



УДК 544.725

Диффузионная проницаемость перфторированной сульфокатионообменной мембраны МФ-4СК по отношению к молекулярному кислороду

Кравченко Т.А., Соляникова А.С.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Горшков В.С., Чайка М.Ю.

ОАО ВСКБ «Рикон», Воронеж

Поступила в редакцию 13.04.2010 г.

Аннотация

Исследована кинетика электровосстановления молекулярного кислорода на вращающемся графитовом электроде и на графитовом электроде, покрытом мембраной МФ-4СК. Установлено, что наличие мембраны не изменяет четырехэлектронный механизм реакции электровосстановления кислорода, но вносит диффузионные ограничения в скорость процесса. Коэффициент диффузии кислорода в перфторированной сульфокатионообменной мембране, осажденной на графитовую поверхность, определен вольтамперным методом с линейной разверткой потенциала. Найденный коэффициент диффузии молекулярного кислорода в мембране МФ-4СК в тридцать раз меньше коэффициента диффузии кислорода в растворе.

Ключевые слова: электровосстановление, катионообменная мембрана, коэффициент диффузии

We have worked out the kinetics of molecular oxygen electroreduction on the rotating graphite electrode and graphite electrode covered with MF-4SK membrane. The presence of MF-4SK membrane on the electrode surface does not change the four-electron mechanism of oxygen electroreduction reaction but brings the diffusion restrictions at the process rate. The diffusion coefficient of oxygen into MF-4SK sulfocation-exchange membrane deposited on the graphite surface has been defined by voltammetric method with linear scan rate of potential. The diffusion coefficient of oxygen into MF-4SK membrane is thirty times less in comparison with the diffusion coefficient of molecular oxygen in the bulk solution.

Keywords: electroreduction, cation-exchange membrane, diffusion coefficient

Введение

Перфторированные мембраны относятся к классу гомогенных мембран, полученных сополиконденсацией или сополимеризацией мономеров [1] и состоящих из гидрофильной и гидрофобной фазы. Гидрофильные нанопоры содержат воду и сульфогруппы, обеспечивая транспорт протонов в гидратированной форме. Гидрофобная фаза обуславливает морфологическую стабильность мембраны [2]. Кроме того, перфторированные мембраны являются исходной матрицей для внедрения органических и неорганических добавок, позволяющих создавать

гибридные материалы с новыми свойствами [3, 4]. Осаждение Pt-Ru катализаторов в перфторированную мембрану Nafion-117 позволяет получать высокоэффективные катализаторы окисления метанола [5, 6]. Перфторированные сульфокатионообменные мембраны (Nafion, МФ-4СК) являются компонентом топливных элементов с твердым полимерным электролитом в качестве источников энергии для стационарных и мобильных применений [7].

В топливных элементах перфторированные мембраны играют двойную роль, являясь источником протонов H^+ и проводящей средой для их транспорта [8]. Выявление особенностей протекания реакции электровосстановления молекулярного кислорода в присутствии полимерного электролита является актуальной задачей.

Эксперимент

Перфторированная сульфокатионообменная мембрана МФ-4СК представляет собой сополимер тетрафторэтилена с перфторсульфосодержащим виниловым эфиром и отвечает структурной формуле, изображённой на рис. 1 [9]:

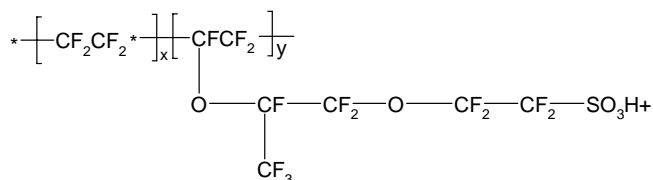


Рис. 1. Структурная формула МФ-4СК

Для исследования диффузионной проницаемости мембрану осаждали на поверхность графитового электрода. Перед нанесением мембраны рабочий графитовый электрод полировали наждачной бумагой и обезжировали этанолом. На поверхность электрода наносили 0.1 мл 7% раствора МФ-4СК в изопропиловом спирте. Электрод с нанесенной на него мембраной сушили при скорости вращения в диапазоне от 100 до 500 об/мин в течение 10 минут до полного удаления растворителя. Схема электрода представлена на рис. 2.

Для исследования кинетики реакции электровосстановления молекулярного кислорода использовали электрохимическую ячейку, изготовленную из оргстекла и состоящую из двух отделений, разделенных катионопроницаемой мембраной МК-40. Рабочее отделение заполняли раствором объемом 150 мл. Все растворы были приготовлены из реактивов классификации х.ч. В качестве рабочего был выбран 0.1М раствор Na_2SO_4 .

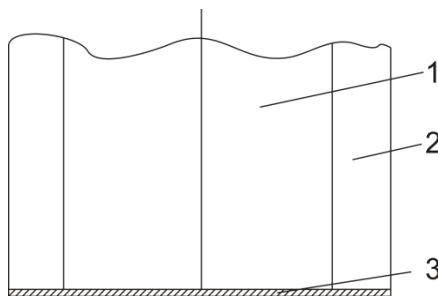


Рис. 2. Схема электрода: 1 – графитовый электрод; 2 – армирующая оболочка; 3 – мембрана МФ-4СК

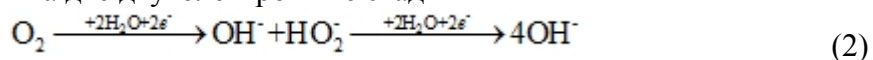
В рабочее отделение помещали вращающийся дисковый электрод с мембраной МФ-4СК, к которому подводился капилляр Луггина. Во вспомогательном отделении – тот же раствор и вспомогательные графитовые электроды. Далее получали вольтамперные кривые в деаэрированном и насыщенном кислородом растворе при разных скоростях вращения электрода ($\omega = 100\text{--}2800$ об/мин) и разной скоростью развертки потенциала ($v = 2\text{--}100$ мВ/с).

Обсуждение результатов

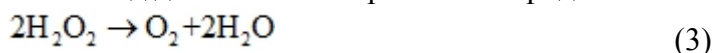
Процесс восстановления кислорода является многоэлектронной реакцией и может включать ряд элементарных стадий, образующих различные параллельно-последовательные комбинации [10, 11]. Суммарный процесс восстановления молекулярного кислорода происходит с участием четырех электронов:



На графите при восстановлении кислорода в качестве промежуточного продукта обнаружен пероксид водорода [12]. Стационарный потенциал восстановления пероксида водорода ($E^0 = 1.744$ В) более положителен, чем потенциал его образования из воды ($E^0 = 0.713$ В), поэтому пероксид водорода является термодинамически неустойчивым промежуточным продуктом. Суммарный процесс можно разбить на две двухэлектронные стадии



Образовавшийся в результате восстановления кислорода пероксид водорода может удаляться путём его дальнейшего электровосстановления, а также в результате каталитического разложения под действием материала электрода



Реакция (1) может протекать и по другому механизму, связанному с диссоциацией молекул кислорода на атомы, адсорбирующихся затем на поверхности электрода [13]



На рис. 3. представлены вольтамперограммы электровосстановления кислорода на графитовом электроде с различной скоростью вращения электрода в 0.1 М растворе Na_2SO_4 .

На рис. 4. представлены вольтамперограммы электровосстановления кислорода на графитовом электроде, покрытом мембраной МФ-4СК, при различной скорости вращения электрода в 0.1 М растворе Na_2SO_4 .

На вольтамперных кривых можно выделить две волны, связанных со стадиями восстановления молекулярного кислорода. Волна А отвечает первой стадии реакции (2), а волна В – второй стадии этой же реакции. Нанесение мембраны МФ-4СК на графитовый электрод не изменяет форму кривой электровосстановления кислорода (рис. 5), что свидетельствует о неизменности механизма электродной реакции. Однако происходит уменьшение предельного тока электровосстановления кислорода, обусловленное диффузионными ограничениями.

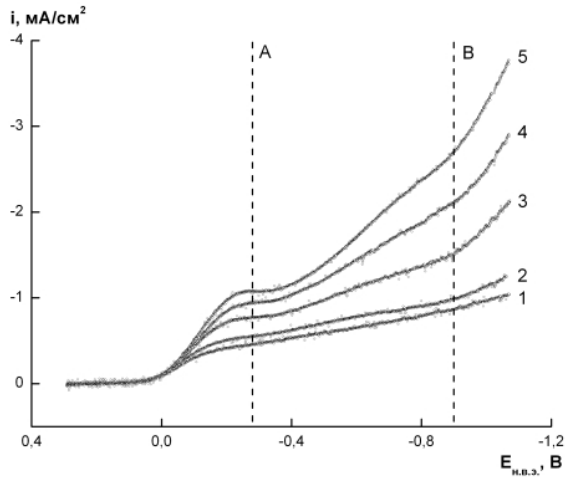


Рис. 3. Вольтамперограммы электровосстановления кислорода на графитовом электроде с различной скоростью вращения в 0.1 М растворе Na_2SO_4 ω , об/мин: 1 – 100; 2 – 200; 3 – 600; 4 – 1200; 5 – 2800. Скорость развертки потенциала $v = 2$ мВ/с. Площадь электрода $S_{\text{электрода}} = 0.28 \text{ см}^2$

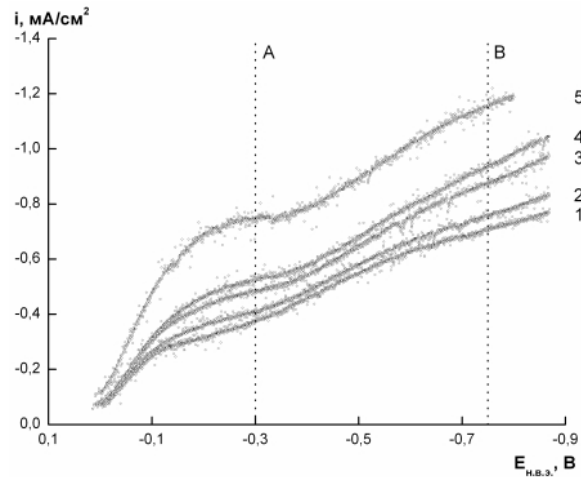


Рис. 4. Вольтамперограммы электровосстановления кислорода на графитовом электроде покрытом мембраной МФ-4СК, с различной скоростью вращения в 0.1 М растворе Na_2SO_4 ω , об/мин: 1 – 100; 2 – 200; 3 – 600; 4 – 1200; 5 – 2800. Скорость развертки потенциала $v = 2$ мВ/с. Площадь электрода $S_{\text{электрода}} = 0.28 \text{ см}^2$

Коэффициент диффузии кислорода в мембране, нанесенной на графитовую поверхность и погруженной в раствор электролита, был определен из вольтамперного метода с линейной разверткой в неподвижном растворе (рис. 6). Взаимосвязь между потенциалом пика и скоростью развертки потенциала для необратимой химической реакции можно представить в виде [8]:

$$E_p = E_{1/2} + \frac{b}{2} \left[1.04 - \lg \frac{b}{D} - 2 \lg k_f + \lg v \right]. \quad (7)$$

где E_p – потенциал пика, $E_{1/2}$ – потенциал полувольты, b – тафелевский наклон, D – коэффициент диффузии, k_f – константа скорости, v – скорость развертки потенциала.

Перестроим экспериментальные поляризационные кривые при разной скорости развертки потенциала для графитового электрода, покрытого мембраной МФ-4СК, и компактного графитового электрода (рис. 6 и 7) в критериальных координатах зависимости потенциала пика E_p от логарифма скорости развертки потенциала $\lg v$ (рис. 8). По уравнению (7) для графитового электрода и графитового электрода, покрытого мембраной, становится возможным определить соотношение коэффициентов диффузии молекулярного кислорода в объеме раствора (D) и в перфторированной мембране МФ-4СК (\bar{D}). Соотношение D/\bar{D} составило 31. При этом предполагается, что согласно [8] величины $E_{1/2}$, b , k_f близки для компактного и покрытого мембраной графитовых электродов.

Коэффициент диффузии молекулярного кислорода в объеме 0.1 М раствора Na_2SO_4 равен $D = 1.93 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [14]. Найденный коэффициент диффузии \bar{D} молекулярного кислорода в перфторированной мембране МФ-4СК представлен в таблице. Для сравнительного анализа приведены коэффициенты диффузии молекулярного кислорода в зарубежном аналоге мембраны МФ-4СК – перфторированной мембране Nafion [8].

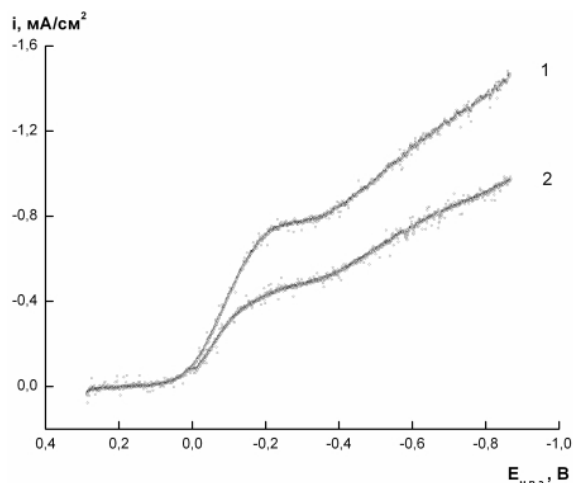


Рис. 5. Вольтамперограммы электровосстановления кислорода на вращающемся электроде в 0.1 М растворе Na_2SO_4 при $\omega = 600$ об/мин и $v = 2$ мВ/с: 1 – графит; 2 – графит, покрытый МФ-4СК

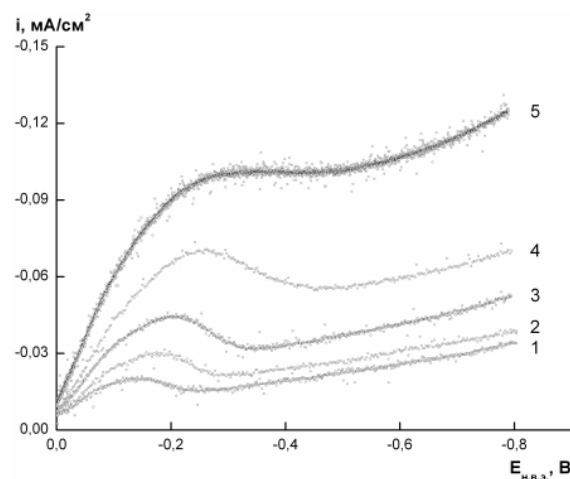


Рис. 6. Вольтамперограммы электровосстановления кислорода на неподвижном графитовом электроде, покрытом мембраной МФ-4СК, с различной скоростью развертки потенциала в 0.1 М растворе Na_2SO_4 v , мВ/с: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50; 5 – 100

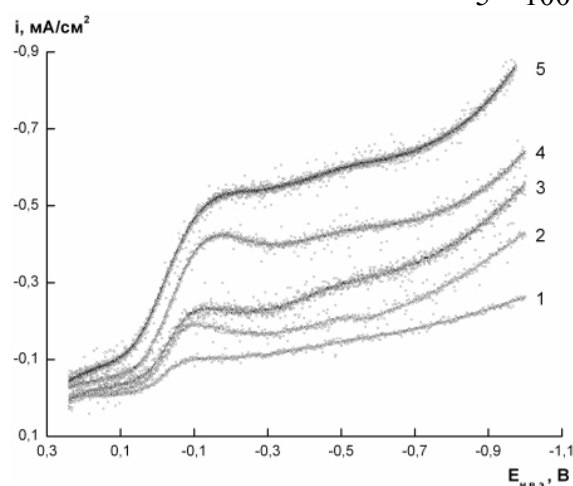


Рис. 7. Вольтамперограммы электровосстановления кислорода на неподвижном графитовом электроде с различной скоростью развертки потенциала в 0.1 М растворе Na_2SO_4 v , мВ/с: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50; 5 – 100

Таблица. Коэффициент диффузии D и \bar{D} молекулярного кислорода в объеме раствора и полимерных мембранах МФ-4СК и Nafion

Среды	$D \cdot 10^{-9}$, м ² /с	$\bar{D} \cdot 10^{-11}$, м ² /с
Раствор	1.9 [14]	-
МФ-4СК	-	6.2
Nafion	-	3.3 - 4.0 [8]

Исследование кинетики электровосстановления молекулярного кислорода на компактном графитовом электроде и графитовом электроде, покрытом перфторированной мембраной МФ-4СК проводили с помощью вращающегося

дискового электрода. Предельный ток на вращающемся дисковом электроде подчиняется уравнению [10]

$$j_{lim} = B\omega^{0.5}, \quad (8)$$

где j_{lim} – предельная плотность тока, ω – скорость вращения, B – константа Левича, полученная из уравнения

$$B = 0.62n_eFD^{2/3}Cv^{-1/6}, \quad (9)$$

в котором n_e – количество электронов, F – постоянная Фарадея, D – коэффициент диффузии, C – концентрация O_2 в растворе, v – кинематическая вязкость.

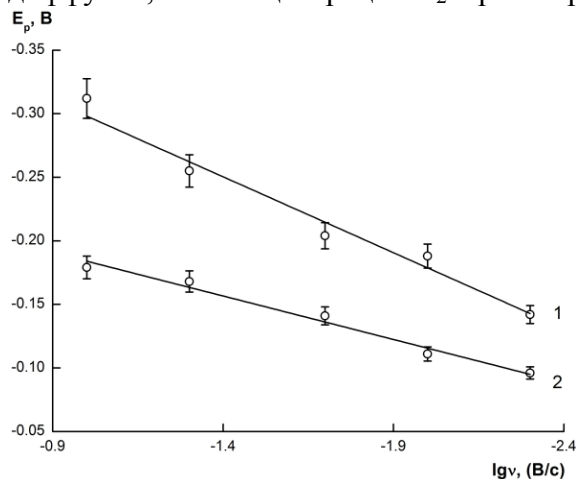


Рис. 8. Зависимость потенциала пика E_p от логарифма скорости развертки потенциала v : 1 – графитовый электрод; 2 – графитовый электрод, покрытый мембраной МФ-4СК

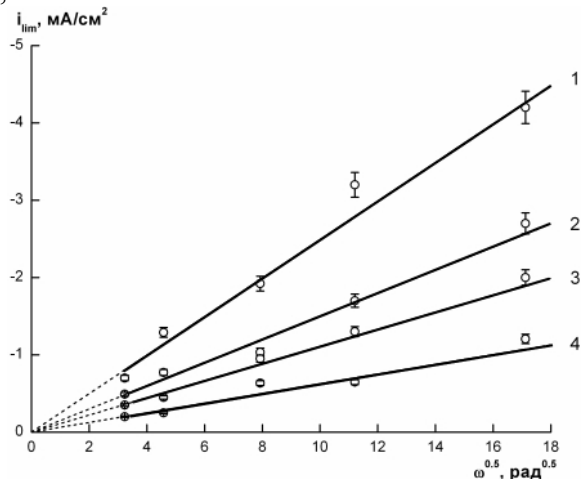


Рис. 9. Зависимость предельного тока i_{lim} электровосстановления молекулярного кислорода от скорости вращения электрода ω для компактного графитового электрода (рис. 3) 1 – волна А, 2 – волна В; и для графитового электрода, покрытого мембраной МФ-4СК (рис. 4) 3 – волна А, 4 – волна В

Из зависимости предельного диффузионного тока i_{lim} от корня квадратного из скорости вращения электрода $\sqrt{\omega}$ (рис. 9) было рассчитано количество электронов, соответствующих первой и второй волнам электровосстановления молекулярного кислорода на компактном графитовом электроде и графитовом электроде, покрытом мембраной МФ-4СК. Наклон отличается из-за разности коэффициентов диффузии. Как и в случае компактного графитового электрода, так и для графитового электрода, покрытого мембраной МФ-4СК, первой волне электровосстановления молекулярного кислорода до пероксида водорода соответствует два электрона, а области потенциалов, соответствующих второй волне реакции (суммарному процессу восстановления O_2 до OH^- -ионов) – четыре [15]. Кроме того, линейная зависимость $i_{lim} - \sqrt{\omega}$ указывает на диффузионный механизм электровосстановления молекулярного кислорода как в случае компактного графитового, так и графитового электрода, покрытого мембраной МФ-4СК.

Заключение

Определена диффузионная проницаемость перфторированной сульфокатионообменной мембраны МФ-4СК по отношению к молекулярному кислороду в 0.1 М растворе Na₂SO₄. Найденный коэффициент диффузии кислорода в мембране МФ-4СК составляет $6.2 \cdot 10^{-7}$ см²/с, что в тридцать раз меньше коэффициента диффузии молекулярного кислорода в растворе 0.1 М Na₂SO₄. Установлено, что наличие полимерного слоя перфторированной мембраны на поверхности графитового электрода обуславливает диффузионные ограничения реакции, не изменяя количество электронов, присоединяемых к молекуле кислорода при электровосстановлении.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда
Фундаментальных исследований
(гранты № 09-03-00554, № 10-08-91331_ННИО и 10-08-00847).*

Список литературы

1. Ярославцев А.Б., Кононенко В.В. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 3-4. С. 44-65.
2. Добровольский Ю. А., Джаннаш П., Лаффит Б., Беломоина Н. М., Русанов А. Л., Лихачев Д. Ю. Успехи в области протонпроводящих полимерных электролитных мембран // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 5. С. 515-527.
3. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Лоза Н.В., Сычева А.А.-Р. Исследование электрохимического поведения композитов на основе МФ-4СК и полианилина методом мембранной вольтамперометрии // Электрохимия. 2007. Т. 43. №12. С. 1417-1426.
4. Новикова С.А., Ярославцев А.Б. Синтез и транспортные свойства мембранных материалов с металлическими частицами меди и серебра // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. № 6. С. 887-892.
5. Андреев В.Н., Золотаревский В.И. Строение и свойства композитных электродов нафион-полианилин-Pd // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 2. С. 213-218.
6. Тусеева Е.К., Михайлова А.А., Хазова О.А., Гринберг В.А., Куртакис К. Платино-рутениевые катализаторы, полученные путем ионного обмена в слоях Нафиона // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 12. С. 1476-1484.
7. Costamagna P. and Srinivasan S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part I. Fundamental scientific aspects // J. Power Sources. 2001. Vol. 102. №1-2. P. 242-252.
8. Zecevic S.K. Kinetics of O₂ reduction on a Pt electrode covered with thin film of solid polymer electrolyte. // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. № 9. P. 2973-2982.
9. Алпатова Н.М., Овсянникова Е.В., Тополев В.В. и др. Анодная полимеризация тетрааминофталоцианина алюминия и электрокатализ этого процесса полимерным перфторированным катионитом МФ4-СК // Электрохимия. 2001. Том 37. №5. С. 517-522.
10. Кинетика сложных электрохимических реакций / Под ред. В.Е. Казаринова. М.: Наука. 1981. С. 312.
11. Wroblowa H.S., Pan Y.C. Razumney G. Elektroreduction of oxygen: A new mechanistic criterion // J. Electroanal. Chem. 1976. P.195-201.

12. Багоцкий В.С., Некрасов Л.Н., Шумилова Н.А.. Электрохимическое восстановление кислорода // Успехи химии. 1965. Т. 34. №. 10. С. 1697-1720.
13. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия: Учебник для вузов. М.: Химия. 2001. С. 558.
14. Vukmirovic M.B., Vasiljevic N., Dimitrov N., Sieradzki K. Diffusion-limited current density of oxygen reduction on copper // J. Electrochem. Soc. 2003. Vol. 150. №1. P. 1310-1315.
15. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во Московского университета. 1952. С. 319.
-

Кравченко Тамара Александровна – д.х.н., профессор кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 208-538

Соляникова Александра Сергеевна – студент 3 курса химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Горшков Владислав Сергеевич – инженер Исследовательской лаборатории ОАО ВСКБ «Рикон», Воронеж

Чайка Михаил Юрьевич – начальник Исследовательской лаборатории ОАО ВСКБ «Рикон», Воронеж, тел. (4732) 461398

Kravchenko Tamara A. – D. Sc., professor of the chair of physical chemistry of Chemistry department of Voronezh State University, Voronezh, e-mail: krav@chem.vsu.ru, krav280937@yandex.ru

Solyanikova Alexandra S. – student, 3d year of studies of Chemistry department of Voronezh State University, Voronezh, e-mail: solyanikova.alexandra@yandex.ru

Gorshkov Vladislav S. – engineer of research laboratory JSC «Ricon», Voronezh, e-mail: vgorsh88@gmail.com

Chayka Michael U. – chief of research laboratory JSC «Ricon», Voronezh, e-mail: chayka@ricon.ru