

УДК 544.478-03

**КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ КОМПОЗИТА  
ПОЛІАНІЛІН–НАНОРОЗМІРНІ ЧАСТИНКИ ПАЛАДІЮ  
В ЕЛЕКТРООКИСНЕННІ МЕТАНОЛУ**

**Є. Ковальчук, Ю. Семенюк, О. Перевізник, Ю. Ходак, П. Бабей**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: SemenYu@gmail.com*

Синтезовано композити загального складу поліанілін–наночастинки Pd та поліанілін–наночастинки Pd–наночастинки Ru. Методом циклічної вольтамперометрії виконано порівняння електрохімічної активності цих нанокompозитів, наповнених платиновими та паладієвими наночастинками, поліаніліновою плівкою, та немодифікованих платинового і паладієвого електродів у кислому середовищі. З'ясовано, що залежно від складу композита збільшується електрохімічна активність електродів у реакціях окиснення метанолу. Синтезовані композити мають менші вмісти паладію на одиницю сили струму і можуть бути використані як анодний матеріал у прямих метанольних паливних елементах.

*Ключові слова:* поліанілін, наночастинки Pd, наночастинки Ru, метанол, електрохімічна активність, прямий метанольний паливний елемент, циклічна вольтамперометрія.

Основною проблемою метанольного паливного елемента є склад анода, який має відповідати одразу низці вимог – реалізувати низький потенціал окиснення метанолу в кислому середовищі, забезпечувати високий питомий струм окиснення, мати високу стійкість до деградації, достатню пористість для відведення продуктів реакції, не утворювати монооксиду вуглецю (доокислення) тощо [1–3]. Розробці ефективного, недорогого каталізатора на основі композита струмопровідного полімеру – поліаніліну, та частинок Pt, Pd присвячене це дослідження.

Наноструктуровані частинки паладію синтезують формальдегідним методом: розчин паладій хлориду або ацетату доводять до нейтрального середовища лугом і під час нагрівання доливають порціями по 1 мл формальдегід, доки не утворяться наночастинки Pd, які спостерігаємо візуально за утворенням чорного осаду. Розмір частинок – 50–200 нм [4].

Осадження поліанілінової плівки проводять потенціодинамічним методом в електрохімічній чарунці за трьохелектродною схемою з 0,1 М розчину аніліну (An) в 1,0 М розчині сульфатної кислоти (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) в межах від -0,1 до +1,2 В за швидкості розгортки потенціалу 50 мВ/с. Робочим електродом є Pt (Pd), допоміжний – Pt, електрод порівняння – хлорсрібний.

Вихідний розчин для синтезу платино-поліанілінового композита складу 10 мкг наночастинок Pd та 15 мл 0,1 М розчину An в 1,0 М розчині H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> піддають дії ультразвуку протягом 1 хв та проводять електрохімічний синтез композита ПAn/Pd. Поліанілінову плівку отримують за допомогою потенціодинамічного методу в електрохімічній чарунці за трьохелектродною схемою з 0,1 М розчину An в 1,0 М розчині H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> у межах від -0,1 до +1,2 В за швидкості розгортки потенціалу 50 мВ/с.

Вихідний розчин для синтезу паладієво-поліанілінового композита складу 10 мкг наночастинок Pd, і 10 мкг Ru та 15 мл 0,1 М розчину Ан в 1,0 М розчині  $H_2SO_4$  піддають дії ультразвуку протягом 1 хв та проводять електрохімічний синтез композита ПАН/Pd. Поліанілінову плівку отримують за допомогою потенціодинамічного методу в електрохімічній чарунці за трьохелектродною схемою з 0,1 М розчину Ан в 1,0 М розчині  $H_2SO_4$  у межах від -0,1 до +1,2 В за швидкості розгортки потенціалу 50 мВ/с.

Для синтезу платинової (паладієвої) черні платинову (паладієву) пластинку потрібних розмірів поміщають у чарунку, у яку вливають розчин 3 г  $H_2PtCl_6 \cdot 4,3H_2O$  ( $H_2PdCl_6 \cdot 4,3H_2O$ ) і 0,1 г  $(CH_3COO)_2Pb$  в 100 г  $H_2O$ . Електроліз проводять за потенціалу 4 В, струм регулюють так, щоб водень на катоді виділявся з незначною швидкістю [5].

Спершу досліджено електрохімічну активність Pt електрода в середовищі 1,0 М  $H_2SO_4$  методом циклічної вольтамперометрії. З'ясовано, що платина не виявляє жодної активності ні в анодній ні в катодній ділянці розгортки потенціалу.

Наступним кроком було нанесення на електрод платинової черні і дослідження його електрохімічної активності в середовищі 1,0 М  $H_2SO_4$  методом ЦВА. Як бачимо з рис. 1, на кривій 2 з'являється два піки (+0,72 В в анодній ділянці та +0,43 В у катодній), що відповідають сорбції та частковому окисненню метанолу [6]. Отже можна зробити висновок, що нанесення платинової черні на платиновий електрод робить його електрохімічно активним.

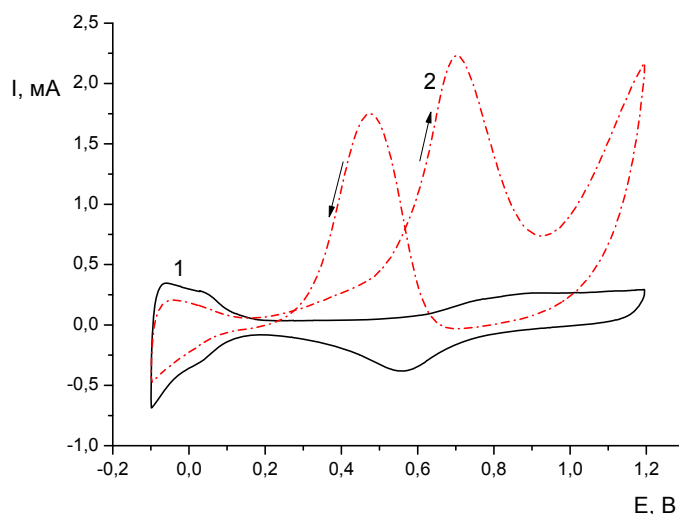


Рис. 1. ЦВА Pt електрода, покритого платиновою черню, у середовищі 1,0 М  $H_2SO_4$ (1) і в середовищі 3 % MeOH та 1,0 М  $H_2SO_4$  (2). Швидкість розгортки – 50 мВ/с

Надалі Pt електрод модифікували поліаніліною плівкою (полімеризувальний розчин 0,1 М анліну в 1,0 М сульфатній кислоті, швидкість розгортки потенціалу 50 мВ/с, межі розгортки потенціалу -0,2 В – +1,2 В, 20 циклів сканування) та досліджували його електрохімічну активність. (рис. 2). Як бачимо з циклічної вольтамперограми, наявні три піки: при 0,25, 0,55 та 0,90 В.

Виявлено, що платиновий електрод, покритий поліаніліновою плівкою (див рис. 2, 1) став електрохімічно активним, про що свідчать три піки: при 0,25, 0,55 та 0,90 В. Максимум струму за потенціалу 0,25 В відповідає утворенню катіон-радикалів (поляронів), а пік струму за потенціалу 0,90 В – утворенню дикатіон-радикалів (біполяронів) згідно. Середній пік (0,55 В) відповідає адсорбції продуктів гідролізу пари бензохінон/гідрохінон [7]. Катодні піки струмів відповідають відновленню біполяронів – продуктів електрохімічної деструкції поліаніліну і поляронів.

На кривій 2 чітко простежуються піки сорбції та часткового окиснення метанолу (+0,72 В у анодній ділянці та +0,43 В у катодній), а також пік при +0,25 В, що відповідає утворенню катіон-радикалів з поліаніліну.

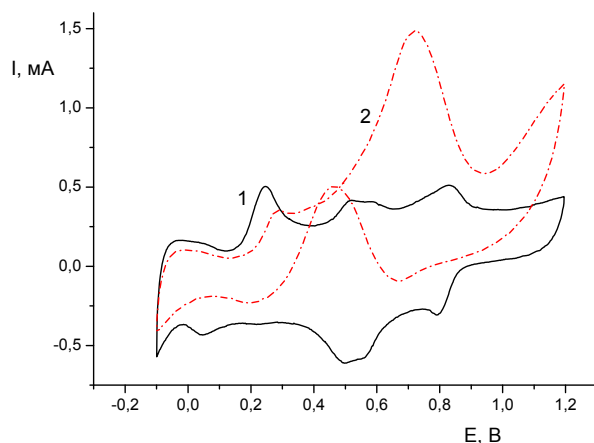


Рис. 2. ЦВА Pt електрода, модифікованого поліаніліновою плівкою, в середовищі 1,0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1) та в середовищі 3 % MeOH та 1,0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2). Швидкість розгортки – 50 мВ/с

Результати дослідження Pd електрода методом циклічної вольтамперометрії засвідчили, що на Pd виявляє дуже низьку електрохімічну активність (рис. 3) [8].

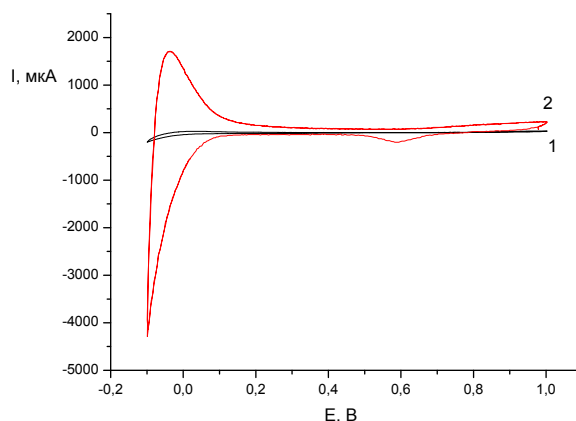


Рис. 3. ЦВА Pd електрода в середовищі 1,0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1) та в середовищі 3 % MeOH та 1,0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2). Швидкість розгортки – 50 мВ/с

Наступним етапом було дослідження електрохімічної активності Pd електрода в середовищі  $\text{H}_2\text{SO}_4$  за наявності 3 % MeOH. З рис. 3 бачимо, що чистий Pd не окисляє метанол, про що свідчить відсутність піків, які повинні бути за потенціалу 0,3 В.

Далі на Pd електрод нанесено шар паладієвої черні й досліджено електрохімічну активність цього електрода в середовищі 1,0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Результатом модифікації поверхні електрода є збільшення значення струмів на порядок, а також інтенсивний пік відновлення водню (рис. 4).

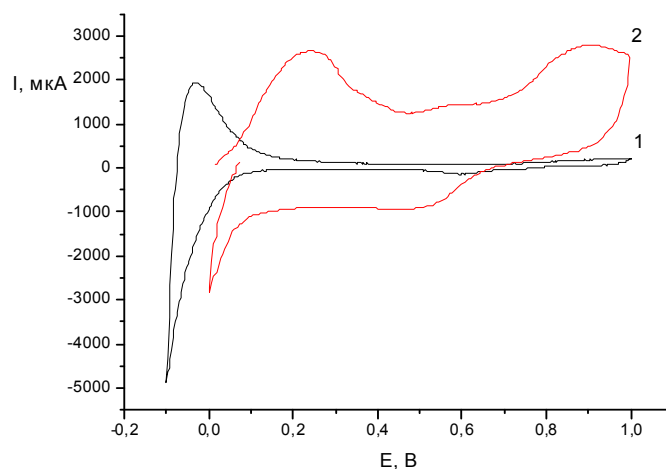


Рис. 4. ЦВА Pd електрода, покритого паладієвою черню, у середовищі 1,0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1) та в середовищі 3 % MeOH та 1,0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2). Швидкість розгортки – 50 мВ/с.

Також досліджено електрохімічну активність Pd електрода покритого паладієвою черню, у середовищі 3 % MeOH та 1,0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Як бачимо з рис. 4, паладієва чернь каталізує окиснення MeOH і проміжних продуктів його окиснення. Високі струми спостерігають лише на першому циклі, що можна пояснити окисненням сорбованого метанолу.

Після дослідження електрохімічної активності чистих Pd та Pt електродів і тих же електродів, покритих різними модифікаторами, на Pt електроді синтезовано композит складу поліанілін–Pd<sub>нано</sub>частинки, та досліджено електрохімічну активність композита в середовищі 1,0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та в середовищі 1,0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  за наявності 3 % MeOH. (рис. 5). Як бачимо, зростає інтенсивність піків окиснення метанолу та проміжних продуктів його окиснення [6, 9–11].

Результатом досліджень у кислому середовищі та опрацювання літературних даних [6–11] стала можливість запропонувати композит складу поліанілін–Pd/Ru<sub>нано</sub>частинки, який, як бачимо з рис. 6, виявляє напрочуд хороші каталітичні властивості в реакції окиснення метанолу.

На цикловольтамперограмі з'являються піки (+0,72 В в анодній ділянці та +0,43 В у катодній), що відповідають сорбції та частковому окисненню метанолу [6].

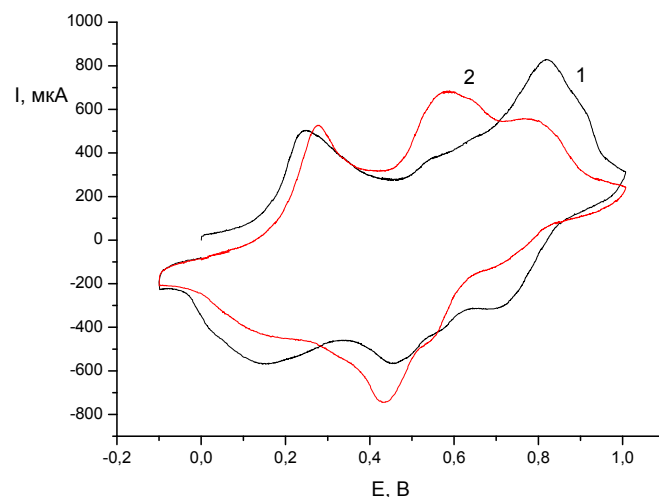


Рис. 5. ЦВА Pt електрода з нанесеним композитом складу поліанілін–Pd<sub>наночастинки</sub> в середовищі 1,0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1) та в середовищі 3 % MeOH та 1,0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2). Швидкість розгортки – 50 мВ/с

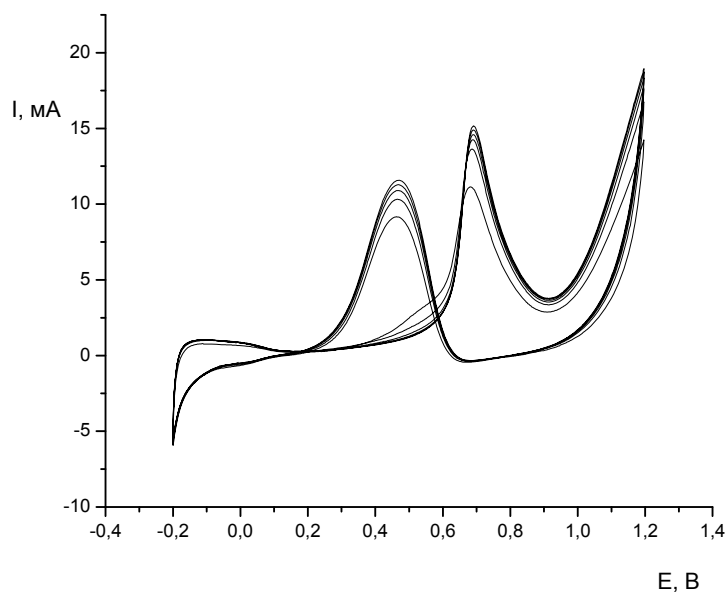


Рис. 6. ЦВА Pd електрода з нанесеним композитом складу поліанілін–Pd/Ru<sub>наночастинки</sub> в середовищі 3 % MeOH та 1,0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Швидкість розгортки – 50 мВ/с.

Досліджено також морфологію композита. На підставі аналізу мікрофотографій поверхні (рис. 7) можна стверджувати, що наночастинки металів відіграють роль своєрідних каталітичних окисних центрів, які, відповідно, сполучаються з електродом за допомогою струмопровідного полімеру – поліаніліну.

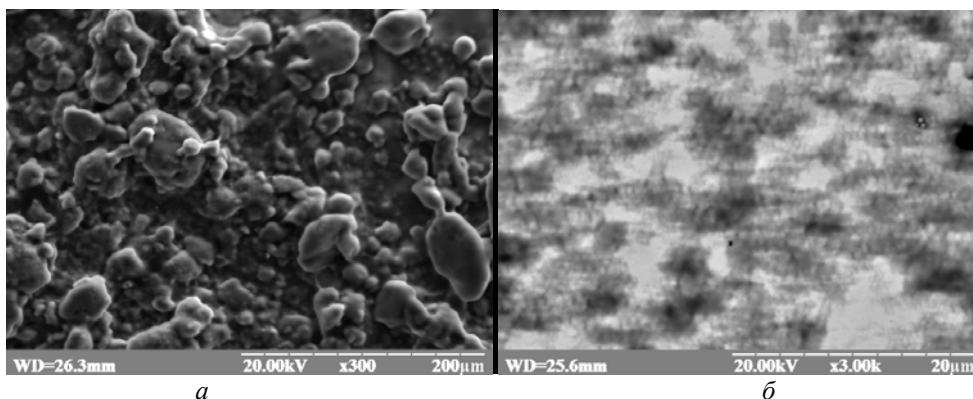


Рис. 7. Морфологія поверхні композиту поліанілін–Pd/Ru<sub>наночастинки</sub> за збільшення в 300 (а) та 3000 разів (б)

Принципова схема механізму каталітичного окиснення спирту на поверхні електрода зображена на рис. 8. Відповідно до [6, 9, 10], спочатку відбувається адсорбція метанолу на паладії, який каталізує його розклад до СО. Надалі адсорбований СО під каталітичним впливом рутенію окиснюється до вуглекислого газу, що узгоджується з літературними даними [6, 9, 10].

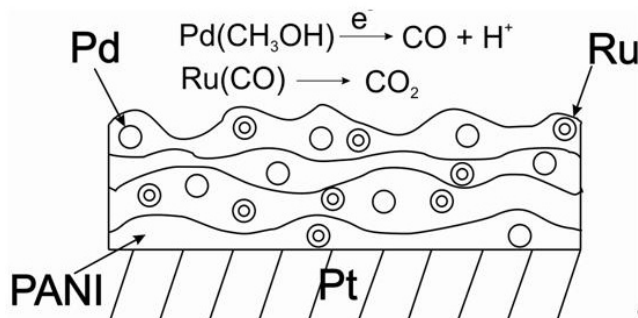


Рис. 8. Принципова схема механізму каталітичного окиснення спирту на поверхні електрода

Аналіз циклічних вольтаграм засвідчує, що модифікація поверхні електродів композитами призводить до зростання струмів окиснення метанолу.

Для реакції в кислому середовищі завдяки використанню композитного каталізатора складу поліанілін–Pd/Ru<sub>наночастинки</sub> вдалося досягнути струму окиснення близько  $\sim 16 \text{ mA/cm}^2$ .

Отже, можна стверджувати, що спершу відбувається адсорбція метанолу на поверхні композита, після чого наночастинки каталізують перетворення спирту до СО, який одночасно є і каталітичною отрутою для паладію. Саме це зумовило введення рутенію як каталізатора окиснення СО до СО<sub>2</sub>.

Ця робота стала можлива частково завдяки науково-дослідній роботі ХФ-149Ф “Електрокаталітичні властивості паладій-поліанілінових нанокompозитів у реакціях окиснення аліфатичних С1–С2 спиртів та деяких їх похідних” (№ держреєстрації 0113U003055), що фінансується Міністерством освіти і науки України.

1. *Долінський А.А.* Енергозбереження та екологічні проблеми енергетики // Вісн. НАН України. 2006. № 2. С. 24–32.
2. *Войтко І.І.* Паливні елементи як ефективні засоби використання хімічних енергоносіїв // Вісн. НАН України. 2004. № 3. С. 107–110.
3. *Winter M., Ralph J. Brodd.* What Are Batteries, Fuel Cells and Supercapacitors? // Chem. Rev. 2004. Vol. 104. N 10. P. 4245–4269.
4. *Брауэр Г., Глемзер О., Грубе Г.-Л.* и др. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир, 1985. Т. 5. С. 1829.
5. *Брауэр Г., Глемзер О., Грубе Г.-Л.* и др. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир, 1985. Т. 5. С. 1809–1810.
6. *Iwasita T.* Electrocatalysis of methanol oxidation // Electrochim. Acta. 2002. Vol. 47. P. 3663–3674.
7. *Kang E.T., Neoh K.G., Tan K.L.* Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states // Prog. Polym. Sci. 1998. Vol. 23. P. 277–324.
8. *Esteban P.O., Leger J.M., Lamy C., Genies E.* Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum dispersed in polyaniline conducting polymers // J. Appl. Electrochem. 1989. Vol. 19. P. 462–464.
9. *Bagotsky V.S., Vassiliev Yu. B., Khazova O.A.* Generalized scheme of chemisorption, electrooxidation and electroreduction of simple organic compounds on platinum group metals // J. Electroanal. Chem. 1977. Vol. 81. P. 229–238.
10. *Tripkovic A.V., Popovic K.D., Grgur B.N.* et al. Methanol electrooxidation on supported Pt and PtRu catalysts in acid and alkaline solutions // Electrochim. Acta. 2002. Vol. 47. P. 3707–3714.
11. *Hamnett A.* The mechanism of methanol electro-oxidation // Compr. Chem. Kinet. 1999. Vol. 37. P. 635–682.

#### CATALYTIC ACTIVITY OF POLYANILINE-nanoPd COMPOSITE IN METANOL ELECTROOXIDATION

**E. Koval'chuk, Yu. Semenyuk, O. Pereviznyk, Yu. Khodak, P. Babey**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla&Mefodiya Str, 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: SemenykYu@gmail.com*

The overall composition of the polyaniline – Pd-nanoparticles, polyaniline – Pd-nanoparticles – Ru-nanoparticles were synthesized. The electrochemical activity of these composites modified with the platinum and palladium black and polyaniline film, and also pure Pt and Pd-electrodes in the acid media with the methods of the cyclic voltammetry were investigated. The electrodes electrochemical activity in the oxidation reactions of the methanol was increased. The composites might be used as the anode electrode in the direct methanol fuel cells for methanol oxidation.

*Key words:* polyaniline, Pd-nanoparticles, Ru-nanoparticles, methanol, electrochemical activity, direct methanol fuel cell, cyclic voltammetry.

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТА ПОЛИАНИЛИН-  
НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ ПАЛЛАДИЯ В ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИИ  
МЕТАНОЛА**

**Є. Ковальчук, Ю. Семенюк, О. Перевизнык, Ю. Ходак, П. Бабей**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина  
e-mail: SemenYu@gmail.com*

Синтезировано композиты общего состава полианилин–наночастицы палладия–наночастицы рутения. Методом циклической вольтамперометрии исследовано электрохимическую активность нанокompозитов, наполненных платиновыми и палладиевыми наночастицами, полианилиновой пленкой, а также чистых платиново и палладиевого электродов.

*Ключевые слова:* полианилин, наночастицы Pd, наночастицы Ru, метанол, электрохимическая активность, прямой метанольный топливный элемент, циклическая вольтамперометрия.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012