

КОМПОЗИТЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ТЕРМО-РАСШИРЕННОГО ГРАФИТА КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Барсуков В.З.*, Хоменко В.Г., Каташинский А.С.

Кафедра электрохимической энергетики и химии, Киевский национальный университет технологий и дизайна

ул. Немировича-Данченко, 2, Киев 01601 Украина

* Fax: 38 (044) 280 0512, E-mail: chemi@mail.kar.net

Введение

Воздушные (кислородные) электроды, на которых молекулярный кислород электрохимически восстанавливается, исключительно важны для создания эффективных топливных элементов и воздушно-металлических батарей.

Обычно благородные металлы, такие как платина, играют доминирующую роль в качестве катализаторов для восстановления кислорода в кислых средах. В то же время, серьезным недостатком Pt и других благородных металлов является высокая стоимость, которая является основным ограничением для широкого коммерческого применения. Поэтому поиск недорогих электрокатализаторов для восстановления кислорода, особенно из воздуха, является важной целью многих исследователей.

Наша группа была первой, которая случайно обнаружила эффект каталитического восстановления воздуха (кислорода) на тонкой пленке полианилина (ПАНИ) при исследовании механизма токообразующего процесса на ПАНИ [1]. Дальнейшее изучение этого эффекта позволило прояснить механизм этой побочной реакции (двух-электронное восстановление O_2 до H_2O_2 и HO_2^-) [2, 3] и разработать пористые газо-диффузионные электроды с катализатором такого типа и некоторыми видами углеродной (графитовой) основы [4]. Наши недавние исследования (в печати) показали существование подобной реакции практически на всех типах проводящих полимеров /полипиролла (ППИ), политиофена (ПТФ), поли(3-метил)тиофена и др./ ПАНИ и ПТФ проявляют максимальную каталитическую активность среди других проводящих полимеров (ПП).

Результаты и обсуждение

Как с теоретической, так и с практической точек зрения вопросы о причинах, элементарных механизмах и практическом применении этого явления представляют первостепенный интерес.

1. Электрохимические исследования пленок ПАНИ

Каталитическая активность ПАНИ в реакции восстановления кислорода в первую очередь была охарактеризована путем использования пленочного ПАНИ-электрода как рабочего электрода в растворе 1 М HCl, насыщенном кислородом и аргоном. На рис. 1 показаны цикловольтамперограммы в этих растворах.

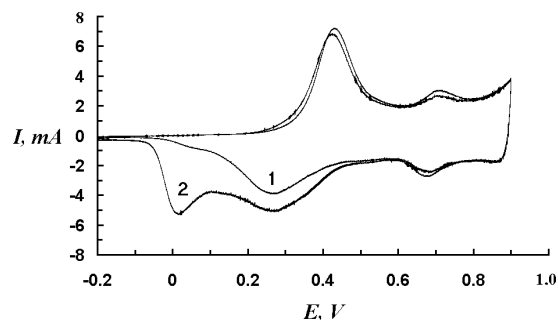


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы (2 мВ/с) пленки ПАНИ в растворах 1 М HCl, насыщенных аргоном (1) и кислородом (2)

Разница между токами восстановления в двух этих растворах обусловлена током восстановления кислорода.

2. Квантово-химическое моделирование

Для выяснения возможных причин и элементарных механизмов каталитической активности ПП, мы моделировали электронную структуру молекулярных кластеров некоторых ПП и их адсорбционных комплексов с кислородом. Компьютерный комплекс МОРАС и, в частности, квантово-химическая программа RM3 из этого комплекса использовалась для вычислений.

Результаты расчетов показали, что оба кислородных атома образуют связи с двумя наиболее активными углеродными атомами молекулярного кластера ПП (так называемая «мостиковая» модель адсорбции). Общая энергия системы после химической адсорбции на эти активные атомы минимальна (Рис. 2).

В комплексе ПП- O_2^* поверхность ПП является донором электронной плотности.

Например, для ПАНИ порядок связей в адсорбированной молекуле O_2^* уменьшается примерно на 30%, а длина связей увеличивается примерно на 24%. Поэтому адсорбированные молекулы O_2^* имеют довольно высокую степень активации и готовы реагировать с протонами в растворе.

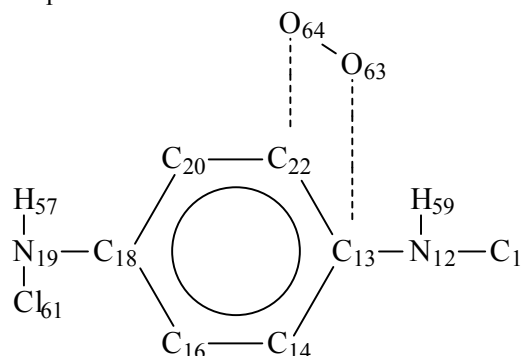


Рис. 2. «Мостиковая модель» адсорбции кислорода на фрагменте структуры ПАНИ

Дальнейшие расчеты показывают, что в этом случае соединение H_2O_2 формируется уже внутри адсорбционного комплекса. Таким образом, нет необходимости затрачивать большую дополнительную энергию на образование пероксида водорода, который оказывается конечным продуктом электрохимической реакции восстановления кислорода, что находит прямое подтверждение экспериментально.

Таким образом, квантово-химический анализ подтверждает механизм электро-восстановления O_2 и позволяет понять причины каталитической активности такого нового материала как ПАНИ и некоторых других ПП.

3. Разработка композитов ПАНИ/графит

Следующим важным этапом для разработки композитов ПАНИ/графит и пористых электродов является исследование влияния толщины слоя ПАНИ (или массы ПАНИ и электрохимической емкости, которые более легко контролировать) на локальные токи восстановления кислорода (Таблица).

Понятно, что резкое увеличение каталитической активности наблюдается при относительно тонком слое ПАНИ, который отвечает массе 0.6...0.9 мг (или $Q=108...164$ мКл) на геометрическую поверхность электрода (0.5 см^2). Дальнейшее увеличение толщины слоя ПАНИ (или его массы) не позволяет существенно увеличить каталитическую активность пористого электрода. Наши эксперименты, а также анализ предложенной теоретической модели для обобщенной системы пористого электрода «активный материал – углеродная добавка» показали, что терморасширенный графит (ТРГ) может быть одной из наиболее эффективных проводящих добавок и структурной основой для новых и существующих активных материалов. Причиной такого широкого применения ТРГ является его следующий уникальный комплекс свойств: низкая

плотность, относительно высокая электропроводность и стабильность к электрохимическому окислению.

Таблица. Локальные токи восстановления O_2 на электродах графит/ПАНИ ($S=0.5 \text{ см}^2$) разной массы (и электрохимической емкости) в 1М растворе HCl

Масса ПАНИ мг	Емкость ПАНИ мКл	I_1 , μA	I_2 , μA	I_3 , μA
0.3	52	13	72	108
0.6	108	27	89	125
0.9	164	31	97	141
1.2	193	33	103	154
1.5	240	37	106	159
2.0	341	39	107	162

Условия подачи кислорода в раствор: I_1 – при низком содержании O_2 (насыщен N_2); I_2 – при среднем содержании O_2 (насыщен O_2); I_3 – при максимальном содержании O_2 (при пробурлировании O_2 к электродной поверхности)

Заключение

Обнаруженное явление нашло практическое применение при разработке воздушно-металлических батарей на основе недорогих ПАНИ/ТРГ композитных катализаторов [4]. Удельная энергия, достигнутая в первичной батарее системы Воздух (ПАНИ) – Zn, составляет порядка 150 Вт·час/кг, а для системы Воздух (ПАНИ) – Mg порядка 250 Вт·час/кг. Разрядные кривые таких батарей практически горизонтальны, поскольку определяются потенциалом восстановления кислорода. Мы надеемся, что новый тип ПП/ТРГ композитов найдет в перспективе практическое применение и для топливных элементов.

Работа поддержана НТЦУ, проект 2045.

Литература.

1. Чивиков С.В., Барсуков В.З., Корнеев Н.В. Активность полианилина к восстановлению кислорода. В кн.: Фундаментальные проблемы электрокатализа (Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по электрокатализу), Москва, 1992: с. 155.
2. Barsukov V. and Chivikov S., The "Capacitor" Concept of the Current - Producing Process Mechanism in Polyaniline - Type Conducting Polymers. *Electrochimica Acta*, 1996; 41: 1773-1779.
3. Barsukov V.Z., Khomenko V.G., Chivikov S.V., Barsukov I.V. and Motronyuk T.I., *Electrochim. Acta*, 2001; 46(26-27): 4083- 4094.
4. Барсуков В.З., Хоменко В.Г. и др. Физико-химические основы разработки воздушно-цинковых батарей с катализатором на основе полианилина, *Электрохимическая Энергетика*, 2001. (1-2): 24-30.