

УДК 544.6+621.3

ОКИСЛЕНИЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ НА НАНОСТРУКТУРНЫХ КОМПОЗИТАХ ПАЛЛАДИЯ И ПОЛИАНИЛИНА

А. А. Михайлова, О. А. Хазова, А. М. Скундин[✉]

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН»
119071, Россия, Москва, Ленинский просп., 31*

[✉] E-mail: askundin@mail.ru

Поступила в редакцию 25.05.2018 г.

Исследована кинетика анодного окисления муравьиной кислоты на электродах, содержащих композиты палладия с полианилином. Установлено, что контакт палладия с полианилином не приводит к увеличению электрокаталитической активности, что отличает такие композиты от изученных ранее композитов палладия с полиэлектролитами.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, полианилин, окисление муравьиной кислоты, палладий.

ELECTROOXIDATION OF FORMIC ACID AT NANOSTRUCTURAL COMPOSITES OF PALLADIUM AND POLYANILINE

Alla A. Mikhailova, <https://orcid.org/0000-0002-0624-022X>, amikh40@mail.ru

Ol'ga A. Khazova, <https://orcid.org/0000-0003-3155-6661>, okhazova@mail.ru

Alexander M. Skundin[✉], <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>, askundin@mail.ru

*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS
31, Leninsky Prosp., Moscow, 119071, Russia*

Received 25 May 2018

A kinetics of formic acid anodic oxidation at electrodes consisting from composites of palladium with polyaniline is studied. It was found that the contact of palladium with polyaniline does not result in the electrocatalytic activity enhancement, that differs such composites from composites of palladium with polyelectrolytes.

Key words: carbon nanotubes, polyaniline, formic acid oxidation, palladium.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-3-128-132>

ВВЕДЕНИЕ

Муравьиная кислота рассматривается как весьма перспективный вид жидкого топлива для низкотемпературных топливных элементов. Преимуществами муравьиной кислоты по сравнению с другими видами топлива являются её безопасность, благоприятная кинетика анодного окисления, чрезвычайно малый кроссовер через ионообменную мембрану и т. п. [1–3]. В литературе можно найти огромное количество исследований, посвящённых разработкам и усовершенствованиям электрокатализато-

ров окисления муравьиной кислоты. Из широкого спектра металлических электрокатализаторов предпочтение отдаётся палладию, преимущества которого перед платиной определяются его меньшей плотностью (т. е. меньшей массой частицы при постоянном размере), меньшей стоимостью и, главное, меньшей чувствительностью к отравлению оксидом углерода (II). Как правило, используют наноматериалы на основе палладия, в основном на различных носителях, причём природа носителя оказывает заметное влияние на электрокаталитические характеристики нанесённого металла. В ра-

боте [4] был исследован процесс анодного окисления муравьиной кислоты на электродах, в которых на поверхность углеродных нанотрубок наносился тот или иной полиэлектролит (хлорид полидиаллилдиметиламмония, полиэтиленимин, полистиролсульфоновая кислота, полиакриловая кислота), а затем методом ионного обмена с последующим восстановлением туда осаждались наночастицы палладия. Было установлено, что присутствие полиэлектролита приводит к повышению электрокаталитической активности палладия, причём количественно этот эффект зависит от природы полиэлектролита. Представляло интерес сравнить эффект полиэлектролитов с эффектом электронпроводящих полимеров. В настоящей работе в качестве такого электронпроводящего полимера использован полианилин (ПАНИ).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В основном методика приготовления электродов и проведения электрохимических измерений не отличалась принципиально от методики, использованной в [4]. Измерения проводили в стандартной трёхэлектродной ячейке с рабочим электродом (торец стержня из стеклоглерода диаметром 3 мм, запрессованного в тефлон, на который наносился активный слой), вспомогательным электродом (платинированная платиновая сетка) и ртутно-сульфатным электродом сравнения.

Первоначально торец стеклоглеродного стержня зачищали, полировали и обезжиривали в концентрированном растворе КОН. Затем наносили водную суспензию одностенных углеродных нанотрубок с концентрацией 1 г/л и электрод сушили на воздухе. Расчётное количество нанотрубок составляло 50 мкг/см^2 . В работе использовали одностенные углеродные нанотрубки высокой степени очистки с содержанием основного материала $\sim 95\%$. Слой нанотрубок наносили для увеличения площади рабочей поверхности электрода.

Далее электрод со слоем нанотрубок погружали в раствор анилина в серной кислоте ($0.1 \text{ М } \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 0.5 \text{ М } \text{H}_2\text{SO}_4$) и проводили синтез ПАНИ циклической поляризацией в интервале потенциалов от 0.05 до 1.1 В первые три цикла и от 0.05 до 1.0 В последующие двадцать циклов.

После формирования слоя ПАНИ проводили катодное осаждение палладия из раствора $10^{-2} \text{ М } \text{PdCl}_2$ в $0.5 \text{ М } \text{H}_2\text{SO}_4$. Количество осаждённого палладия рассчитывали по законам Фарадея.

В работе все потенциалы приведены относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ) в том же растворе.

Истинную площадь поверхности палладия измеряли по адсорбции меди из раствора $0.5 \text{ М } \text{CuSO}_4$ в $0.5 \text{ М } \text{H}_2\text{SO}_4$ [5]. В этом случае медь адсорбировали вблизи равновесного потенциала при потенциале 0.35 В, отмывали электрод и ячейку от раствора меди обезгаженным раствором фона ($0.5 \text{ М } \text{H}_2\text{SO}_4$) и окисляли атомы меди в процессе медленного (5 мВ/с) вольтамперного импульса в $0.5 \text{ М } \text{H}_2\text{SO}_4$.

Сравнительные измерения проводили также на электродах, на которых на слой нанотрубок не наносился ПАНИ.

Зависимости стационарных токов окисления муравьиной кислоты от потенциала измеряли в растворе $0.1 \text{ М } \text{HCOOH}$ в $0.5 \text{ М } \text{H}_2\text{SO}_4$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены данные об электродах, использованных в исследованиях. Характерный размер частиц палладия здесь оценивался из значений удельной площади поверхности и приведён в виде округлённых чисел.

Как видно из таблицы, наличие слоя ПАНИ на углеродных нанотрубках способствует стабилизации более мелких частиц палладия.

Предварительными опытами было установлено, что токи окисления муравьиной кислоты на электроде с ПАНИ, но не содер-

жащем палладия, были ниже предела измерения (менее 0.1 мкА/см²).

Характеристики исследованных электродов

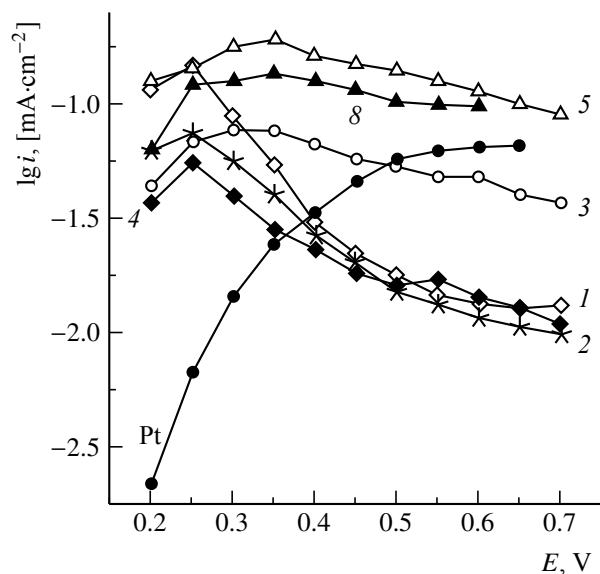
Description of electrodes under study

№ электрода	Масса нанесённого палладия, мкг	Площадь поверхности палладия, см ²	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Характерный размер частиц палладия, нм
Электроды с ПАНИ				
1	8.50	2.57	30	10
2	13.8	7.60	55	20
3	87.2	26.9	31	10
4	88.4	29.4	33	10
5	181	16.43	9.1	30
Электроды без ПАНИ				
6	16.0	4.5	28	10
7	1200	30.24	2.5	100
8	219	5.48	2.5	100
9	113	5.76	5.1	50

На рисунке приведены поляризационные кривые окисления муравьиной кислоты для электродов с разным содержанием палладия. Здесь же для сравнения приведены поляризационные кривые окисления муравьиной кислоты на аналогичном электроде, на котором вместо палладия на слой ПАНИ была нанесена платина в количестве 44 мкг. Вид поляризационной кривой на электродах с большим количеством палладия характерен для поляризационных кривых окисления муравьиной кислоты на чистом палладии (без подслоя ПАНИ). Можно, в частности, отметить близость поляризационных кривых на образцах № 5 (181 мкг Pd на электроде с подслоем ПАНИ) и № 8 (219 мкг Pd на электроде без ПАНИ). На таких кривых отмечается слабая зависимость тока от потенциала с пологим максимумом в интервале потенциалов 0.3–0.4 В. Иной вид имеют поляризационные кривые на электродах с минимальным количеством палладия, нанесённого на ПАНИ (образцы № 1 и № 2). Здесь после довольно острого максимума при потенциалах около 0.25 В наблюдается

заметный спад тока при росте анодного потенциала. Этот факт может быть связан с тем, что на электродах с малым содержанием палладия металл не создаёт сплошного покрытия и определённая часть поверхности ПАНИ контактирует с электролитом. Возможно, здесь происходит частичное окисление эмеральдина, сопровождающееся заметным снижением электронной проводимости ПАНИ (ростом омической поляризации).

На электродах со средним (промежуточным) содержанием палладия наблюдается своеобразный переход от одного типа электродов к другому. Характер поляризационной кривой на электроде № 3 (с содержанием палладия 87.2 мкг) повторяет характер поляризационной кривой для электрода № 5. В то же время поляризационная кривая на электроде № 4 с близким содержанием палладия (88.4 мкг) похожа, скорее, на поляризационную кривую на электродах № 1 и № 2 с максимумом при потенциале около 0.25 В.



Поляризационные кривые окисления муравьиной кислоты. Номера кривых соответствуют номерам электродов в таблице

Polarization curves of formic acid oxidation. Curves numbers correspond to the electrodes numbers in table

Совершенно иной характер имеет поляризационная кривая на электроде с пла-

тиной. Форма этой кривой в общем соответствует форме поляризационных кривых на электродах, где платина была нанесена на полиэлектролиты [4].

Интересно отметить, что наиболее высокую каталитическую активность в реакции анодного окисления муравьиной кислоты проявили образцы с относительно более крупными частицами палладия (электроды № 5 и № 8).

В общем поведение нанокompозитов палладия с полианилином отличается от поведения композитов палладия с полиэлектролитами: контакт с полиэлектролитами оказывает заметный электрокаталитический эффект, тогда как контакт с электрон-

проводящим полианилином такого эффекта не проявляет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В продолжение исследований особенностей анодного окисления муравьиной кислоты на нанокompозитах палладия с полиэлектролитами в настоящей работе исследована кинетика окисления муравьиной кислоты на нанокompозитах палладия с полианилином. Установлено, что в отличие от полиэлектролитов контакт палладия с полианилином не приводит к росту электрокаталитической активности. В то же время такой контакт позволяет стабилизировать достаточно мелкие частицы палладия.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в соответствии с госзаданием для Института физической химии и электрохимии РАН, тема 47.23.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was performed according the state task for Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, item 47.23.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu X., Pickup P. G. Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC) // *J. Power Sources*. 2008. Vol. 182. P. 124–132.
2. Rees N. V., Compton R. G. Sustainable energy: a review of formic acid electrochemical fuel cells // *J. Solid-State Electrochem.* 2011. Vol. 15. P. 2095–2100.
3. Jeon H., Jeong B., Joo J., Lee J. Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid: Closing the Gap Between Fundamental Study and Technical Applications // *Electrocatalysis*. 2014. Vol. 6. P. 20–32.

4. Михайлова А. А., Тусеева Е. К., Жилов В. И., Хазова О. А., Скундин А. М. Окисление муравьиной кислоты на наноструктурных катализаторах на основе композитов платины, палладия, нанотрубок и полиэлектролитов // *Электрохим. энергетика*. 2017. Т. 17, № 1. С. 29–36.
5. Максимов Ю. М., Лапа А. С., Подловченко Б. И. Адсорбция атомов меди на палладиевых электродах // *Электрохимия*. 1989. Т. 25, № 6. С. 712–714.

REFERENCES

1. Yu X., Pickup P. G. Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC). *J. Power Sources*, 2008, vol. 182, pp. 124–132.
2. Rees N. V., Compton R. G. Sustainable energy: a review of formic acid electrochemical fuel cells. *J. Solid-State Electrochem.*, 2011, vol. 15, pp. 2095–2100.
3. Jeon H., Jeong B., Joo J., Lee J. Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid: Closing the Gap Between Fundamental Study and Technical Applications. *Electrocatalysis*. 2014, vol. 6, pp. 20–32.

4. Mikhailova A. A., Tuseeva E. K., Zhilov V. I., Khazova O. A., Skundin A. M. Electrooxidation of Formic Acid at Nanostructural Catalysts on the Base of Composites of Nanotubes, Polyelectrolytes, Platinum and Palladium. *Elektrokhimicheskaya Energetika* [Electrochemical Energetics], 2017, vol. 17, no. 1, pp. 29–36 (in Russian).
5. Maksimov Yu. M., Lapa A. S., Podlovchenko B. I. Adsorption of copper on palladium electrodes. *Soviet Electrochemistry*, 1989, vol. 25, no. 5, pp. 634–637 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Михайлова Алла Александровна – кандидат химических наук, научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН», Москва. Служебный телефон: (495) 955-45-93, e-mail: amikh40@mail.ru

Хазова Ольга Алексеевна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН», Москва. Служебный телефон: (495) 955-45-93, e-mail: okhazova@mail.ru

Скундин Александр Матвеевич – главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН», Москва. Служебный телефон: (495) 952-14-38, e-mail: askundin@mail.ru

Библиографическое описание статьи

Михайлова А. А., Хазова О. А., Скундин А. М. Окисление муравьиной кислоты на наноструктурных композитах палладия и полианилина // *Электрохимическая энергетика*. 2018. Т. 18, № 3. С. 128–132. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-3-128-132>

For citation

Mikhailova A. A., Khazova O. A., Skundin A. M. Electrooxidation of Formic Acid at Nanostructural Composites of Palladium and Polyanilines. *Electrochemical Energetics*, 2018, vol. 18, no. 3, pp. 128–132 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-3-128-132>