

HYDROGEN DETECTORS BASED ON Pd AND ELECTROACTIVE POLYMERS

V.V.Abalyaeva, O.N.Efimov*

Institute of Problems of Chemical Physics RAS
18 Institutskii pr., Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia

Introduction

As a result of intense development of hydrogen power engineering, an urgent problem to be solved is hydrogen detection and monitoring in encapsulated reservoirs upon its storage in liquefied and adsorbed states. In spite of a great number of conventional hydrogen detectors used today, the interest to the design of simple and efficient devices is still increasing. Such devices are electrochemical detectors based on hydrogen interaction with noble metals, namely, platinum and palladium. The metal dispersed in an electroactive polymer matrix makes it possible to enhance operating parameters of detectors and simplify the design of devices. We used the methods described by us earlier, which consist in electrochemical synthesis of polyaniline on non-noble metals [1] and the methods of polyaniline spin casting from solution [2].

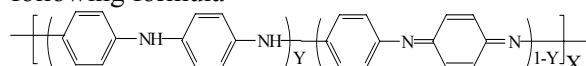
Results and Discussion

We developed two procedures to insert (disperse) palladium in a polymer matrix to prepare a working electrode. In the former procedure the PdCl_2 salt was added to the electrolyte comprising 0.4 M aniline sulfate dissolved in 0.1 M H_2SO_4 . Anode potential scanning on the Ti electrode surface showed the growth of polyaniline coatings, and the PdCl_3^- anion was involved in the composition of a positively charged polyaniline matrix as a counterion. On reverse cathode potential scanning, the salt was reduced to high-dispersed metal in a polymer bulk.

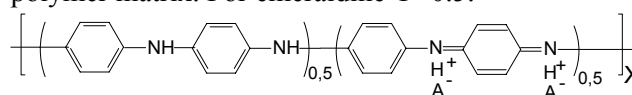
In the latter procedure polyaniline base was dissolved in formic acid, mixed with a calculated volume of PdCl_2 dissolved in 1M H_2SO_4 , and then cast on a working electrode surface. The other Ti plate was used as a counter electrode of a detector. A thin layer of solid electrolyte comprising the polyvinyl alcohol-phosphoric acid-water mixture at a 1:0.5:3 ratio was put between the electrodes [3]. The detector was installed in a teflon tube with the slots to transmit hydrogen

containing gas mixture. The electrodes were supplied from a PI-50 potentiostat. The detector was put in a gas flow system, and the current dependencies of voltage and hydrogen content were measured.

Redox transformations in polyaniline are reversible (vs. Ag/AgCl) within the -0.1 – +0.8 V potential range. The polymer has high resistance in a fully reduced (leucoemeraldine, -0.1 – +0.1 V) and fully oxidized (pernigraniline, +0.5 – 0.8 V) states, and mixed electronic-ionic conductivity in an intermediate state (emeraldine, +0.1 – +0.5 V). The polyaniline structure can be presented by the following formula



where Y depends on oxidation state and X is a polymer chain length. Either chemical or electrochemical oxidation of the polymer is accompanied by the addition of hydrogen to the N atoms (Y decreases) and is compensated by positive charge appearing on the polymer chain as a result of the (A⁻) anions intercalation in the polymer matrix. For emeraldine Y=0.5.



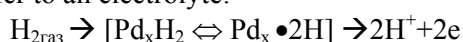
PdCl_2 is electrochemically reduced to Pd^0 at +0.3 V and oxidized to Pd^{+2} at +0.6 V upon reverse potential scanning to the anodic region. The potential difference of 0.3 V evidences that reduced Pd^0 is present as Pd_x clusters. In the same range (+0.3 – +0.6 V) polyaniline is in its conducting state (emeraldine), and the polymer matrix provides charge transport. Catalytic activation of hydrogen results in current growth proportional to hydrogen concentration in the system.

On chemical dispersion of palladium in the polymer matrix (the second procedure), leucoemeraldine performs as a high enough reductant for Pd^{+2} to reduce it to Pd^0 , which is a catalyst of molecular hydrogen activation. This enables one to disperse palladium simply

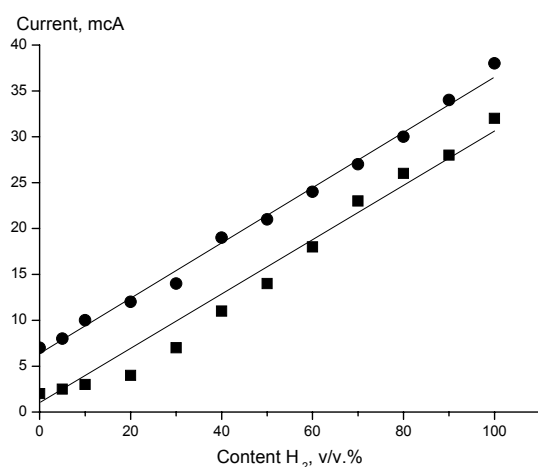
* E-mail: efimov@icp.ac.ru; fax 7-096-5178910

immersing the electrode covered by leucoemeraldine into the solution of PdCl₂ in 1M H₂SO₄. Thus, a colorless electrode surface turns deep blue characteristic of pernigraniline. On hydrogen passing through, the polymer is reduced and the electrode turns green characteristic of emeraldine.

The polyaniline- PdCl₂ system reactivity was determined from the current dependency of voltage on the detector and was found to be a maximal one at 0.4-0.6 V. The hydrogen oxidation rate on the Pd catalyst immobilized in the polyaniline matrix and, therefore, the current values are limited by the diffusion rate. The subsequent steps involve hydrogen catalytic ionization, electron transfer to contacts and proton transfer to an electrolyte:

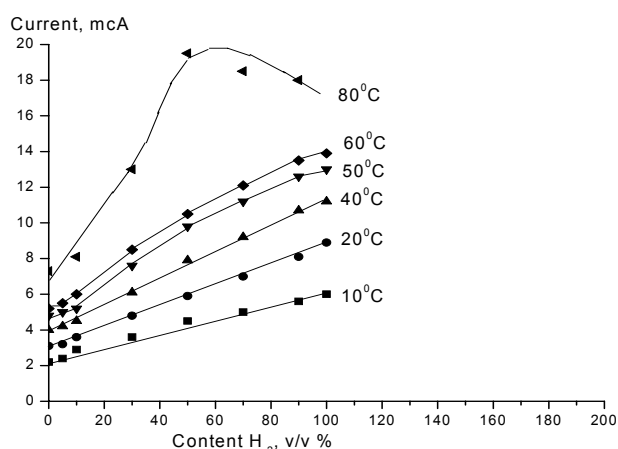


Thus, the increase of partial pressure of H₂ results in the current growth. Current measurements afforded the data for the calibration curve. The detector operated reproducibly (lower dependency). Sensitivity lowering was observed in 5 days. Electrolyte wetting by the H₂O-H₃PO₄ mixture for 1 min prior to use allowed detector responsivity to be enhanced and stabilized (upper dependency).



The current dependency of hydrogen content is linear at low temperatures (up to 40°C). Above

60°C a negative temperature dependency is observed for gas mixtures containing more than 50% of hydrogen. However, the dependency is reversibly restored upon cooling to low temperatures



The work was supported by ISTC (grant # 1580).

Conclusion

A simple design of an ammetric hydrogen detector based on high-dispersed palladium immobilized in a conducting polyaniline matrix has been developed. Solid polymer electrolyte comprising polyvinyl alcohol and phosphoric acid is used in the detector.

References

1. Abalyaeva V.V., Efimov O.N., Electrocatalytic synthesis of polyaniline on non-noble metal electrodes// Polymers for Advanced Technologies. 1997. Vol.8. P.517-524.
2. SU patent 1805790, МКИ⁵ H01L21/312. Method of formation of polyaniline based films. Nikolaeva G.V., Zueva A.F., Titkov A.N. et al.
3. Zhutaeva G.V., Tarasevich M.P., makarova E.V., Pshezhetskii V.S., Hydrophilic proton-conducting electrolyte based on polyvinyl alcohol //Elektrokhimiya, 1993. V.29.N9.C.1152-1155.

ДЕТЕКТОРЫ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ Pd И ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В.В.Абаляева, О.Н.Ефимов*

Институт проблем химической физики РАН

Московская область, г.Черноголовка, Институтский пр.18, 142432, Россия

Введение

В связи с быстрым развитием водородной энергетики актуальной проблемой становится детектирование и мониторинг водорода в замкнутых оболочках при его хранении в сжиженном или адсорбированном состоянии. Несмотря на большое число известных датчиков водорода, интерес к созданию простых и эффективных приборов продолжает возрастать. К таким приборам можно отнести электрохимические датчики, в основу которых положено взаимодействие водорода с благородным металлом – палладием или платиной. Диспергирование металла в матрице электроактивного полимера создает возможности для повышения характеристик датчиков и упрощения конструкции. В работе использованы описанные нами ранее методы электрохимического синтеза полианилина на неблагородных металлах [1] и методы нанесения полианилиновых покрытий из растворов [2].

Результаты и обсуждение

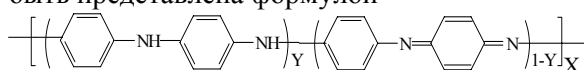
Нами были разработаны два способа введения (диспергирования) палладия в полимерную матрицу для приготовления рабочего электрода датчика. В первом способе соль $PdCl_2$ вводили в состав электролита, содержащего 0,4 М раствора анилинсульфата в 0,1 М H_2SO_4 . При развертке в область положительных потенциалов на поверхности электрода из Ti происходил рост полианилинового покрытия и анион $PdCl_3^-$ включался в состав положительно заряженной полианилиновой матрицы в качестве противоиона. При реверсе потенциала в катодную область соль в объеме полимера восстанавливалась до высокодиспергированного металла.

Во втором случае полианилин в форме основания растворяли в муравьиной кислоте и смешивали с рассчитанным количеством раствора $PdCl_2$ в 1М H_2SO_4 , а затем поливом наносили на поверхность рабочего электрода.

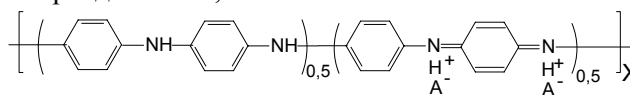
Другая Ti пластинка служила вспомогательным электродом датчика. Между

электродами находился тонкий слой твердого электролита – смеси поливиниловый спирт-фосфорная кислота- вода в соотношении 1;0,5:3.[3]. Датчик монтировали в тefлоновой трубке с прорезями для доступа газовой смеси, содержащей водород. Напряжение к электродам подавали от потенциостата ПИ-50. Датчик помещали в проточную систему и измеряли зависимость тока от содержания водорода и напряжения.

Окислительно-восстановительные превращения в полианилине обратимы в интервале потенциалов -0,1 – +0,8 В (относительно $Ag/AgCl$). В полностью восстановленном состоянии (лейкоэмералдин, -0,1 – +0,1 В) и в полностью окисленном состоянии (пернигранилин, +0,5 – 0,8 В) полимер имеет высокое сопротивление, а в промежуточном состоянии (эмералдин, +0,1 – +0,5 В) имеет смешанную электронно-ионную проводимость. Структура полианилина может быть представлена формулой



где Y зависит от состояния окисления, а X – длина полимерной цепи. Химическое или электрохимическое окисление полимера сопровождается присоединением водорода к атомам азота (уменьшение Y) и компенсацией возникающего на полимерной цепи положительного заряда за счет интеркаляции в полимерную матрицу анионов (A^-). Для эмералдина $Y=0,5$.



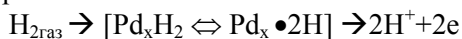
Электрохимическое восстановление $PdCl_2$ до Pd^0 происходит при +0,3 В, а окисление до Pd^{+2} при реверсе потенциала в анодную область при +0,6 В. Разность потенциалов в 0,3 В свидетельствует о том, что восстановленный Pd^0 присутствует в виде кластеров Pd_x . В этом же интервале +0,3 – +0,6В полианилин находится в проводящем состоянии (эмералдин), и полимерная матрица обеспечивает условия для транспорта заряда. При каталитической активации водорода

* efimov@icp.ac.ru; fax 7-096-5178910

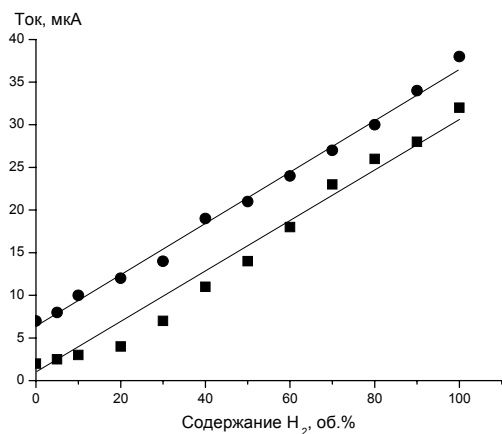
происходит рост тока, пропорциональный концентрации водорода в системе.

При химическом диспергировании палладия в полимерной матрице (второй метод) лейкоэмералдин является достаточно сильным восстановителем для Pd^{+2} , который восстанавливается до Pd^0 - катализатора активации молекулярного водорода. Это позволяет проводить диспергирование палладия простым погружением электрода, покрытого лейкоэмералдином, в раствор PdCl_2 в 1М H_2SO_4 . При этом бесцветная поверхность электрода окрашивается в интенсивно синий цвет, характерный для пернигранилина. При пропускании водорода полимер восстанавливается и электрод приобретает зеленый цвет эмералдина.

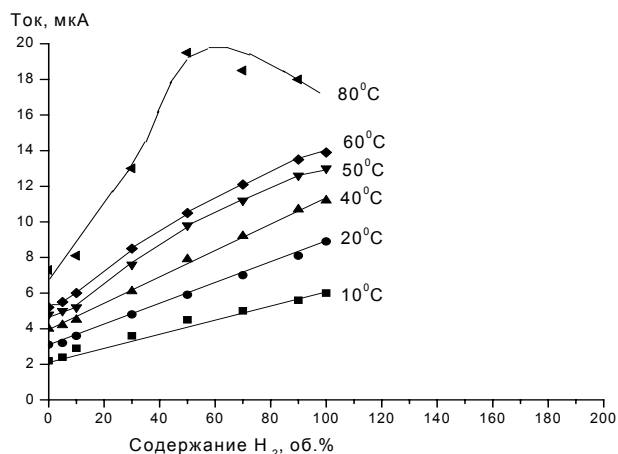
Активность системы полианилин- PdCl_2 была определена из зависимости тока от напряжения на датчике и оказалась максимальной при 0,4-0,6 В. Скорость окисления водорода на Pd катализаторе, иммобилизованном в полианилиновой матрице, а, следовательно, и величина тока лимитируются скоростью диффузии. Последующие стадии включают каталитическую ионизацию водорода, перенос электронов к токоотводу и протонов в электролит:



Таким образом, при увеличении парциального давления H_2 происходит рост тока. По результатам измерений построили калибровочную кривую. Датчик работал воспроизводимо (нижняя зависимость). Снижение чувствительности начиналось через 5 дней. Предварительное увлажнение электролита смесью H_2O - H_3PO_4 в течение 1 минуты позволило повысить и стабилизировать чувствительность датчика (верхняя зависимость).



При низких температурах (до 40°C) зависимость тока от содержания водорода имеет прямолинейный характер. Выше 60°C наблюдается отрицательная температурная зависимость для газовых смесей, содержащих более 50% водорода. Однако эта зависимость обратима, и при возвращении к низким температурам прямолинейная зависимость восстанавливается.



Работа выполнена при поддержке гранта МНТЦ №1580

Выводы

Разработана простая конструкция амперометрического датчика водорода на основе высокодисперсного палладия, иммобилизованного в матрице проводящего полимера- полианилина. В датчике используется твердый полимерный электролит, включающий поливиниловый спирт и фосфорную кислоту.

Литература

1. Abalyaeva V.V., Efimov O.N., Electrocatalytic synthesis of polyaniline on non-noble metal electrodes// Polymers for Advanced Technologies. 1997. Vol.8. P.517-524.
2. Патент SU 1805790, МКИ⁵ H01L21/312. Способ формирования пленок на основе полианилина. Николаева Г.В., Зуева А.Ф., Титков А.Н. и др.
3. Жутаева Г.В., Тарасевич М.Р., Макарова Е.В., Пшежецкий В.С., Гидрофильный протонпроводящий электролит на основе поливинилового спирта// Электрохимия, 1993. Т.29. N9. С.1152-1155.