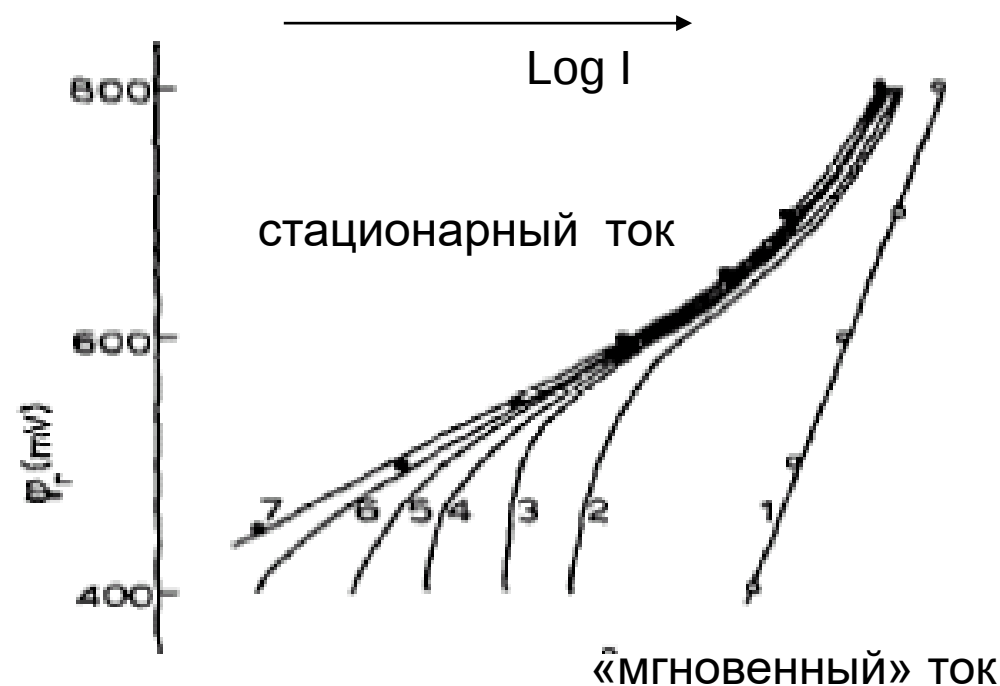
Бифункциональный механизм

О. А. ПЕТРИЙ

**ОБ АКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ СМЕШАННЫХ ОСАДКОВ
ПЛАТИНЫ И РУТЕНИЯ В РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ
МЕТАНОЛА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 6 VIII 1964)

Самоингибирование



J. Electroanal. Chem. 10 (1965) 253

Доклады АН СССР 160 (1965) 871

H.Binder, A.Kohling, G.Sandstede,
In “*Hydrocarbon Fuel Cell Technol.*”
Ed. S.Baker, Acad. Press, 1965, p.91

	Ru						
Ru	350 / >900	Rh					
Rh	300 / 500	420 / 540	Pd				
Pd	290 / 490	520 / 580	570 / 800	Os			
Os	290 / >900	320 / 540	340 / 720	320 / 880	Ir		
Ir	300 / 400	380 / 520	400 / 580	350 / 500	350 / 560	Pt	
Pt	230 / 400	330 / 510	480 / 610	250 / 440	290 / 490	370 / 540	Au
Au	310 / >900	460 / 580	650 / 780	400 / >900	300 / 540	380 / 580	>900 / >900

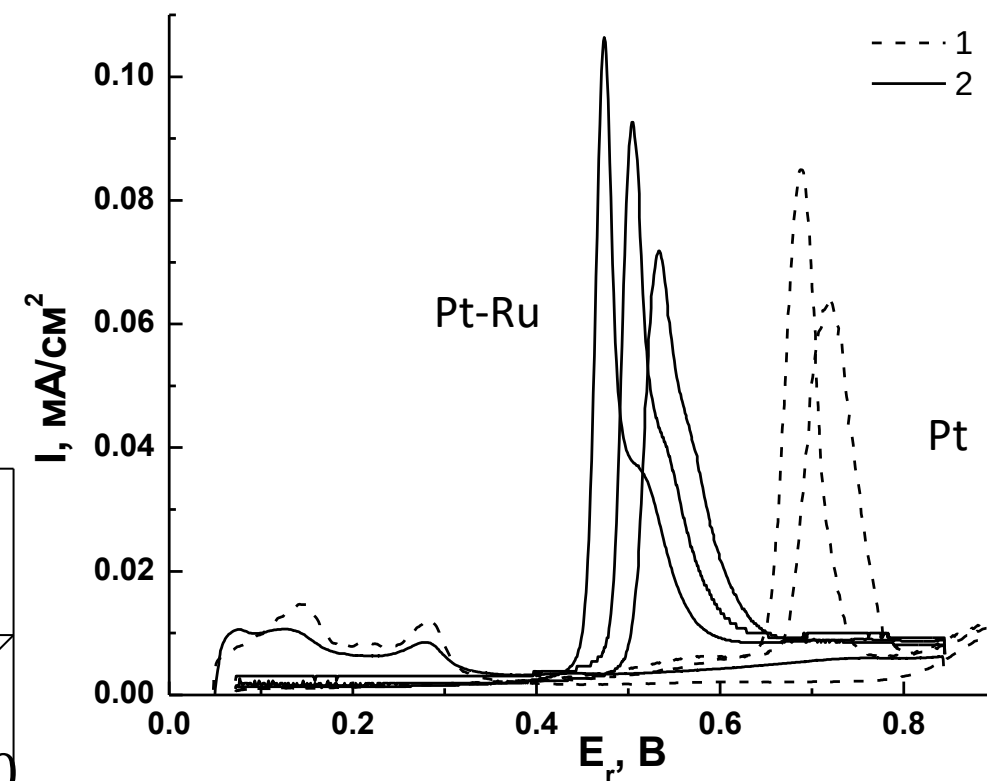
E(RHE), V
4.5 M H₂SO₄ + 2 M CH₃OH
0.05 A/cm²

80 / 25 °C

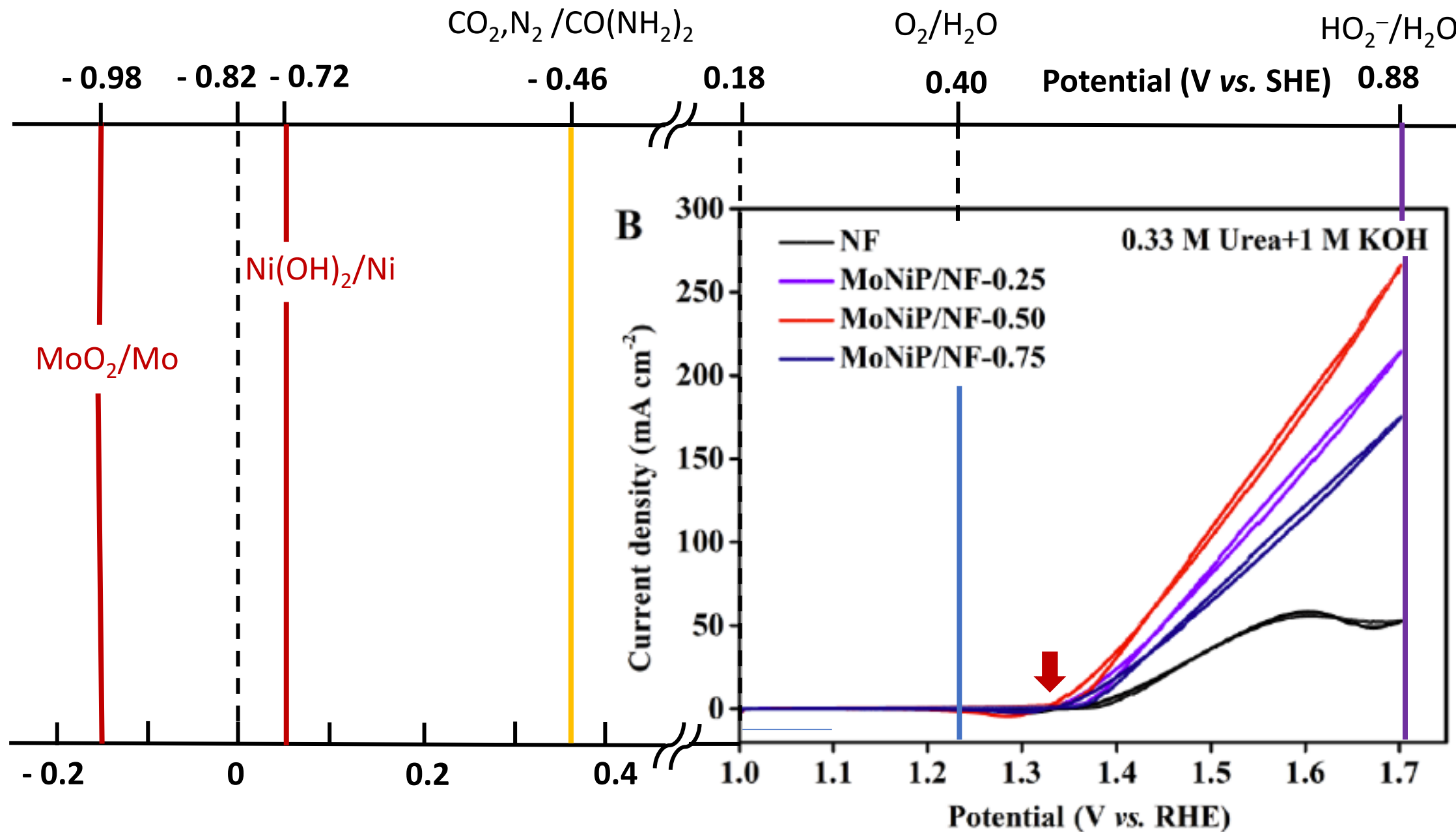


Pt

Ru

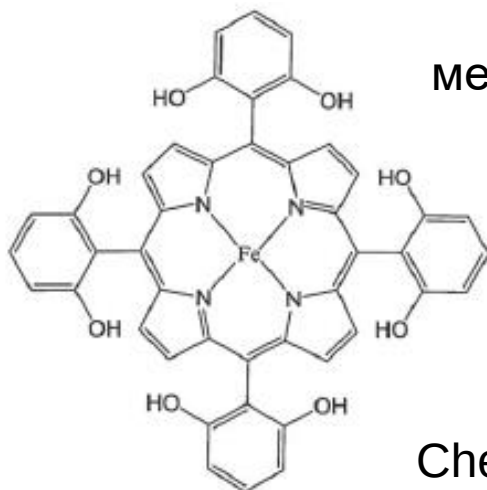
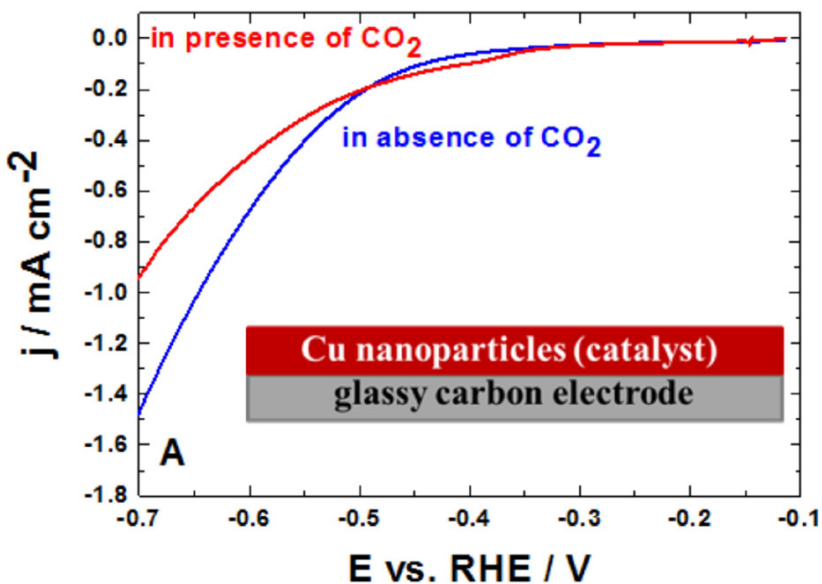
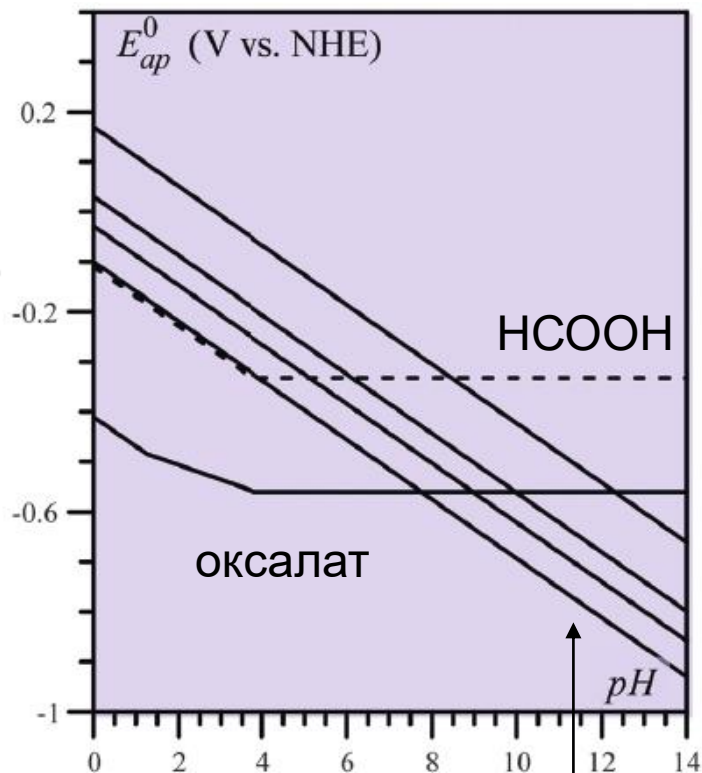
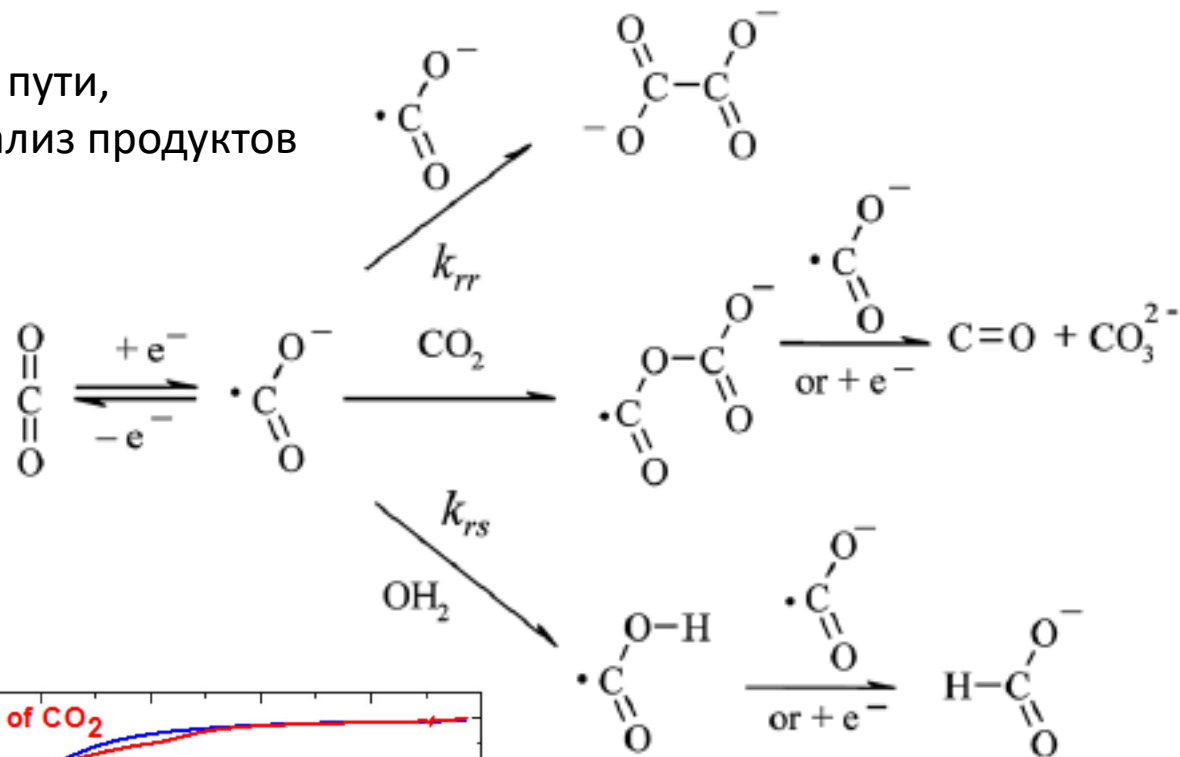


Окисление метанола и вообще органики: типичная ошибка при «поиске новых катализаторов»



Восстановление CO₂

Параллельные пути,
все решает анализ продуктов

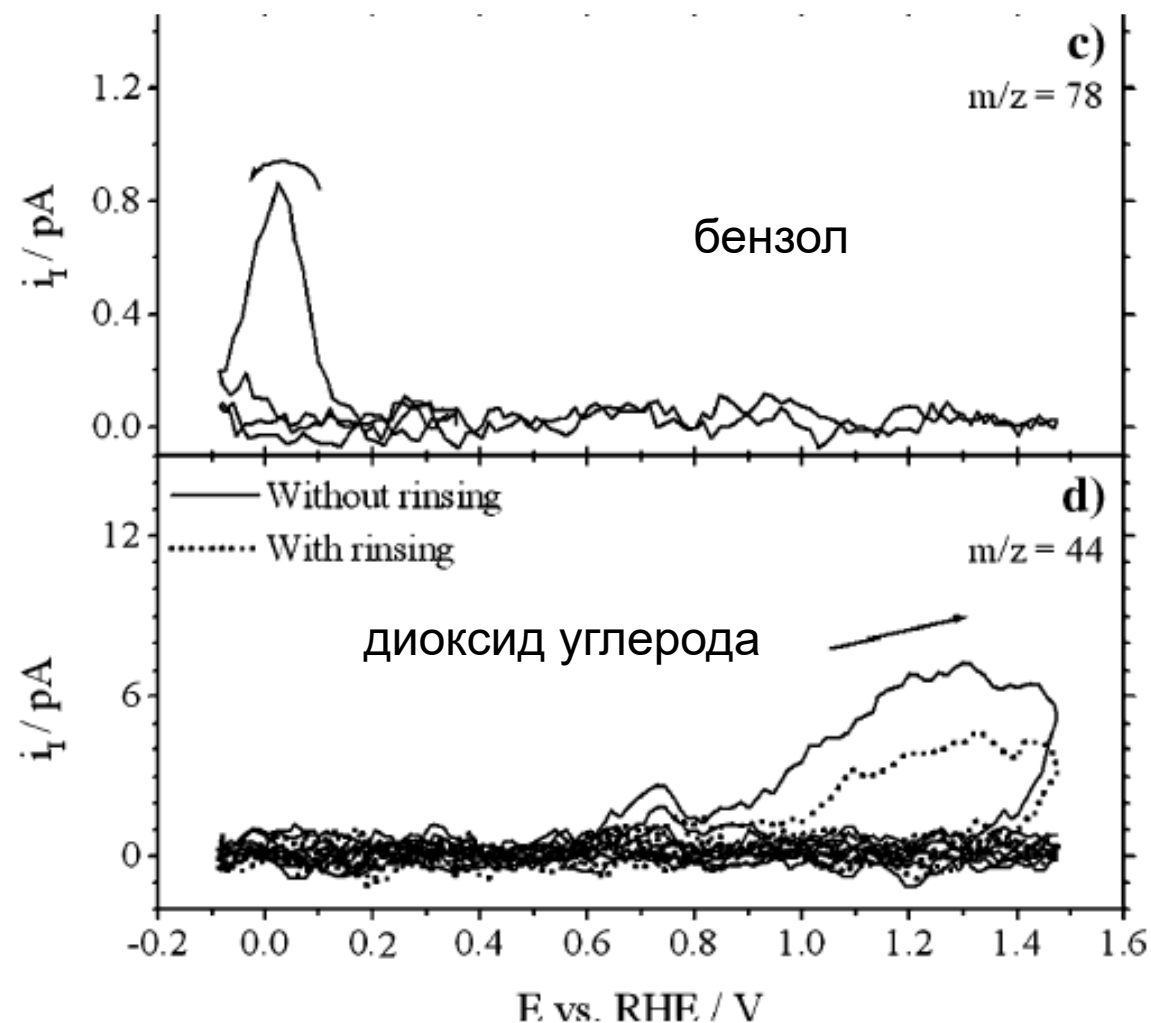
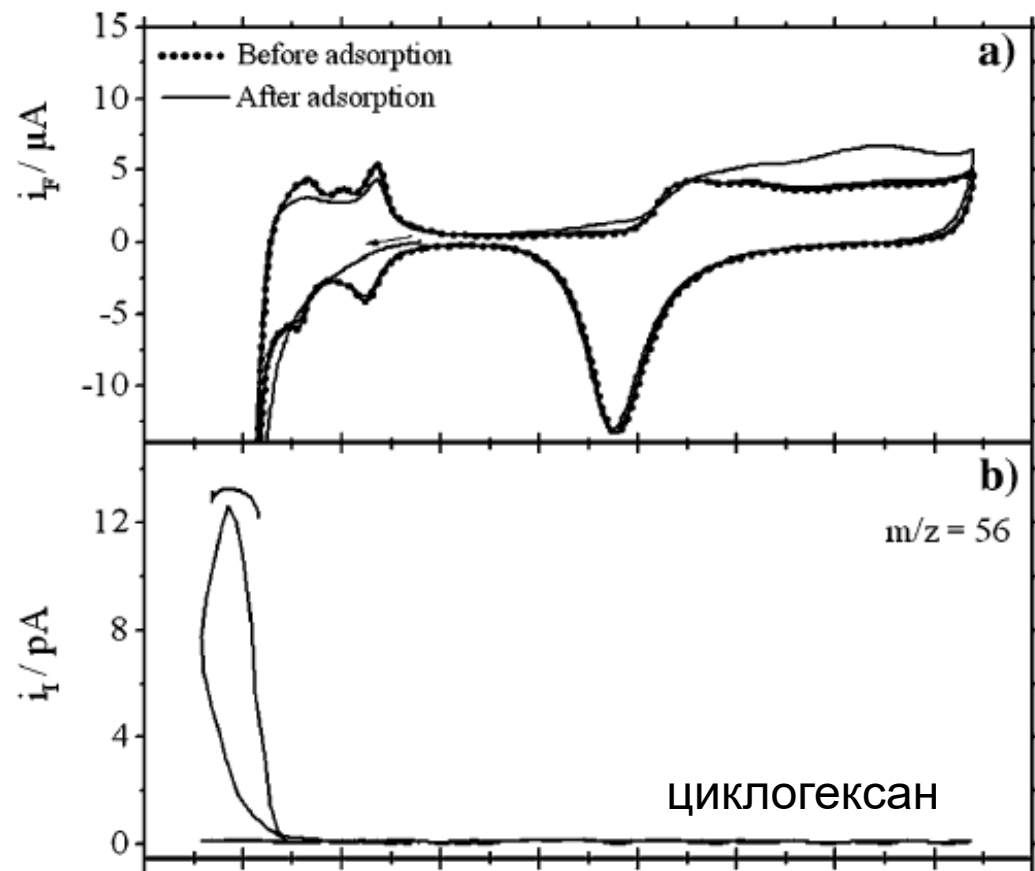
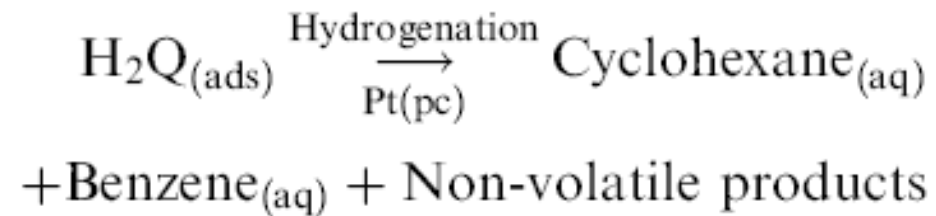


метан > метанол > формальдегид > CO

-гетерогенный катализ

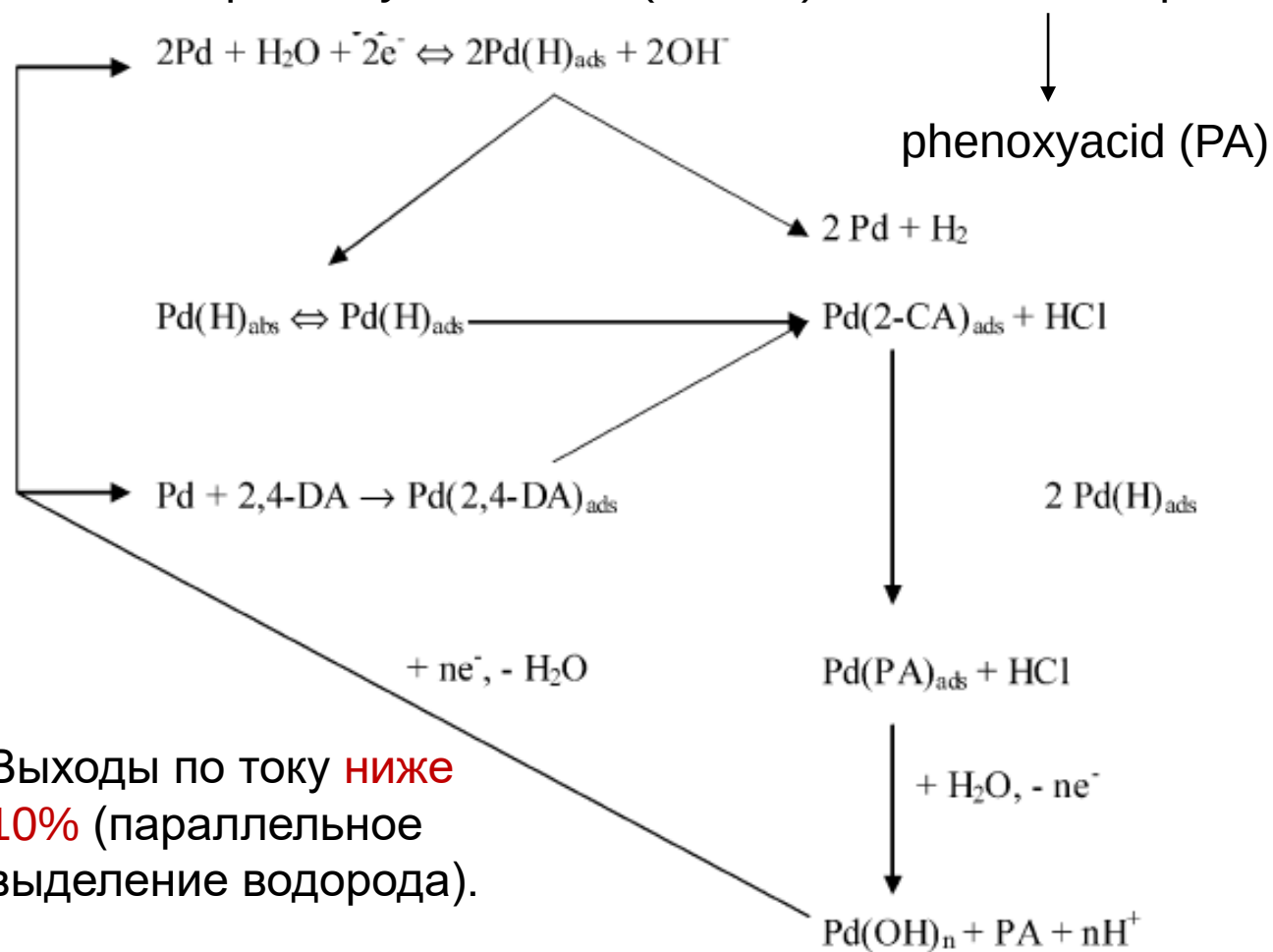
- медиаторный катализ

Восстановление гидрохинона (пример использования дифференциальной электрохимической масс-спектрометрии)



Каталитическое гидрирование

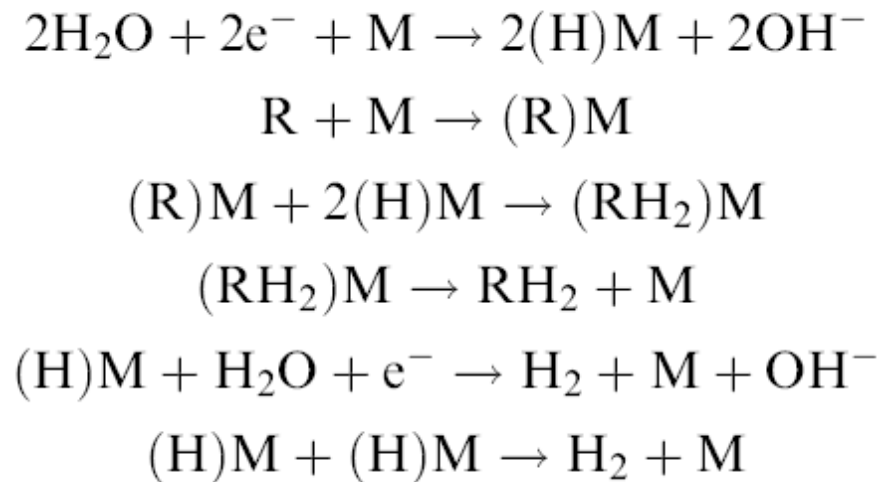
2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-DA) $\longrightarrow$ 2-chlorophenoxy acid (2-CA)



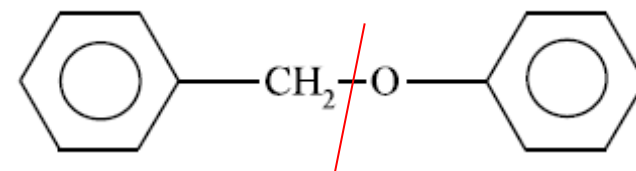
Выходы по току **ниже 10%** (параллельное выделение водорода).

Electrochimica Acta **2007**, 52, 7028–7034

Диссоциативное гидрирование лигнина (биомассы)



Этанол:вода (75:25), M = Ni + Ni Ренея

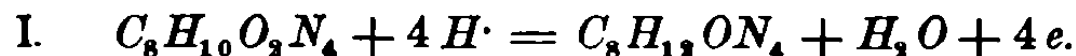


(и разные замещенные эфиры с аналогичными фрагментами)

J. Appl. Electrochem. **1997**, 27, 605-611

Каталитическое гидрирование

liegende und prinzipiell einfachste Grundlage: Die Reduktion des Caffeins wird direkt von den Wasserstoffionen bewirkt¹⁾, kann aber von ihnen nur nach Massgabe der Möglichkeit bewirkt werden, ihre elektrische Ladung an die Kathode abzugeben, was ich durch die folgende Form der Reaktionsgleichung ausdrücken möchte:



Durch diese Bedingung ist die Reaktion auf die der Kathodenfläche direkt anliegende Flüssigkeitsschicht beschränkt.

Diese Einschränkung gilt ebenso für eine zweite Reaktion, welche mit I. in Konkurrenz tritt, nämlich für die Bildung gasförmigen Wasserstoffs aus Wasserstoffionen:



Konzentration. $0.8 \cdot 10^{-3}$ Äquiv. / ccm Nitrobenzol.

Reststrom bei Potential 0.215: $0.1 \text{ Amp. } 10^{-4}$.

Mess- richtung	Strom in Amp. 10^{-4}	2.25	4.5	9	18	36	72	144
←	Potential	+ 0.0770	+ 0.0938	0.1100	0.1245	0.1380	0.1516	0.1660
→			0.0938	0.1096	0.1237	0.1380	0.1509	0.1660
Mittel		0.0770	0.0938	0.1098	0.1241	0.1380	0.1513	0.1660
Intervall			168	160	143	139	133	147

Berechnet mit kleinsten Quadraten:

$$E = 0.0483 \log \frac{I}{C} 10^4 + 0.1060.$$

Этим и занимался Тафель

Z. phys. Chem. 34 (1900) 187-228

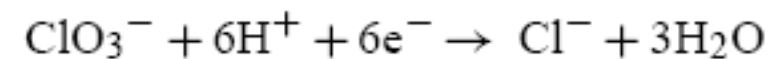
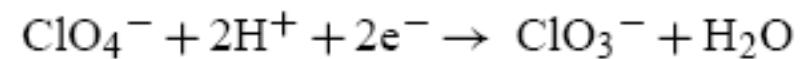
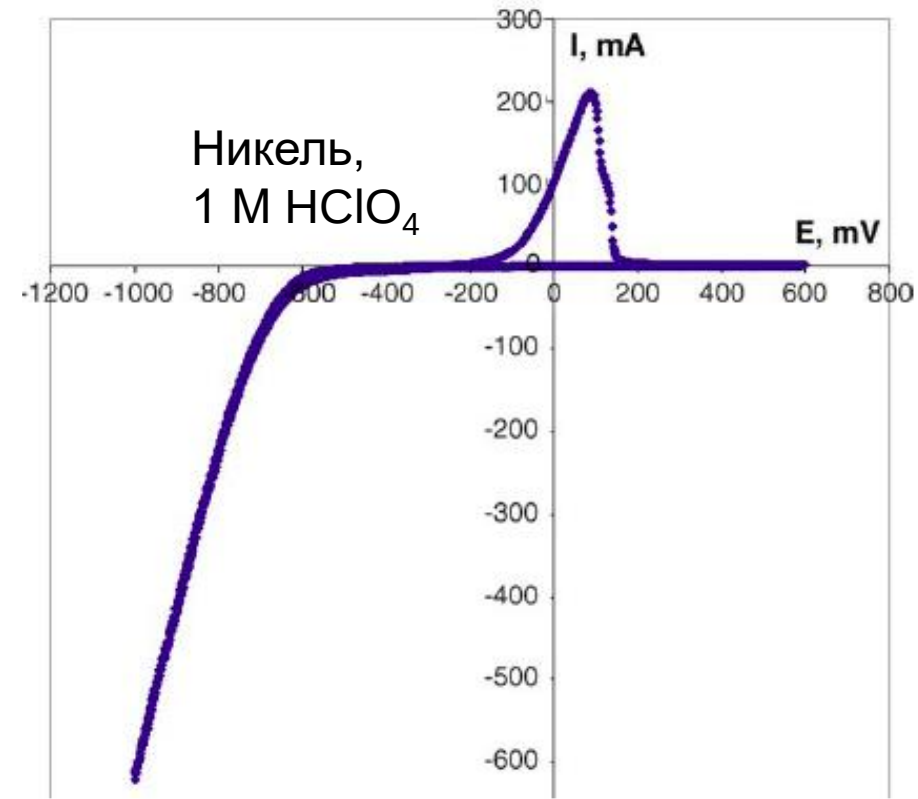
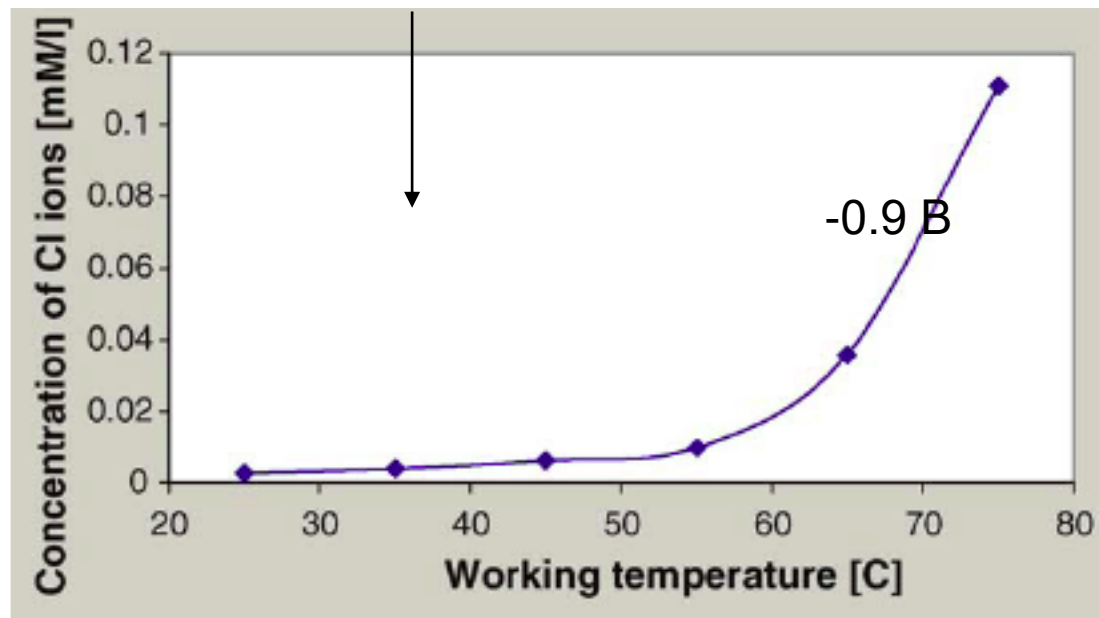
а также Габер

Z. phys. Chem. 47 (1904) 257-335

Что и привело в 1905 к
уравнению Тафеля

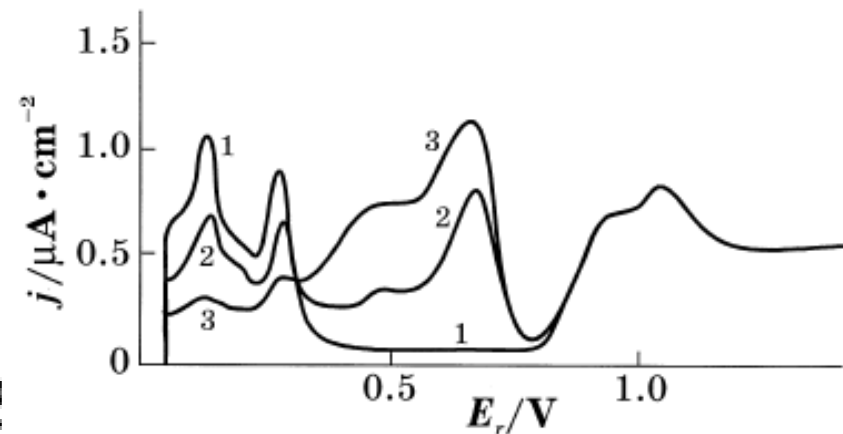
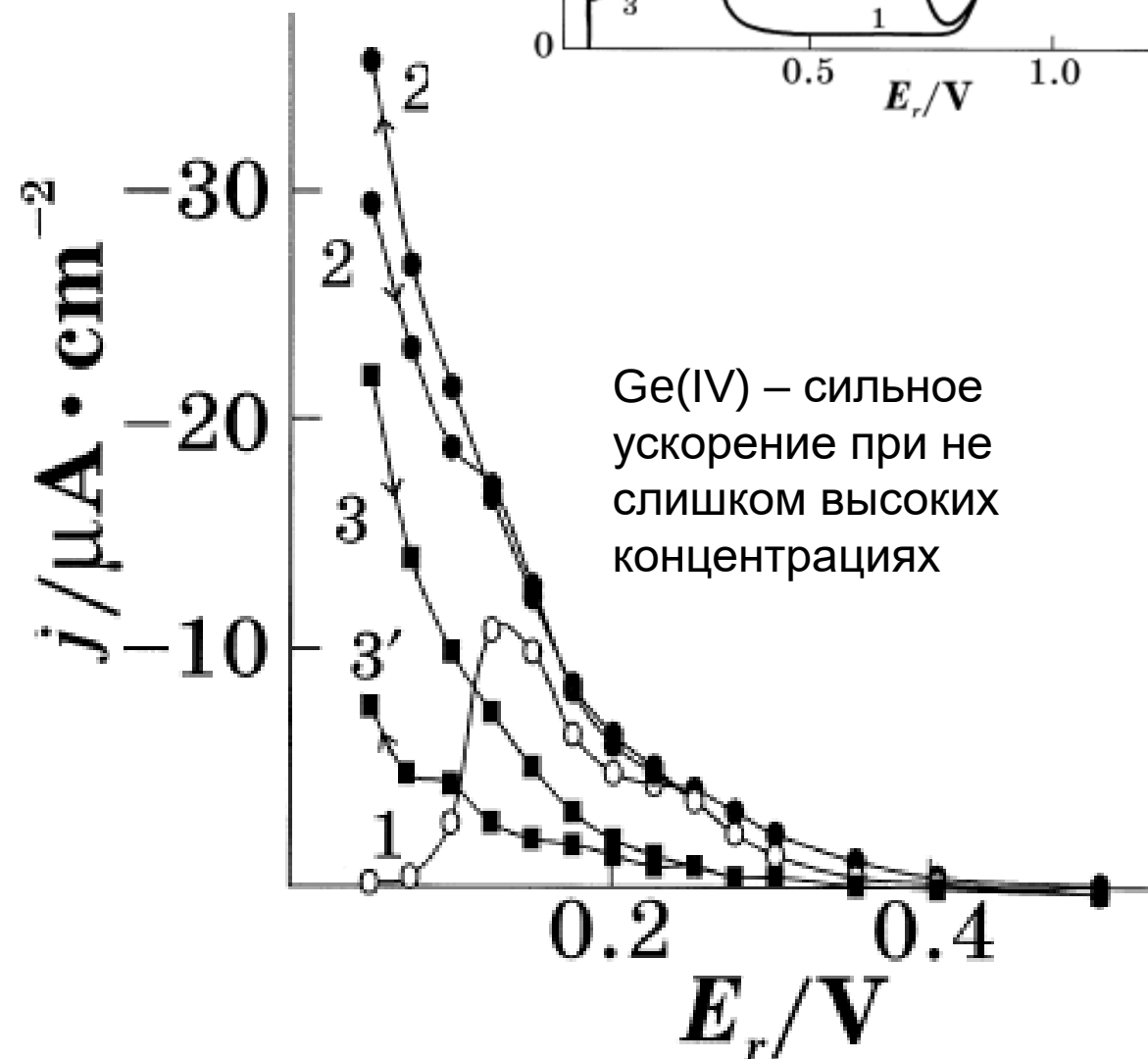
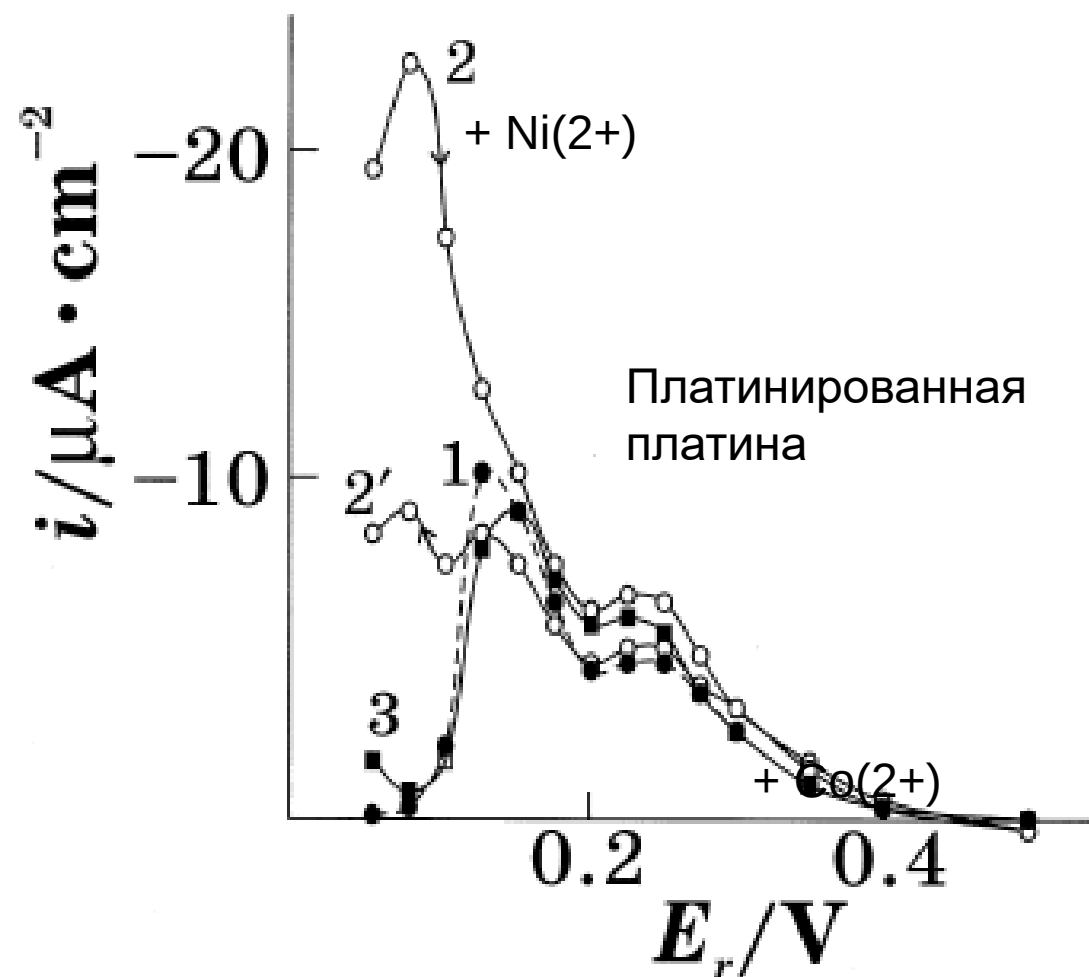
Восстановление перхлората

	Cl^- [mmol/l]
1 min	0.15×10^{-4}
10 min	0.25×10^{-4}
60 min	0.96×10^{-4}
4 h	2.3×10^{-4}
8 h	3.8×10^{-4}



Восстановление нитрата

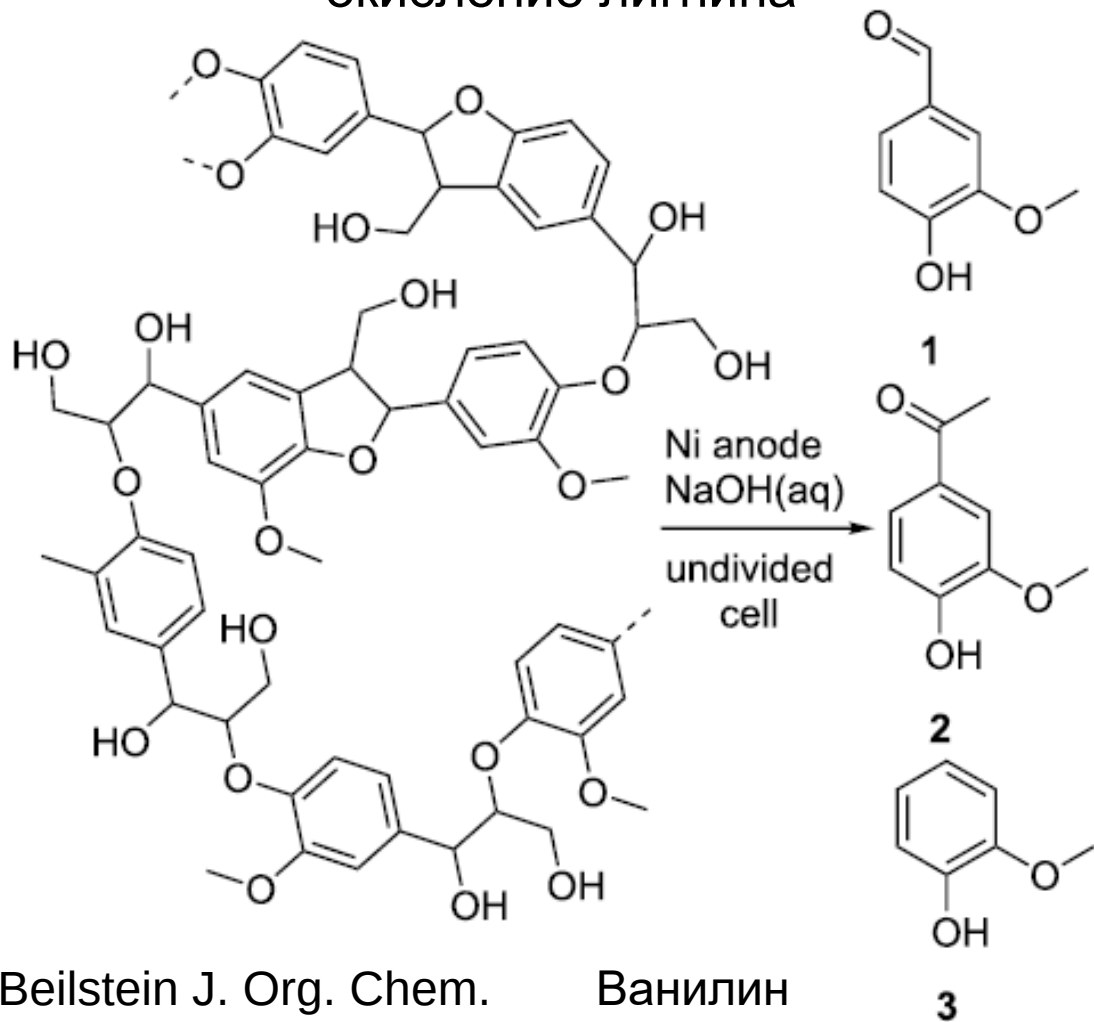
Адсорбированные
интермедиаты N(III),
окисляются в
двойнослойной области



Al, Na, Mg, Li	Molten salt electrowinning
Cu, Zn, Cu, Ni, Cr, Pb	Hydrometallurgy
Cd, Mn, Tl, Ga, In, Ag, Au	Electrowinning or refining
Chlorine/Caustic	Noble metal oxide anode, brine electrolyte
Chlorate	Noble metal oxide anode, brine electrolyte
Perchlorate	Pt/Ti, PbO ₂ anodes, chlorate electrolyte
Persulfate	Pt/Ti anode, conc. H ₂ SO ₄
Hypochlorite	DSA ^R , aqueous NaCl
Permanganate	Ni, monel anode, KMnO ₄ electrolyte
Fluorine	Carbon anode, KF/2HF eutectic
Manganese dioxide	C, Pb, Ti anodes, MnSO ₄
Water electrolysis (H ₂ , O ₂)	Ni on steel, KOH
Hydrogen peroxide	Carbon cathodes, NaOH
Ozone	Vitreous carbon anode, conc. aqu. HBF ₄
Bromate	C, Pt/Ti, PbO ₂ , aqu. NaBr
Chromic acid	Lead anode, Cr(III) in H ₂ SO ₄
Cuprous oxide	Copper, aqu. NaCl
Potassium stannate	Anodic dissolution
Chlorine dioxide	DSAR, carbon cathode, sodium chlorate and HCl

Процессы на «малоизнашиваемых анодах»

окисление лигнина



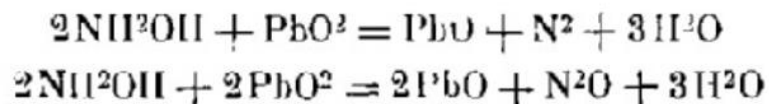
Beilstein J. Org. Chem.
11 (2015) 473–480

Ванилин
(выход до 2%)

То же - процессы анодной очистки воды от органических примесей

Популярны аноды из PbO₂ и допированного алмаза

Sur **l'électrocatalyse**; D. ALEXEYEFF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 41, p. 1155-1160; 8.1909). — Les processus catalytiques de l'hydrogénation ou de l'oxydation électrolytiques peuvent être ramenés à 2 cas : celui où le catalyseur est dissous dans l'électrolyte (cas des sels de Cr, Ce, Va, Ti, etc.) et celui où le catalyseur se trouve être l'électrode même. C'est ce dernier cas qui a été examiné par l'auteur. En soumettant SO³(NH⁴)² à l'électrolyse, on a étudié l'oxydation de NH³ en employant PbO² comme électrode. On a obtenu N² et N²O et on n'a pas constaté trace de formation de NO et NO². Suivant l'auteur, l'oxydation électrolytique s'arrête à la phase NOH, après avoir passé par la phase intermédiaire NI²OH. En solution acide on a la réaction (NOH)² = N²O + H²O ; en sol. alcaline, 2NH²OH + (NOH)² → 2N² + 4H²O. L'oxydation de l'hydroxylamine par l'anode PbO² peut se faire dans les deux sens :



Д.В. Алексеев, «К вопросу об электрокатализе»,
Журнал РФХО 41 (1909) 1155-1160