ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.87

Е.В. Остапова, Г.Н. Альтшулер

ПОЛИСУЛЬФОНАТОТЕТРАФЕНИЛМЕТАЦИКЛОФАНОКТОЛ КАК ОСНОВА НОВЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВОДОРОДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

Постоянно нарастающий дефицит топлива и ухудшение экологической обстановки в большинстве регионов промышленно развитых стран дали существенный импульс исследованиям в области альтернативной энергетики. Один из наиболее перспективных способов преобразования энергии осуществляется в топливных элементах (ТЭ). К общепризнанным достоинствами ТЭ относится то, что они преобразуют химическую энергию в электрическую с высоким коэффициентом полезного действия и экологически безопасны [1, 2]. В настоящее время практически во всех промышленно развитых странах существуют национальные программы по развитию энергетики на ТЭ. Успех в области разработки ТЭ нового поколения в значительной степени определяется прогрессом в создании новых функциональных материалов, в частности электродных материалов, обеспечивающих эффективный транспорт газов или жидкосте, ионов и электронов.

Нами проведено изучение электрохимических свойств полисульфонатотетрафенилметациклофанок-тола и нанокомпозитов на его основе с целью получения новых электродных материалов для водородного ТЭ, в котором на аноде протекает процесс окисления водорода, а на катоде – восстановления кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Сетчатый полисульфонатотетрафенилметациклофа-ноктол был получен [3] в виде сферических гранул диаметром 0.05-0.5 мм двукратным сульфированием полимера, синтезированного каталитической резольной поликонденсацией *cis*–тетрафенилметациклофаноктола с формальдеги-

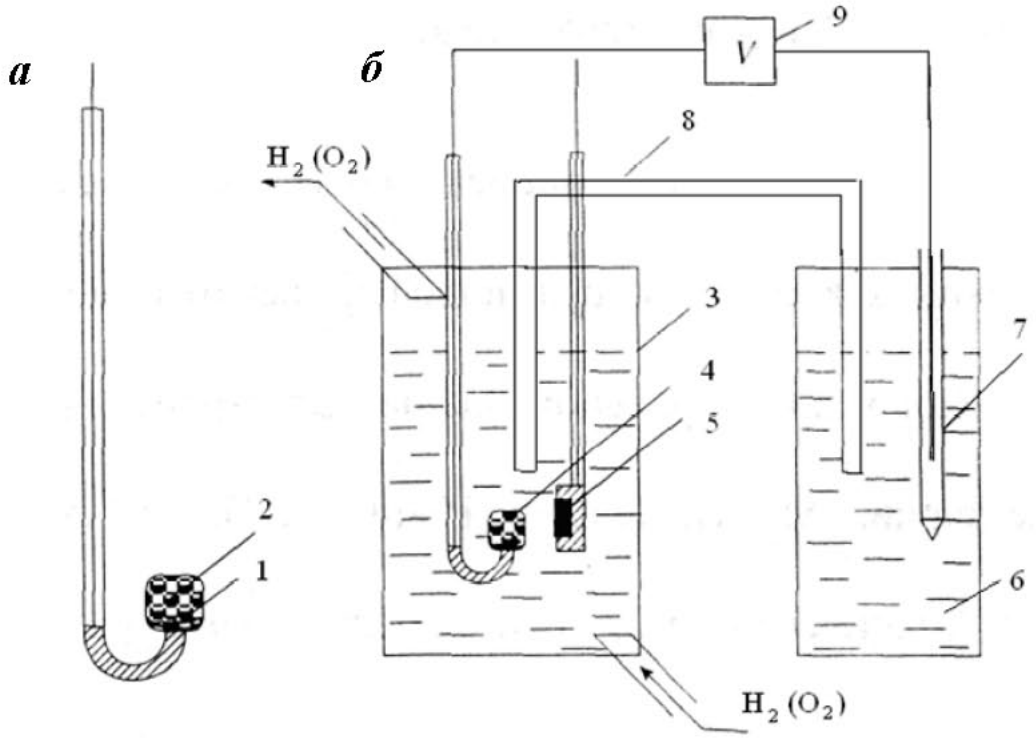


Рис. 1. Схема для измерения потенциала электрода на основе нанокомпозита. Насыпной электрод (а) : 1 – платиновый токоотвод, 2 – нанокомпозит. Электрохимическая ячейка (б): 3 - рабочее отделение с раствором электролит насыпным (4) и платиновым (5) электродами; 6 - вспомогательное отделение с хлорсеребряным электродом (7); 8 - солевой мост; 9 - высокоомный вольтметр.

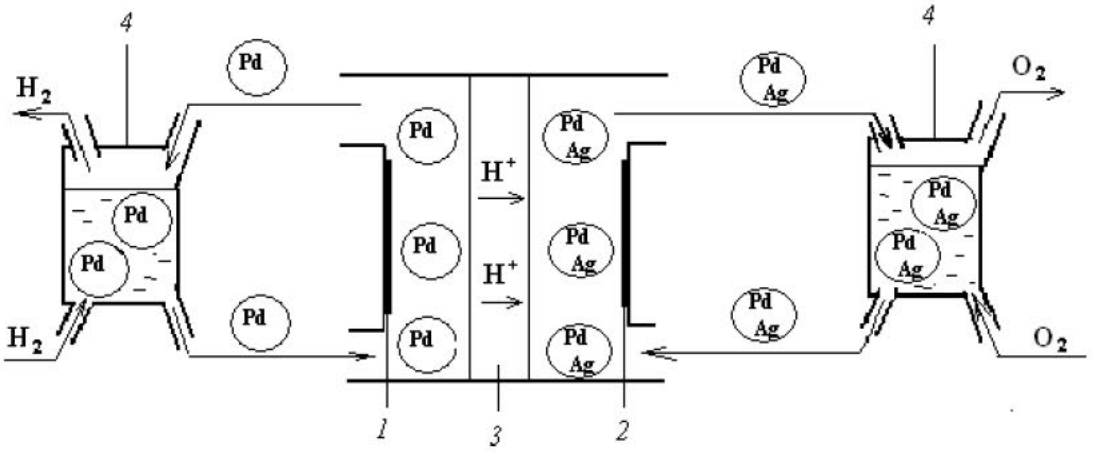


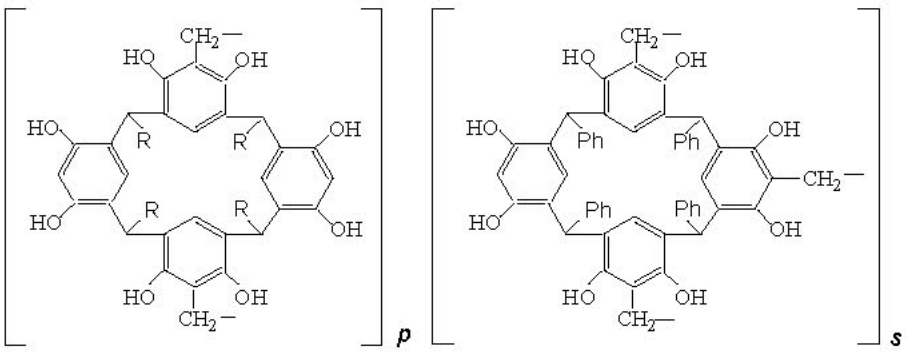
Рис. 2. Схема экспериментального топливного элемента: 1- анод, 2 – катод, 3 - мембрана, 4 - абсорбер

дом по методике [4]. Ионообменная емкость полисульфонатотетрафенилметациклофаноктола по 0.1 М NaOH и по 0.1 М NaCl, составляет 5.6 и 2.4 эквивалентов на килограмм сухого полимера.

Палладиевые композиты, содержащие 2-5% металла, получали [5] введением тетрааммиаката палладия в полисульфонатотетрафенилметациклофаноктол методом ионного обмена из раствора, содержащего также значительное количество инертных к восстановлению катионов, и последующим гидрированием полимера при $1.013 \cdot 10^{-5}$ Па и 363 К. Дисперсность металлических частиц палладия, рассчитанная по данным рентгеновского рассеяния по полуширине рефлекса при $2\theta = 40.1°$, составляет 25±5 нм. Для получения [5] палладиевосеребряного композита в палладиевый композит методом ионного обмена вводили катионы серебра и восстанавливали их в полимерной фазе водородом при 363 К и $1.013 \cdot 10^{-5}$. Дисперсность металлического серебра, рассчитанная по полуширине рефлекса при $2\theta = 38.1°$, равняется 50±5 нм. Палладиевосеребряный композит содержит 0.02 г палладия и 0.1 г серебра на 1г сухого полимера.

Измерения электрических потенциалов электродов на основе нанокомпозитов проводили с использованием электрода насыпного типа и электрохимической ячейки, предложенных [6] для измерения потенциалов металлсодержащих композитов (рис.1). Насыпной электрод представлял собой стеклянный цилиндр диаметром 8 мм и высотой в 12 мм, в дно которого впаяна платиновая пластина, служащая токоотводом. На платиновую пластину помещался слой нанокомпозита. Насыпной электрод погружали в водные растворы H_2SO_4, через которые пропускали H_2 или O_2. Концентрация растворов H_2SO_4 изменялась от $1 \cdot 10^{-3}$ до 1 моль·л$^{-1}$, давление газа равнялось $1{,}013 \cdot 10^{-5}$ Па. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод, находящийся во вспомогательном отделении ячейки. Контакт между исследуемым раствором и раствором вспомогательного отделения осуществлялся агар-агаровым мостом. Разность потенциалов регистрировалась высокоомным ампервольтметром Р-386. Измерения прекращали, когда изменение потенциалов насыпного и контрольного платинового электродов не превышала 0.002 В в течение 30 мин. Значения электрических потенциалов электродов на основе нанокомпозитов относительно хлорсеребряного электрода приведены на рис. 3.

Принципиальная схема работы топливного элемента включала следующие операции: суспензия, состоящая из сферических гранул электродного материала и раствора серной кислоты, обрабатывалась в абсорбере рабочим газом (водородом



R= Ph-SO_3H .

Рис.3

или кислородом) и прокачивалась через электродную камеру топливного элемента, затем возвращалась в абсорбер. Для токоотвода в электродных камерах использовалась платиновая сетка. Катодная и анодная камеры толщиной 1 мм разделялись мембранами МК-40, МФА-МА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предполагаемая структура сетчатого полисульфотетрафенилметациклофаноктола представлена [3] формулой, представленной на рис.3.

Благодаря строению метациклофаноктола, имеющего пояс, сформированный ареновыми фрагментами, и гидрофильные заместители, сетчатый полисульфотетрафенилметациклофаноктол обладает пористостью, сочетанием гидрофильных и гидрофобных слоёв на молекулярном уровне. Это должно способствовать оптимальному распределению жидкости и газа в материале электрода и повышению эффективности работы топливного элемента.

Полимер содержит ионогенные OH- и SO_3H-группы, диссоциирующие в полярных растворителях с образованием подвижных протонов, поэтому в набухшем состоянии обладает ионной проводимостью. В таблице приведены значения удельной электрической проводимости полисульфонатотетрафенил-метациклофаноктола в форме одно и двухзарядных катионов. Как видно из таблицы, электропроводность H-формы полисульфонатотетра-фенилметациклофаноктола является наибольшей и достигает 200 мСм·см$^{-1}$. Высокая протонная проводимость полимера, составляющего основу электродного материала, является важным фактором для водородно-кислородного топливного элемента, поскольку протон принимает участие в как в анодном процессе окисления водорода, так и в катодном процессе восстановления кислорода. Удельная электрическая проводимость полимера при переходе от водородной к солевым формам уменьшается до 4-15 мСм·см$^{-1}$. Следовательно, замена подвижных протонов полисульфонатотетра-фенилметациклофаноктола катионами металлов, образующихся в процессах коррозии ТЭ, может сопровождаться снижением электропроводности полимерной фазы и эффективности работы ТЭ в целом. Вместе с тем, большая концентрация сильнокислотных SO_3H-групп в полисульфонатотетрафенилметациклофаноктоле, соответствующая ионообменной ёмкости по NaCl, способствует сохранению высокой протонной проводимости полимера при воздействии продуктов коррозии ТЭ.

Создание высокоэффективных топливных элементов невозможно без применения электродных материалов, обладающих каталитической активностью в реакциях окисления топлива и восстановления кислорода Лучшим катализатором электродных реакций в водородных топливных элементах признана платина, но её дефицит в природе и высокая стоимость стимулируют поиски новых каталитических систем. В частности, предпринимаются попытки заменить часть или всю платину менее дорогими металлами, например, в качестве электрокатализаторов предлагаются высокодисперсные палладий, рутений, серебро, кобальт, никель [7 - 9]. Наночастицы металлов в отсутствие носителя, как правило, достаточно быстро агломерируют, в результате чего их каталитические свойства сильно ухудшаются, поэтому представляет интерес иммобилизация нанодисперсных металлов в полимерной матрице. Присутствие в структуре полисульфонатотетрафенилметациклофаноктола сильнокислотных SO_3H-групп позволяет вводить в него широкий спектр катионов с последующим получением металлокомпозитов, обладающих каталитической активностью в окислительно-восстановительных реакциях. Нами в качестве электродных материалов ТЭ рассмотрены композиты на матрице полисульфонатотетрафенилметациклофаноктола, содержащие наноразмерные частицы палладия и серебра.

Для оценки возможности использования металлоокомпозитов на матрице политетрафенилиметациклофаноктола в качестве электродных материалов ТЭ были измерены электрические потенциалы электродов на их основе, погружённых в водные растворы H_2SO_4, через которые пропускался водород или кислорода. Результаты потенциометрии приведены на рис.3. Электрод на основе палладиевосеребряного композита в системе раствор H_2SO_4 – O_2 (рис. 3, кривая 1) имеет наибольший потенциал во всём интервале значений pH растворов. Потенциалы электродов с палладиевосеребряным и палладиевым композитами в присутствие водорода (кривые 2 и 3) практически не отличаются, уменьшаясь от 0.3 В до 0.2 В при изменении pH раствора от 3 до 0. Максимальная разность потенциалов наблюдается между электродом, заполненным палладиевосеребряным композитом, в атмосфере O_2 и потенциалами электродов, содержащими палладиевосеребряный или палладиевый композит, в присутствии H_2, погружённых в водные растворы H_2SO_4, pH которых лежит в интервале 0 - 2. Сопоставление результатов потенциометрии и сорбционных характеристик изученных нанокомпозитов показывает, что для достижения максимального значения э.д.с. водородного ТЭ на их основе следует использо-

Удельная электрическая проводимость политетрафенилиметациклофаноктола (χ), приведенного в равновесие с раствором электролита при 298 К

Электролит	HCl	NaCl	$AgNO_3$	$CuCl_2$	$NiCl_2$
$\chi \cdot 10^4$, См·см$^{-1}$	2080	135	117	43	40

вать отрицательный электрод на базе палладиевого композита в паре с положительным электродом, функциональным материалом которого является палладиевосеребряный композит

Максимальная разность потенциалов наблюдается между электродом, заполненным палладиевосеребряным композитом, в атмосфере O_2 и потенциалами электродов, содержащими палладиевосеребряный или палладиевый композит, в присутствии H_2, погружённых в водные растворы H_2SO_4, pH которых лежит в интервале 0 - 2.

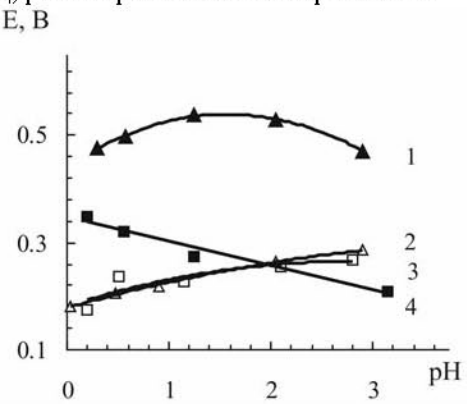


Рис. 4. Электрические потенциалы электрода, содержащего палладиевосеребряный нанокомпозит, в системах водный раствор $H_2SO_4 – O_2$ (1) и водный раствор $H_2SO_4 – H_2$ (2); электрода, содержащего палладиевый нанокомпозит, в системах водный раствор $H_2SO_4 – H_2$ (3) и водный раствор $H_2SO_4 – O_2$ (4), измеренные относительно насыщенного хлорсеребряного электрода при 298

Результаты потенциометрии показывают, что для достижения максимального значения э.д.с. водородного ТЭ отрицательный электрод на базе палладиевого композита следует использовать в паре с положительным электродом, функциональным материалом которого является палладиевосеребряный композит.

С применением нанокомпозитов на основе полисульфонатотетрафенилметацикло-фаноктола изготовлен экспериментальный образец водородного ТЭ элекрохимического генератора, принципиальная схема которго приведена на рис. 4. В топливном элементе с палладивым нанокомпозитом в качестве материала отрицательного электрода, на котором идёт окисление водорода, и с палладиво-серебряным композитом в качестве материала положительного электрода, на котором идёт восстановление кислорода, при напряжении 0.6 В плотность тока достигала 0.07 $А·см^{-1}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Благодаря уникальному строению элементарного звена, высокой протонной проводимости и концентрации сильнокислотных ионогенных групп, полисульфонатотетрафенилметациклофаноктол представляет интерес как матрица металлополимерных композитов, перспективных для использования в качестве новых электродных материалов водородного ТЭ. Так, полисульфонатотетрафенилметациклофаноктол, содержащий нанодисперсный палладий, может быть использован как функциональный материал для отрицательного электрода, полисульфонатотетрафенилмета-циклофаноктол, содержащий наноразмерные частицы палладия и серебра, - как функциональный материал положительного электрода водородного ТЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коровин. Н. В.* Электрохимическая энергетика. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 264 с.

2. *Лидоренко. Н .С.* Электрохимические генераторы / Н.С Лидоренко, Г.Ф. Мучник. – М.: Энергоиздат, 1982. – 430 с.

3. Патент на изобретение № 2291171. Способ получения полимерного катионита / Г. Н. Альтшулер, Л. П. Абрамова, О. Г. Альтшулер. – Опубл. В Б.И., 2007. – № 1. – С. 296.

4. Novel network polymers based on calixresorcinarenes / H. N. Altshuler [и др.] // Macromol. Symposia, – 2002. - V. 181. – № 1. – P. 1-4.2.

5. Solid phase nanoreactor based on polycalix[4]resorcinarene for catalytic processes with participation of hydrogen and oxygen / L. Sapozhnikova, O. Altshuler, N. Malyshenko, G. Shkurenko, E. Ostapova, H. Altshuler. // Int. J. Hidr. Energy, – 2011. – V. 36/ – № 1. – P. 1259-1263

6.*Кравченко. Т. А.* Потенциал медьсодержащего редоксида / Т. А. Кравченко, Н. В. Соцкая, В. А. Крысанов // Журн. физ. химии. – 2001 – Т.75. - №4. – С.134-138.

7. *Lee. K.* Nanoporous PdCo Catalyst for Microfuel Cells: Electrodeposition and Dealloying / K. Lee, O. Savadogo, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota, // J. Electrochem. Soc., – 2006. – V. 153. – P. A20–A24.

8. *Yu-Ching Weng*. Scanning electrochemical microscopy characterization of bimetallic Pt–M (M= Pd, Ru, Ir) catalysts for hydrogen oxidation / Yu-Ching Weng, Cheng-Tse Hsieh // Electrochim. Acta, 2011 – V.56. P. 1932–1940.

9. *Kima. J.* Synthesis of carbon-supported Pd-Sn catalyst by ultrasonic irradiationfor oxygen reduction reaction / J. Kima, T. Mommab, T. Osakaa // J. Power Sources, 2009. – V.189. – P. 909–915.

□ Авторы статьи:

Остапова
Елена Владимировна,
д.х.н., профессор каф. химической технологии твёрдого топлива и экологин КузГТУ, в.н.с. ИУХМ СО РАН,
email: ostapovaev@bk.ru

Альтшулер
Генрих Наумович,
д.х.н., профессор, главный научный сотрудник ИУХМ СО РАН,
e-mail - altshulerh@gmail.com