

УДК 541.138

## Электровосстановление кислорода до пероксида водорода в газодиффузионных электродах в кислых растворах

**Г.А. Колягин\***, **В.Л. Корниенко***Институт химии и химической технологии СО РАН,  
Россия 660049, Красноярск, ул. К. Маркса, 42<sup>1</sup>*

Received 02.03.2009, received in revised form 10.03.2009, accepted 25.03.2009

*Проведено исследование электровосстановления кислорода до пероксида водорода в кислых электролитах в сажевых газодиффузионных гидрофобизированных электродах. В кислых растворах скорость накопления пероксида водорода определяется в основном скоростью дальнейшего восстановления  $H_2O_2$  до воды, которая зависит от концентрации пероксида водорода и катионов водорода в объёме газодиффузионного электрода. Увеличение плотности тока и добавка в кислый электролит бромистого тетрабутиламмония (ТБАБ) способствуют увеличению концентрации нарабатываемого  $H_2O_2$ . Изменение при этом доли тока, идущей на восстановление кислорода до  $H_2O_2$ , и выхода по току зависит от электролитной пористости электрода. Приведённое уравнение зависимости концентрации  $H_2O_2$  от времени электролиза хорошо описывает экспериментальные кривые накопления  $H_2O_2$ .*

*Ключевые слова: восстановление кислорода, пероксид водорода, газодиффузионный электрод.*

### Введение

Пероксид водорода – один из экологически чистых реагентов, т.к. при его разложении получаются только кислород и вода. К электрохимическому способу получения  $H_2O_2$  из  $O_2$  давно проявляется большой интерес в связи с возможностью получения и непосредственного использования растворов  $H_2O_2$  в качестве товарного продукта без предварительного выделения  $H_2O_2$ . Процесс безотходен и позволяет получать пероксид водорода непосредственно на месте потребления [1, 2].

Кислые растворы пероксида водорода могут быть использованы в качестве экологически чистых реагентов для окисления

различных органических и неорганических соединений как для очистки сточных вод, содержащих органические и неорганические вещества, так и для целевого синтеза органических соединений [3]. Процесс генерирования  $H_2O_2$  может быть использован для *in situ* окисления различных веществ непосредственно в электролизёре с применением различных типов электродов [4, 5]. Для проведения процесса электролиза  $H_2O_2$  особый интерес представляют газодиффузионные гидрофобизированные электроды (ГГЭ), которые широко исследуются для интенсификации электрохимических процессов [6].

При электровосстановлении  $O_2$  в сажевых ГГЭ условия электролиза, структура и

\* Corresponding author E-mail address: kolyagin@icct.ru

<sup>1</sup> © Siberian Federal University. All rights reserved

состав электрода влияют как на восстановление кислорода до  $\text{H}_2\text{O}_2$ , так и на дальнейшее восстановление  $\text{H}_2\text{O}_2$  и химическое разложение его до воды, что приводит к уменьшению выхода по току. В щелочном электролите легче происходит восстановление  $\text{O}_2$  до  $\text{H}_2\text{O}_2$  и практически нет дальнейшего восстановления до воды, но наблюдается высокая скорость разложения. В кислых растворах, наоборот, низкая скорость разложения, но высокая скорость дальнейшего восстановления до воды. Таким образом, для успешного восстановления  $\text{O}_2$  до  $\text{H}_2\text{O}_2$  в кислых растворах необходимо, чтобы среда в электролитных порах электрода была щелочная, а вне электрода – кислая.

В данной работе рассмотрено влияние природы (состава) фонового электролита, его рН, плотности тока и содержания фторопласта в электроде на его поляризацию, выход по току пероксида водорода и кинетику его накопления в электролите.

### Экспериментальная часть

Условия проведения экспериментов, устройство электролизёра и методика изготовления электродов подробно изложены в работах [1, 6-9]. Электроды изготавливали из ацетиленовой сажи А-437Э в виде дисков с содержанием фторопласта-4Д (ФТ) 8; 40; 60 мас. % и общей пористостью 65 об. %. Ацетиленовую сажу использовали в виде порошка с диаметром частиц 30-40 нм, с удельной внешней поверхностью  $100 \text{ м}^2/\text{г}$  и зольностью 0,2 %. Фторопласт применяли в виде водной суспензии с содержанием сухого вещества 62 мас. % и стабилизатора 8 мас. % по отношению к сухому веществу.

Кислород подавали в электрод с его тыльной стороны при атмосферном давлении. Катодит перемешивали барботированием аргона через трубку диаметром 1,5 мм со

скоростью 10 мл/мин постоянно (режим перемешивания № 1) или в течение одной минуты со скоростью 38 мл/мин только перед отбором пробы раствора на анализ  $\text{H}_2\text{O}_2$  через каждый час (режим перемешивания № 2). Исследования проводили в стеклянной ячейке с термостатируемой рубашкой с использованием потенциостата П-5848. В качестве катодита (0,023 л) использовали растворы  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , их смеси и добавки тетраалкиламмониевых солей. В качестве анолита – 1 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , анода – платиновую пластину. Катодит и анолит разделяли гомогенной перфторированной сульфокатионитовой мембраной МФ-4СК-100. Потенциал электрода контролировали на его фронтальной стороне относительно хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1М1. Все потенциалы приведены относительно этого электрода сравнения. Плотность тока рассчитывали на единицу видимой фронтальной поверхности, площадь которой составляла  $5 \text{ см}^2$ . Препаративный электролиз проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока 50; 100  $\text{мА}/\text{см}^2$  и  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 6-7 часов. Поляризационные кривые снимали при скорости развёртки потенциала 4 мВ/с. Содержание пероксида водорода в катодите определяли титрованием перманганатом калия. Долю тока ( $\gamma$ ), идущего на восстановление кислорода до пероксида водорода, выходящего из объёма электрода в электролит, определяли газометрически, то есть по величине количества электричества, пошедшего на восстановление определённого объёма кислорода. Выход по току  $\text{H}_2\text{O}_2$  вычисляли исходя из его концентрации в катодите, объёма катодита и количества пропущенного электричества. Таким образом, значение гаммы отражает только процессы, происходящие в электроде, а выход по току связан как с гаммой, так и с процессами разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  в катодитной камере электролизёра.

### Результаты и обсуждение

В табл. 1 представлены результаты электросинтеза  $H_2O_2$  в различных электролитах при плотности тока  $50 \text{ mA/cm}^2$  в электродах с 40 мас. % фторопласта [7, 8].

Установлено, что скорость разложения  $H_2O_2$  во всех случаях подчиняется уравнению

$$V_p = KC, \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация  $H_2O_2$ ,  $K$  – константа скорости разложения  $H_2O_2$ . Выход по току  $H_2O_2$  ( $\eta$ ) и  $\gamma$  зависят от концентрации  $H_2O_2$  и описываются в данном диапазоне концентраций  $H_2O_2$  эмпирическими уравнениями:

$$\eta = b_1 - a_1 C, \quad (2)$$

$$\gamma = b_2 - a_2 C. \quad (3)$$

Коэффициенты этих уравнений приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что с уменьшением рН выход по току, константа скорости разложения  $H_2O_2$  и доля тока  $\gamma$  имеют тенденцию к уменьшению. Зависимость концентрации  $H_2O_2$  в католите от времени электролиза описывается уравнением:

$$C = \frac{\frac{A I b_2}{v} \left\{ \exp \left[ \left( \frac{A I a_2}{v} - K \right) \tau \right] - 1 \right\}}{\frac{A I a_2}{v} - K}, \quad (4)$$

где  $A$  – электрохимический эквивалент  $H_2O_2$ , моль/(А ч);  $I$  – ток электролиза, А;  $v$  – объём католита, л;  $\tau$  – время электролиза, ч [7-9].

Для оценки влияния параметров электролиза на ход кривой накопления и прогнозирования выхода по току, который является одним из важнейших показателей процесса электросинтеза, проанализируем уравнение 4. На рис. 1 приведены кривые накопления при различных параметрах электролиза (табл. 2). В табл. 2 также представлены для сравнения

значения времени, необходимого для получения растворов с  $C_{H_2O_2} = 0,5$  моль/л и получаемые при этом выходы по току. Значения параметров взяты так, чтобы для наглядности кривые не накладывались друг на друга. Все сравнения проведены относительно кривой 6. Кривая 1 рассчитана для идеального случая с максимальным выходом по току, по уравнению:  $C_{H_2O_2} = A \gamma I \tau / v$ .

Как видно из рис. 1 и уравнения (4), множитель  $A I b_2 / v$  определяет первоначальный наклон кривой накопления, то есть скорость накопления  $H_2O_2$ , которая с увеличением концентрации  $H_2O_2$  уменьшается за счёт уменьшения гаммы и увеличения скорости разложения. Наибольшая концентрация  $C_{H_2O_2} = A \gamma I / (K v)$  достигается, когда скорость накопления становится равной скорости разложения  $H_2O_2$ . Значительное влияние на скорость накопления оказывает величина коэффициента  $b_2$  (рис. 1, кривая 7). Уменьшение значений  $K$  и  $a_2$  начинает сказываться на скорости накопления при более высоких концентрациях  $H_2O_2$  (кривые 4 и 5). Величина  $I/v$  является объёмной плотностью тока, и, следовательно, скорость накопления можно увеличить путём увеличения плотности тока или уменьшением объёма католита (рис. 1, кривые 2 и 3). Это может дать в первые часы электролиза концентрацию пероксида водорода большую, чем если бы она была при скорости разложения близкой к нулю и  $\gamma=1$  (рис. 1, кривая 1). Увеличение плотности тока не всегда возможно без уменьшения эффективности электролиза, тогда как уменьшение объёма катодной камеры за счёт уменьшения расстояния между катодом и мембраной также уменьшает и напряжение на электролизере, и скорость разложения за счёт уменьшения площади контакта электролита со стенками электролизёра. Как видно из табл. 2, уменьшение объёма католита, значений  $a_2$  и  $K$  и увеличение тока умень-

Таблица 1. Влияние состава электролита на значения коэффициентов уравнений (1), (2), (3), на  $\gamma$ , выход по току пероксида водорода и его концентрацию после 7 часов электролиза ( $\eta$  и  $\gamma$  выражены в долях единицы)

Состав электролита, моль/л (pH)	$b_1$	$a_1$ , л/моль	$b_2$	$a_2$ , л/моль	$K \times 10^5$ , 1/с	$\gamma$	$C_{H_2O_2}$ , моль/л	$\eta$
0,5 $K_2SO_4$ (pH 6,5)	0,99	0,33	0,97	0,082	3,19	0,89	0,9	0,69
0,495 $K_2SO_4$ + 0,005 $H_2SO_4$ (pH 3,2)	1,0	0,31	0,96	0,024	3,19	0,94	0,92	0,70
0,2 $K_2SO_4$ + 0,087 $H_2SO_4$ (pH 1,4)	1,0	0,28	1,0	0,17	2,36	0,84	0,96	0,73
0,05 $K_2SO_4$ + 0,15 $H_2SO_4$ (pH 0,9)	0,97	0,37	1,0	0,39	2,36	0,68	0,83	0,63
0,1 $H_2SO_4$ (pH 1,0)	0,78	1,8	0,79	3,0	1,31	0,04	0,25	0,32

Таблица 2. Значения параметров электролиза, использованные для расчёта кривых накопления, представленных на рис. 1

№ кривой	Ток, А	$\nu$ , л	$b_2$	$a_2$ , л/моль	$K$ , 1/ч	$\tau^*$ , ч	$\eta^*$ , доля единицы
1	0,25	0,023	1	0	0	2,47	1,00
2	0,25	0,01	1	0,5	0,1	1,33	0,81
3	0,50	0,023	1	0,5	0,1	1,55	0,80
4	0,25	0,023	1	0,01	0,1	2,85	0,86
5	0,25	0,023	1	0,5	0,05	3,10	0,80
6	0,25	0,023	1	0,5	0,1	3,43	0,72
7	0,25	0,023	0,6	0,5	0,1	8,78	0,28

\*  $\tau$  – время электролиза, необходимое для достижения концентрации  $H_2O_2$  0,5 моль/л;  $\eta$  – получаемый выход по току.

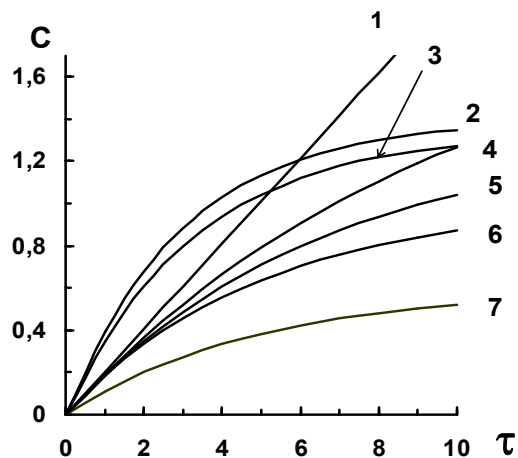


Рис. 1. Влияние параметров электролиза на ход кривых накопления  $H_2O_2$ , рассчитанных по уравнению (4), параметры приведены в табл. 2:  $C$  – концентрация  $H_2O_2$  (моль/л),  $\tau$  – время (ч)

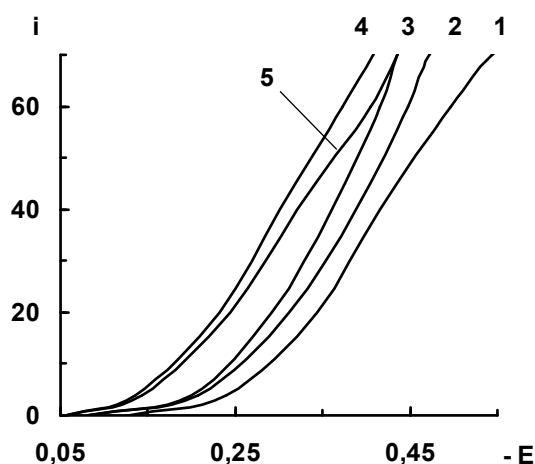


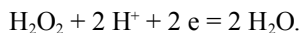
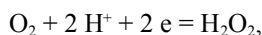
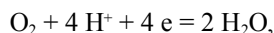
Рис. 2. Поляризационные кривые электровосстановления кислорода, полученные на электроде с содержанием фторопласта 8 мас. % в 0,1 моль/л  $H_2SO_4$  (1) и в растворе 0,025 моль/л  $K_2SO_4$  + 0,12 моль/л  $H_2SO_4$  (2) с добавками ТБАБ в концентрациях (моль/л): 3 – 0,001; 4 – 0,01; 5 – 0,1:  $i$  – плотность тока (мА/см<sup>2</sup>),  $E$  – потенциал электрода (В)

шает время, необходимое для достижения определённой концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$ , и увеличивает выход по току, а уменьшение коэффициента  $b_2$  увеличивает время и уменьшает выход по току.

Значительное влияние на  $\gamma$  оказывает состав электролита. В табл. 3 показано влияние соотношения концентраций  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на гамму и потенциал электрода при плотности тока  $50 \text{ mA/cm}^2$  и равенстве прочих условий электролиза.

Из табл. 3 видно, что увеличение концентрации индифферентного электролита при сохранении рН приводит к увеличению  $\gamma$  и уменьшению поляризации электрода.

По нашему мнению, электросинтез пероксида водорода в наших условиях протекает в режиме диффузионных ограничений по катионам водорода, которые непосредственно принимают участие в восстановлении кислорода по уравнениям:



Подобное явление также хорошо известно в случае выделения водорода на катоде [10]. Подтверждением выше сказанного служит и то, что в кислых растворах наблюдается уменьшение  $\gamma$  за счёт восстановления  $\text{H}_2\text{O}_2$  до воды из-за увеличения подвода к электроду катионов водорода. Так, например, в растворе с рН 0,9 гамма уменьшается почти в 2 раза при перемешивании электролита, тогда как уже при рН 3,2 перемешивание практически не влияет, так как в этом случае активность ионов водорода уменьшается более чем в 100 раз. Значительное увеличение активности катионов водорода внутри электрода и в приэлектродном слое наблюдается в 0,1 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , что и приводит к уменьшению выхода по току. Уменьшение активности ка-

тионов водорода в электроде по сравнению с их активностью в катодной камере связано с тем, что незначительный объём пор, заполненных электролитом (2-10 об. %), приводит к уменьшению эффективных коэффициентов диффузии и электропроводности [11], а следовательно, и к уменьшению диффузионного и миграционного потоков катиона водорода вглубь электрода. Наличие индифферентного электролита и увеличение плотности тока также способствуют увеличению рН в поровом объёме электрода.

Тетраалкиламмониевые соли обладают специфической адсорбцией на поверхности электродных материалов и помогают уменьшению концентрации катионов водорода на этой поверхности, что может повлиять на скорость реакции восстановления  $\text{H}_2\text{O}_2$  до воды. Поэтому нами исследовано влияние добавок в электролит бромистого тетрабутиламмония (ТБАБ) на процесс восстановления кислорода до воды. На рис. 2 изображено влияние концентрации ТБАБ на поляризацию электрода. Здесь же показано положительное влияние добавки сульфата калия к серной кислоте. Увеличение концентрации ТБАБ с  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$  моль/л увеличивает скорость процесса, но дальнейшее увеличение концентрации соли до 0,1 моль/л приводит к уменьшению скорости восстановления кислорода, что обычно и наблюдается в практике электросинтеза. При увеличении плотности тока видна тенденция к уменьшению влияния тетраалкиламмониевых катионов на поляризацию электрода. Особенно это заметно при проведении препаративного электролиза. Присутствие ТБАБ в щелочном электролите (0,5 моль/л  $\text{NaOH}$ ) не оказывает влияния на поляризацию электрода при восстановлении кислорода [9].

В табл. 4 и на рис. 3 и 4 показано влияние плотности тока, режима перемешивания и добавок в электролит (0,2 моль/л  $\text{K}_2\text{SO}_4$  + 0,087

Таблица 3. Влияние соотношения концентраций  $K_2SO_4$  и  $H_2SO_4$  на гамму и потенциал электрода

Состав электролита, моль/л	$[K_2SO_4]/[H_2SO_4]$	pH	$\gamma$	- E, В
0,1 $H_2SO_4$	0	1,0	0,39	0,67
0,0025 $K_2SO_4$ + 0,11 $H_2SO_4$	0,023	1,0	0,52	0,64
0,025 $K_2SO_4$ + 0,12 $H_2SO_4$	0,21	1,0	0,84	0,46
0,05 $K_2SO_4$ + 0,15 $H_2SO_4$	0,33	1,0	0,84	0,46
0,2 $K_2SO_4$ + 0,087 $H_2SO_4$	2,29	1,4	0,88	0,43

Таблица 4. Результаты препаративного электросинтеза пероксида водорода после шести часов электролиза (кривые на рис. 3 и 4)

№	$\Phi T, \text{ мас. \%}$	Плотность тока, $\text{мА/см}^2$	$C, \text{ моль/л}$	$\gamma, \text{ *}$	$\eta, \text{ *}$	Вид уравнения $\gamma=b_2-a_2C$	Вид уравнения $\eta=b_1-a_1C$	K, 1/ч
1	8 %	50	0,87	0,81	0,75	0,95-0,16C	0,95-0,22C	0,073
2		100	1,82	0,90	0,89	0,94-0,042C	0,94-0,058C	0,044
3**		100	1,91	0,95	0,92	const = 0,95	0,95-0,034C	0,045
4***		50	0,57	-	-	0,86-0,9C	0,87-0,63C	0,045
5	60 %	50	0,87	0,66	0,73	0,99-0,37C	0,94-0,23C	0,052
6		100	1,11	0,49	0,56	0,89-0,43C	0,89-0,37C	0,085
7**		100	1,43	0,73	0,73	0,88-0,16C	0,86-0,15C	0,064
8***		50	0,54	-	-	1,0-1,4C	1,0-0,89C	0,033

\*C – концентрация  $H_2O_2$ ,  $\eta$  – выход по току  $H_2O_2$ , значения  $\gamma$  и  $\eta$  в долях единицы при  $C=0,9$  моль/л. \*\*Добавление в электролит 0,01 моль/л ТБАБ. \*\*\*Режим перемешивания католита №1.

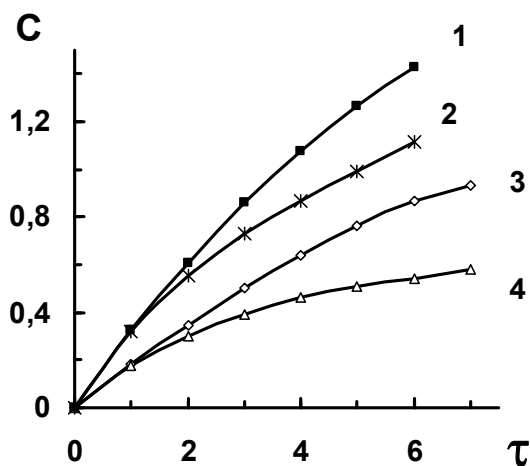


Рис. 3. Кривые накопления  $H_2O_2$ , полученные на электроде с содержанием фторопласта 60 мас. %. Точки – экспериментальные значения, линии расчёта по уравнению (4) с коэффициентами из табл. 4. Плотность тока ( $\text{мА/см}^2$ ): 1,2 – 100; 3,4 – 50. Электролит: 0,2 моль/л  $K_2SO_4$  + 0,087 моль/л  $H_2SO_4$  (2,3,4) и с добавкой 0,01 моль/л ТБАБ (1). Режим перемешивания: 1,2,3 – № 2; 4 – № 1. C – концентрация  $H_2O_2$  (моль/л),  $\tau$  – время (ч)

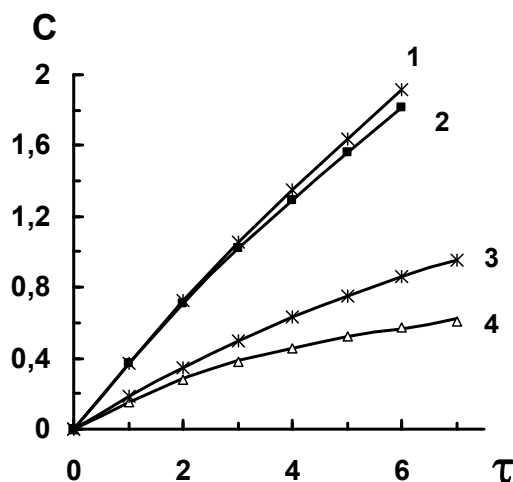


Рис. 4. Кривые накопления  $H_2O_2$ , полученные на электродах с содержанием фторопласта 8 мас. %. Точки – экспериментальные значения, линии расчёта по уравнению (4) с коэффициентами из табл. 4. Плотность тока ( $\text{мА/см}^2$ ): 1,2 – 100; 3,4 – 50. Электролит: 0,2 моль/л  $K_2SO_4$  + 0,087 моль/л  $H_2SO_4$  (2,3,4) и с добавкой 0,01 моль/л ТБАБ (1). Режим перемешивания: 1,2,3 – № 2; 4 – № 1. C – концентрация  $H_2O_2$  (моль/л),  $\tau$  – время (ч)

моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ТБАБ на электросинтез  $\text{H}_2\text{O}_2$  в электродах с содержанием фторопласта 8 и 60 мас. % [9].

Как видно из приведенных в табл. 4 результатов, добавка ТБАБ и увеличение плотности тока не меняют линейной зависимости гаммы и выхода по току от концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Скорость разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  и кривые накопления описываются уравнениями 1 и 4, и, как видно из рис. 3 и 4, экспериментальные кривые хорошо описываются уравнением (4).

С увеличением содержания фторопласта с 8 до 60 мас. % электролитная пористость уменьшается с 8 до 1,3 об. %. Увеличение плотности тока увеличивает скорость накопления и концентрацию пероксида водорода, но изменение при этом гаммы, а следовательно, и выхода по току зависит от электролитной пористости электрода. Это объясняется тем, что у электродов с меньшим содержанием фторопласта, а значит, с большим объемом заполненных электролитом пор, зона реакции распространяется на большую глубину от фронтальной поверхности, чем у электродов с большим содержанием фторопласта, что приводит к увеличению затруднений по доставке катионов водорода вглубь электрода. С увеличением плотности тока увеличивается потребность в ионах водорода, а так как доставка их в зону реакции на большую глубину более затруднена, то, следовательно, активность ионов  $\text{H}^+$  в электродах с большей электролитной пористостью будет ниже, чем в электродах с меньшей электролитной пористостью. Значит, и скорость дальнейшего восстановления  $\text{H}_2\text{O}_2$  будет меньше. Необходимо отметить, что в нейтральных и щелочных растворах синтез  $\text{H}_2\text{O}_2$  протекает с участием молекул воды, которой имеется большой избыток, и данные эффекты не наблюдаются. Значительное влияние концентрации протонов видно также по влиянию перемешивания

католита, которое уменьшает внешнедиффузионные ограничения по катиону водорода (кривые 4 на рис. 3, 4).

Увеличение гаммы при добавлении в электролит ТБАБ возможно из-за увеличения скорости восстановления кислорода до  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии тетраалкиламмониевых катионов [12] и уменьшения скорости дальнейшего восстановления  $\text{H}_2\text{O}_2$  до воды. Уменьшение скорости восстановления  $\text{H}_2\text{O}_2$  связано с уменьшением активности ионов водорода в присутствии тетраалкиламмониевых ионов. Например, в [12] показано, что сульфат тетрабутиламмония значительно понижает скорость восстановления  $\text{H}_2\text{O}_2$  до воды. Расчёты, проведённые в [13] для кислого раствора, содержащего хлористый трикаприлметиламмоний, показывают, что адсорбированные на электроде тетраалкиламмониевые катионы могут увеличить рН электролита в пределах диффузного слоя с 0,9 до 9,4.

### Заключение

Таким образом, в сажевых газодиффузионных электродах в кислых электролитах на скорость процесса электрохимического восстановления  $\text{O}_2$  до  $\text{H}_2\text{O}_2$  и его выход по току значительное влияние оказывает активность катионов водорода в электролитных порах электрода, которая зависит от состава электролита, электролитной пористости электрода, плотности тока и интенсивности перемешивания электролита. Приведённое уравнение зависимости концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  от времени электролиза хорошо описывает экспериментальные кривые накопления  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Полученные результаты показывают, что при электровосстановлении кислорода в сажевых газодиффузионных электродах в кислых электролитах можно получать растворы  $\text{H}_2\text{O}_2$  с концентрацией до 2 моль/л с выходом по току до 90 %.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-ККФН-Сибирь 09-03-98000.*

### Список литературы

1. Корниенко В.Л., Колягин Г.А., Салтыков Ю.В. Электросинтез  $H_2O_2$  из  $O_2$  на углеродистых электродах в щелочной среде // ЖПХ. 1999. Т. 72. № 3. С. 353-361.
2. Yamanaka I., Hashimoto T., Ichihashi R., Otsuka K. Direct synthesis of  $H_2O_2$  acid solutions on carbon cathode prepared from activated carbon and vapor-growing-carbon-fiber by a  $H_2/O_2$  fuel cell. // *Electrochimica Acta*. 2008. V. 53. P. 4824–4832.
3. Огибин Ю. Н., Элинсон М.Н., Никишин Г.И. Органический электросинтез с использованием медиаторных систем окисления // *Успехи химии*. 2009. Т.78. №2. С. 99-150.
4. Колягин Г.А., Корниенко В.Л., Ветошкина О.В. Непрямое электрохимическое окисление бурого угля пероксидом водорода, генерируемым из кислорода в газодиффузионном электроде // ЖПХ. 2000. Т.73. №10. С. 1734-1735.
5. Корниенко В.Л., Колягин Г.А. Непрямое окисление органических веществ интермедиатами восстановления кислорода // *Электрохимия*. 2003. Т. 39. № 12. С. 1462-1470.
6. Корниенко В.Л., Колягин Г.А. Электросинтез в пористых гидрофобизированных электродах // *Российский химический журнал*. 2005. Т. 49. № 5. С. 129-136.
7. Колягин Г.А., Корниенко В.Л. Кинетика накопления пероксида водорода в кислых и нейтральном водных растворах при электровосстановлении кислорода в сажевом гидрофобизированном электроде // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2000. Т.8. №6. С. 803-807.
8. Колягин Г.А., Корниенко В.Л. Кинетика накопления пероксида водорода при электросинтезе из кислорода в газодиффузионном электроде в кислых и щелочных растворах // ЖПХ. 2003. Т.76. № 7. С. 1103-1108.
9. Колягин Г.А., Корниенко В.Л. Влияние тетраалкиламмониевых солей и плотности тока на электросинтез пероксида водорода из кислорода в газодиффузионном электроде в кислых растворах // ЖПХ. 2006. Т.79. № 5. С. 757-761.
10. Кублановский В. С., Потоцкая В. В. Определение концентрации ионов в прикатодном слое при электролизе воды в присутствии солей с гидролизующимся анионом // *Электрохимия*. 1977. Т.13. С. 225-229.
11. Тарасевич М.Р. *Электрохимия углеродных материалов*. М.: Наука, 1984. 275 с.
12. Анурова А. И., Чернова Л.А., Ротинян А.Л. К вопросу о влиянии добавок на электродное поведение перекиси водорода // *Сборник работ по химическим источникам тока*. Л.: Энергия, 1973. Вып. 8. С. 191-197.
13. Gyenge E. L., Oloman C. W. Influence of surfactants on the electroreduction of oxygen to hydrogen peroxide in acid and alkaline electrolytes // *J. Appl. Electrochem*. 2001. V. 31. № 2. P. 233-243.



## **Electroreduction of Oxygen to Hydrogen Peroxide in Gas-Diffusion Electrodes in Acid Solutions**

**Gennady A. Kolyagin and Vasily L. Kornienko**

*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,  
42 K. Marx st., Krasnoyarsk, 660049 Russia*

---

*Electroreduction of oxygen to hydrogen peroxide in gas-diffusion hydrophobized porous electrodes, made of acetylene black, in acidic electrolytes was studied. In acidic solutions, the rate of hydrogen peroxide accumulation is mainly determined by the rate of subsequent  $H_2O_2$  reduction to water, which depends on the concentration of  $H_2O_2$  and hydrogen ions in the volume of the gas-diffusion electrode. An increase in the current density and addition of tetrabutylammonium bromide to an acid electrolyte make higher the concentration of  $H_2O_2$ . In this case, the change in the fraction of the current expended for oxygen reduction to  $H_2O_2$  and in the current efficiency depend on the electrolyte porosity of the electrode. The equations relating concentration of  $H_2O_2$  and electrolysis duration, presented in the communication, well describe experimental curves of  $H_2O_2$  accumulation.*

*Keywords: oxygen reduction, hydrogen peroxide, gas-diffusion electrode.*

---