

03;12

Полианилин на углеродной основе как анодный катализатор — путь к созданию бесплатиновых топливных элементов

© А.Г. Забродский, М.Е. Компан, В.Г. Малышкин, И.Ю. Сапурина

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

E-mail: mal@poly-aniline.com

Институт высокомолекулярных соединений РАН, С.-Петербург

E-mail: sapurina@hq.macro.ru

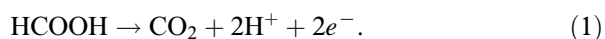
Поступило в Редакцию 11 апреля 2006 г.

Экспериментально показана эффективность использования полианилина на углеродном носителе в качестве анодного катализатора в топливном элементе (ТЭ) с прямым электроокислением муравьиной кислоты. В макете ТЭ с таким бесплатиновым композитным анодом достигнута мощность 5 mW/cm^2 при комнатной температуре.

PACS: 82.47.Gh, 82.65.+r, 82.45.Fk

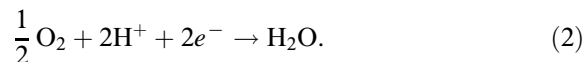
1. Главное преимущество использования жидкого органического топлива по сравнению с водородом — простота хранения и перезаправки ТЭ. Из ТЭ, использующих жидкое топливо, наиболее изучены ТЭ с прямым электроокислением метанола (DMFC) [1]. Среди других жидких органических топлив в качестве перспективного рассматривается также муравьиная кислота. В ТЭ с прямым электроокислением муравьиной кислоты (DFAFC) [2] несколько меньшая по сравнению с метанолом энергетическая емкость топлива компенсируется рядом других преимуществ: простотой реакции и соответственно облегченной задачей подбора катализатора, а также меньшей диффузией топлива через протонпроводящую (нафионовую) мембрану.

Как известно, на аноде ТЭ с прямым электроокислением органических веществ топливо окисляется с образованием CO_2 (в случае полного окисления), например в случае DFAFC:



Активное выделение углекислого газа служит одним из надежных видимых проявлений протекания этой реакции.

На катоде идет восстановление молекулярного кислорода O_2 с образованием воды H_2O :



Заметим, что катодная реакция (2) — общая для всех ТЭ с протон-проводящей мембраной, использующих в качестве окислителя кислород.

Главными проблемами, в той или иной мере присущими всем ТЭ с прямым электроокислением органических молекул, являются следующие:

а) отдаваемая полезная мощность ограничена скоростью анодной реакции и при комнатных температурах обычно составляет $5-20 \text{ mW/cm}^2$ [3-5];

б) кроссовер (crossover) топлива через нафиеоновую мембрану на катод и его окисление уже на катоде, что эквивалентно включению встречной ЭДС в ТЭ [4,6], т.е. уменьшению мощности и снижению КПД;

в) разрушение нафиеоновой мембраны некоторыми видами топлив при длительной работе ТЭ.

Анод и катод ТЭ представляют собой электроды с каталитическими покрытиями, обычно на основе платины. Ее ограниченные запасы на Земле стимулируют интерес к созданию катализаторов ТЭ без использования платины.

Для катодной реакции (2) уже известны катализаторы без металлической платины, такие как: макроциклические комплексы (см. [3,7] и ссылки в них); биологические вещества [8]; соединения переходных металлов [3,6,7]. Сообщалось также о каталитической активности полианилина в реакции восстановления кислорода в воздушно-металлических источниках тока [9]. Эти соединения обладают меньшей, по сравнению с платиной, каталитической активностью, однако их совершенствование и дальнейшее практическое использование перспективно.

В последнее десятилетие для создания узлов ТЭ активно используют электропроводящие полимеры (синтетические металлы) — полианилин, полипиррол, политиофен [10-12]. В ряде работ [3,13], включая наши ранние работы [14,15], указывалось на возможность использования

полимеров с электрон-протонной проводимостью, таких как полианилин для повышения эффективности работы катализаторов платиновой группы [16].

Для анодной реакции (1) катализаторы, не использующие металлы платиновой группы, практически неизвестны. Существуют отдельные сообщения о каталитической активности полианилина в реакции анодного окисления водорода [17], метанола [18] и аскорбиновой кислоты [19].

В полианилине высокий уровень электронной проводимости дырочного типа ($1-10 \text{ S/cm}$ [11,12]) может сочетаться с протонной проводимостью (до 10^{-2} S/cm [15,20,21]). Смешанная проводимость полимера является критически важной в электрохимических процессах, связанных с одновременным транспортом протонов и электронов. Отметим также, что структура полианилина очень многообразна, полимер содержит бензоидные и хиноидные фрагменты, соединенные через атомы азота, находящиеся в различной степени окисления и протонирования. Соотношение количества фрагментов различных типов может обратимо меняться в зависимости как минимум от двух параметров реакционной среды: окислительного потенциала и степени кислотности [11]. Это предоставляет возможности широкого варьирования свойств полимера.

2. В настоящей работе мы сообщаем о наблюдении процесса электрохимического окисления муравьиной кислоты в ТЭ, анод которого состоял из углеродного материала, покрытого нанослоем полианилина (100 nm). Эмералдиновая форма полианилина была получена при окислении анилина пероксидисульфатом аммония непосредственно на поверхности волокон пористого углеродного материала [22]. Полианилин прочно сорбирован на углеродную подложку. Нанослой полимера капсулирует углеродные волокна во всем объеме пористой углеродной матрицы, и содержание полианилина достигает 20% от общего веса композита.

В работе использовалась электрохимическая ячейка, показанная на рис. 1. Поскольку предметом исследования является анодная реакция, использовалась „катодная полусборка“ [23]. Она представляла собой мембрану Nafion 117 со стандартным DMFC катодом, содержащим платину в количестве 4 mg/cm^2 . Катод находился в воздушной среде с естественной конвекцией.

Анод представлял собой Torray TGPН-060 углеродный картон с нанесенным, как описано выше, полианилином. Этот картон прижи-

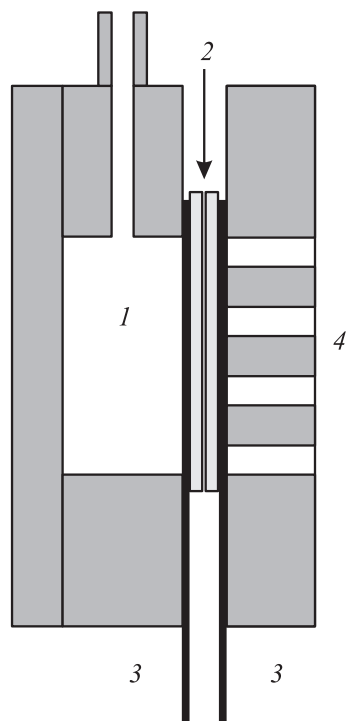


Рис. 1. Конструкция электрохимической ячейки с использованием полусборки: 1 — объем для жидкого топлива, 2 — мембранно-электродная сборка (см. описание в тексте), 3 — пластинчатые электроды с отверстиями, 4 — каналы в корпусе для прохода воздуха. Уплотнения и сжимающие устройства не показаны.

мался к нафionу более толстым углеродным картоном без полианилина, который служил одновременно электродом и газодиффузионным слоем. В качестве топлива использовалась 5%-ная муравьиная кислота (НСООН) в 0.5 М водном растворе H_2SO_4 .

Поскольку в эксперименте использовалось топливо с ионной проводимостью, проблемы качества контакта в анодной области не являлись критическими, так как протоны могли легко переходить из одной среды в другую через ионсодержащее топливо.

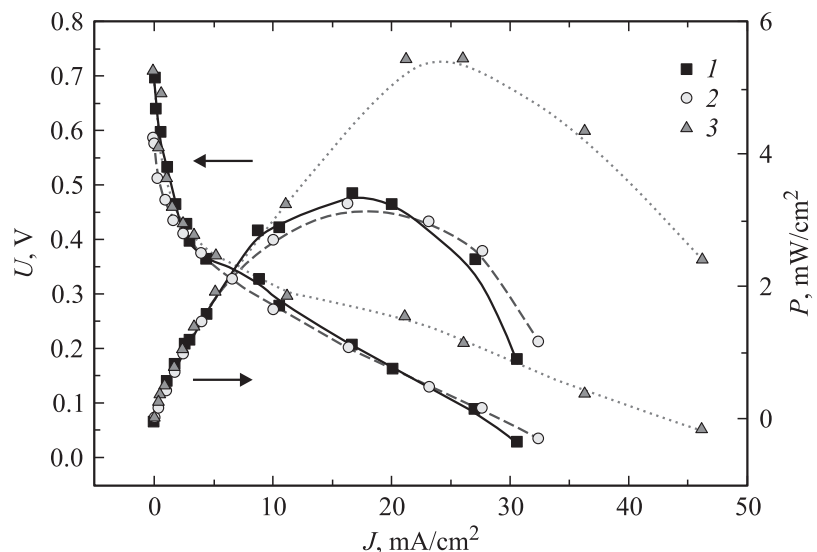


Рис. 2. Семейство нагрузочных кривых макета ТЭ. Зависимости напряжения (по левой шкале) и удельной мощности (по правой шкале) от плотности тока в элементе. 1, 2, 3 — три последовательных эксперимента с интервалом 10 min.

Полученные экспериментально нагрузочные характеристики ТЭ показаны на рис. 2. Зависимость напряжения на выходе ТЭ от плотности тока через мембрану имеет типичный вид. Кривые начинаются около 0.7 V при нулевых токах и относительно резко спадают при плотностях тока до 5 mA/cm². Дальнейшее, более пологое падение позволяет оценить внутреннее сопротивление использовавшегося макета ТЭ. Оно составляет порядка 10 Ω · cm². Максимальная удельная мощность, достигнутая в наших экспериментах, составляет 5 mW/cm². Это соответствует типичным образцам ТЭ на метаноле, работающим при комнатной температуре 20°C [3,4]. В области больших плотностей токов 10–40 mA/cm² наблюдалась заметная невоспроизводимость от измерения к измерению.

Как указывалось выше, активное газовыделение на анодной стороне ТЭ с муравьиной кислотой является надежным критерием того, что реакция (1) действительно протекает. В тех случаях, когда исследовав-

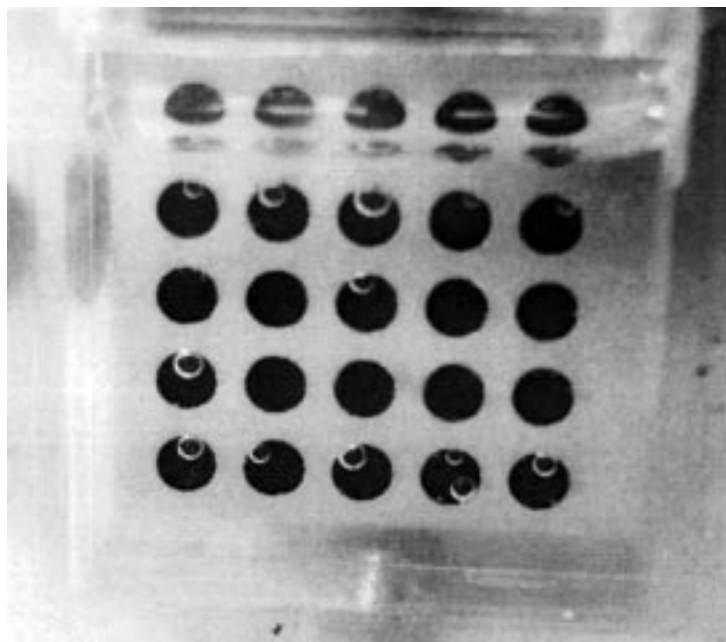


Рис. 3. Выделение CO_2 -газа на аноде ТЭ.

шийся ТЭ замыкался на низкоомную нагрузку и через ТЭ протекал значительный ток, наблюдалось активное выделение пузырьков CO_2 газа (см. рис. 3).

Количество выделяющегося газа было измерено и сопоставлено с зарядом, перенесенным током в ТЭ. В расчетах принимали, что окисление 1 молекулы НСООН приводит к протеканию заряда в $2 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \text{C}$. Объем CO_2 , рассчитанный по перенесенному заряду, в 1.8 раза превышал объем выделившегося CO_2 . Причина такого значительного расхождения нами пока не выяснена. В качестве возможного источника расхождения анализировался следующий механизм: часть тока, в принципе, могла бы быть обусловлена доокислением полианилина в его пернигранилиновую форму. Однако подсчет показал, что даже в случае полного окисления всего имевшегося полианилина заряд,

обусловленный этим процессом, был бы на два порядка меньше, чем полный заряд, протекший в эксперименте.

Таким образом, электроокисление муравьиной кислоты — единственный процесс, который может быть ответственным за выделение электроэнергии в исследованном ТЭ. Кроме того, если бы наблюдавшийся ток был обусловлен окислением полианилина, выходной ток ТЭ с неизбежностью должен был бы падать, что не наблюдалось в эксперименте.

Эксперименты на протяжении первых двух дней не обнаружили систематического снижения мощности. В показанной на рис. 2 группе кривых те из них, которые характеризовались максимальным током и мощностью, были получены в последнем эксперименте серии. Наблюдалось обратимое снижение тока и мощности в результате „выгорания“ топлива в топливном объеме ТЭ, что восстанавливалось при добавлении нового топлива. В последующие дни наблюдалось снижение тока и примерно пропорциональное снижение напряжения холостого хода ТЭ до 0.4 V, а в течение следующей недели и ниже. Мы интерпретируем это как следствие диффузии муравьиной кислоты сквозь мембрану (crossover), что приводит к проникновению топлива на сторону окислителя и эквивалентно включению встречной ЭДС в ТЭ [4,6], а также возможной деградации поверхности нафтионовой мембраны в муравьиной кислоте.

Авторы хотят отметить устойчивость результатов. Эффект электрохимического окисления муравьиной кислоты не являлся специфичным для определенного вида углеродного материала. Удельные мощности 3–5 mW/cm² были получены в макете ТЭ, где в качестве углеродной основы, на которую наносился полианилин, вместо упомянутого выше Toray TGRN-060 использовалась углеродная ткань типа Kinol ACC-10-20 и углеродная ткань типа Бусофит Т-1-55.

Таким образом, выполненные эксперименты с очевидностью демонстрируют каталитическую активность полианилина в анодной реакции электроокисления муравьиной кислоты.

3. Соображения о природе каталитической активности полианилина в анодной реакции могут быть высказаны лишь предположительно. Возможным механизмом является восстановление эмералдиновой формы полианилина до лейкоэмералдиновой формы, приводящее к окислению муравьиной кислоты; на следующей стадии лейкоэмералдин электроокисляется до эмералдина, отдавая электрон в анодный элек-

трод. Мы предполагаем, что окислительно-восстановительный переход эмералдиновой формы полианилина в низшую степень окисления — лейкоэмералдиновую форму является медиатором процесса переноса электрона и ускоряет окисление муравьиной кислоты.

Отдельным вопросом является роль границы углерод/полианилин в усилении каталитической активности. Можно предположить, что, поскольку полианилин является электронным проводником *p*-типа [24], а углеродные материалы обладают металлической проводимостью, в области границы образуется потенциальный барьер наподобие барьера Шотки. Поскольку полианилин является средой, проницаемой для жидкости (в данном случае для муравьиной кислоты), молекулы HCOOH вблизи протонпроводящей мембраны оказываются в сильном электрическом поле, что неизбежно будет вызывать их поляризацию и, в принципе, может привести к уменьшению энергии диссоциации. Близкое по природе явление — поляризация и последующая ионизация мелких примесных состояний в электрическом поле — известно в физике полупроводников [25].

4. Итак, в работе экспериментально показано, что полианилин на углеродном носителе обладает высокой каталитической активностью в анодной реакции электроокисления (1) ТЭ типа DF AFC. Они продемонстрированы в работающем макете ТЭ с бесплатиновым композитным анодом „полианилин на углеродном носителе“, обеспечивающим мощность до 5 mW/cm^2 при продолжительной работе. В сочетании с имеющейся информацией в литературе по бесплатиновым катализаторам в катодной реакции это делает реальным создание ТЭ без платинового катализатора, что представляет предмет наших дальнейших исследований [26].

Работа поддержана грантами президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-5920.2006.2, ФАНИ 02.434.11.7054, РФФИ 06-02-16991а и РФФИ 04-02-16672а.

Список литературы

- [1] *NASA JPL Press Release*. 1995.
http://www.jpl.nasa.gov/releases/95/release_1995_9546.html
- [2] *Rice C., Ha S., Masel R.I., Waszczuk P., Wieckowski A., Tom Barnard // Journal of Power Sources*. 2002. V. 111. P. 83–89.

- [3] *Update on status of Direct Methanol Fuel Cells*, Contractor: QinetiQ. Prepared by R.W. Reeve, ETSU F/03/00232/REP. DTI/Pub URN 02/592, 2002. <http://www.dti.gov.uk/renewables/publications/pdfs/f0300232.pdf>
- [4] *Larminie J., Dicks A. Fuel Cell Systems Explained*. Wiley, John & Sons, 2003.
- [5] *Operational Guide for E-TEK DMFC MEA, 2005–2006*, Pemeas, E-Tek division, T/A Pemeas USA, 39 Veronica Avenue, Somerset, NJ, 08873, Tel.: +1(732)545 5100, E-mail: sales@etek-inc.com, <http://www.etek-inc.com>.
- [6] *Топливные элементы и электрохимические энергоустановки*. Н.В. Коровин. М.: Изд-во МЭИ, 2005.
- [7] *Bin Wang* // *Journal of Power Sources*. 2005. V. 152. N 1. P. 1–15.
- [8] *Mariyama J., Abe I.* // *Chem. Mater.* 2006. V. 18 (5). P. 1303–1311.
- [9] *Физико-химические основы разработки воздушно-металлических источников тока с катализатором на основе полианилина* / В.З. Барсуков, В.Г. Хоменко, С.В. Чивиков, П.А. Антоненко // *Электрохимическая энергетика*. 2001. Т. 1. С. 30–34.
- [10] *Гранье Ф.* // *УФН*. 1989. Т. 157. В. 3. С. 513–527. http://www.ufn.ru/ufn89/ufn89_3/Russian/r893e.pdf
- [11] *MacDiarmid A.G.* // *Rev. Modern. Phys.* 2001. V. 73. P. 701–712. <http://nobelprize.org/chemistry/laureates/2000/macdiarmid-lecture.pdf>
- [12] *Trivedi D.C.* // *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers* / H.S. Nalwa, ed., John Wiley and Sons, Chichester, 1997. V. 2. P. 505–573.
- [13] *Juttner K.-M., Drillet J.-F., Li L., Dittmeyer R.* (Germany, Frankfurt am Main) *New composite DMFC anode with PEDOT as mixed conductor and catalyst support* // 8th International Frumkin Symposium, „KINETICS OF ELECTRODE PROCESSES“. Moscow, 18–22 October 2005.
- [14] *Компан М.Е., Сапурина И.Ю., Стейжжал Я.* // Тез. докл. I Рос. конф. по физич. проблемам водородной энергетики. С.-Петербург, 2004. С. 23.
- [15] *Компан М.Е., Сапурина И.Ю., Стейжжал Я.* // *Письма в ЖТФ*. 2006. Т. 32. В. 5. С. 56–64. <http://www.ioffe.ru/journals/pjtf/2006/05/p56-64.pdf>
- [16] *Андреев В.Н.* // *Электрохимия*. 2006. Т. 42 (2). С. 224–228. English version: *Russian Journal of Electrochemistry*. 2006 (ISSN 1023–1935). 2006. V. 42. N 2. P. 193–196.
- [17] *Chen C., Bose C., Rajeshwar K.* // *J. Electroanal. Chem.* 1993. V. 350. P. 161.
- [18] *Kost K., Bartak D.* // *Anal. Chem.* 1998. V. 80. P. 2379.
- [19] *Mondal S.K., Raman R.K., Shukla A.K., Munichandraiah* *Electrooxidation of ascorbic acid on polyaniline and its implications to fuel cells*, ePrint@IISc, Elsevier. 26 July 2005. <http://eprints.iisc.ernet.in/archive/00003399/>
- [20] *Colomban Ph., Tomkinson J.* // *Solid State Ionics*. 1997. V. 97. P. 123–134.
- [21] *Inzelt G., Pineri M., Schultze J., Vorotyntsev M.* // *Electrochimica Acta*. 2000. V. 45. P. 2403.

- [22] *Stejskal J., Sapurina I.* // IUPAC Technical Report 20022004. Pure Appl. Chem. 2005. V. 77. P. 815–826.
- [23] *A-9 Half MEA/DMFC-Tc/Std-C Half Membrane Electrode Assembly for DMFC-Tc, Half Active Area-SS/ELAT/Tc-Size: 2.5×2.5 cm, Membrane-Nafion 117-Size: 5×5 cm, standart 4 mg/cm² TM loading using unsupported HP Pt Black for Cathode.* <http://www.etek-inc.com/>
- [24] *Handbook of Conducting Polymers / T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, eds, Marcel Dekker. New York, 1998.*
- [25] *Калевич В.К., Компан М.Е., Масагутов К.Г., Тимченко И.Н.* // ФТП. 1974. Т. 8. P. 1161–1163.
- [26] <http://www.poly-aniline.com/>