

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.87

Е.В. Остапова, Г.Н. Альтшулер

### ПОЛИСУЛЬФОНАТОТЕРАФЕНИЛМЕТАЦИКЛОФАНОКТОЛ 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 достоинствам 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 ча-

стности электродных материалов, обеспечивающих эффективный транспорт газов или жидкости, ионов и электронов.

Нами проведено изучение электрохимических свойств полисульфонатотрафенилметациклофанок-толя 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 полисульфонатотрафенилметациклофано-ноктол был получен [3] в виде сферических гранул диаметром 0.05-0.5 мм двукратным сульфированием полимера, синтезированного каталитической резольной поликонденсацией *cis*-тетрафенилметациклофаноктоля с формальдеги-

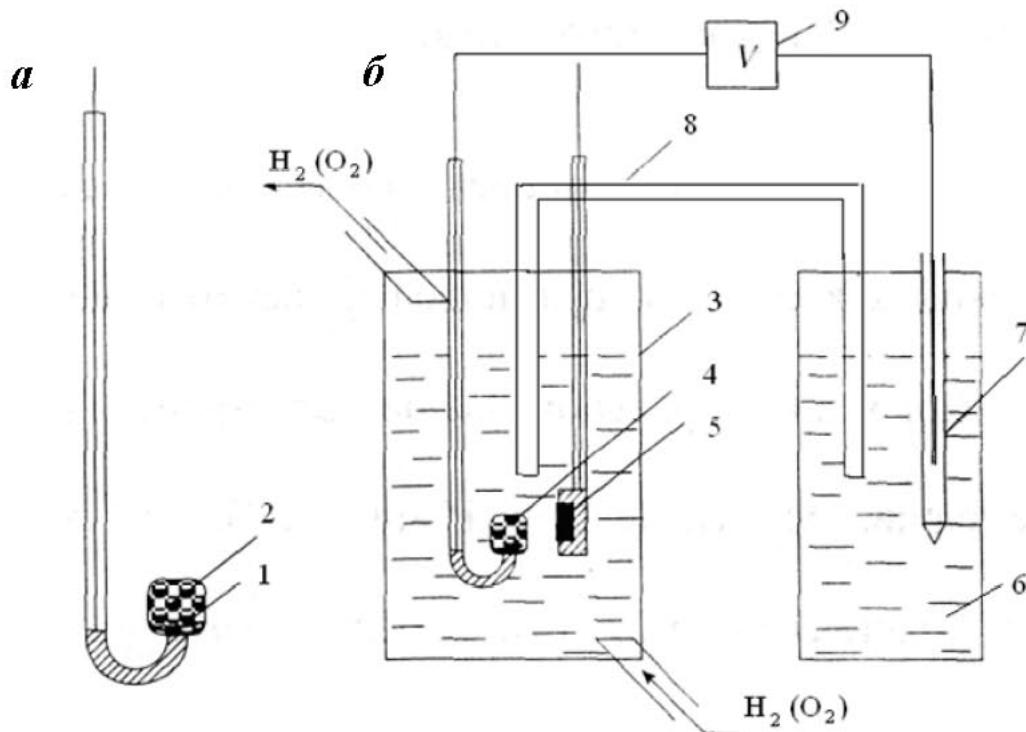


Рис. 1. Схема для измерения потенциала электрода на основе нанокомпозита.

Насыпной электрод (а) : 1 – платиновый токоотвод, 2 – нанокомпозит.

Электрохимическая ячейка (б) : 3 – рабочее отделение с раствором электролита насыпным (4) и платиновым (5) электродами; 6 – вспомогательное отделение с хлорсеребряным электродом (7); 8 – левой мост; 9 – высокоомный вольтметр.

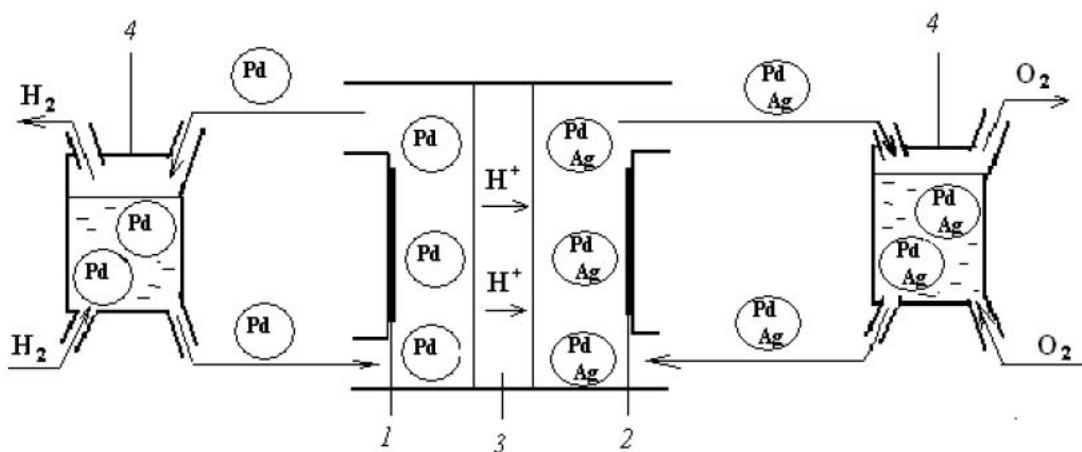


Рис. 2. Схема экспериментального топливного элемента: 1 - анод, 2 - катод, 3 - мембрана, 4 - абсорбер

дом по методике [4]. Ионообменная емкость полисульфонатотетрафенилметациклофанокгола по 0.1 M NaOH и по 0.1 M 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  $2\theta = 40.1^\circ$ , составляет  $25 \pm 5$  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  $2\theta = 38.1^\circ$ , равняется  $50 \pm 5$  нм. Палладиевосеребряный композит содержит 0.02 г палладия и 0.1 г серебра на 1 г сухого полимера.

Измерения электрических потенциалов электродов на основе нанокомпозитов проводили с использованием электрода насыпного типа и электрохимической ячейки, предложенных [6] для из-

мерения потенциалов металлокомпозитов (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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, через которые пропускали H<sub>2</sub> или O<sub>2</sub>. Концентрация растворов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> изменялась от  $1 \cdot 10^{-3}$  до 1 моль·л<sup>-1</sup>, 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: сuspension, состоящая из сферических гранул электродного материала и раствора серной кислоты, обрабатывалась в абсорбере рабочим газом (водородом

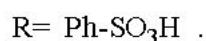
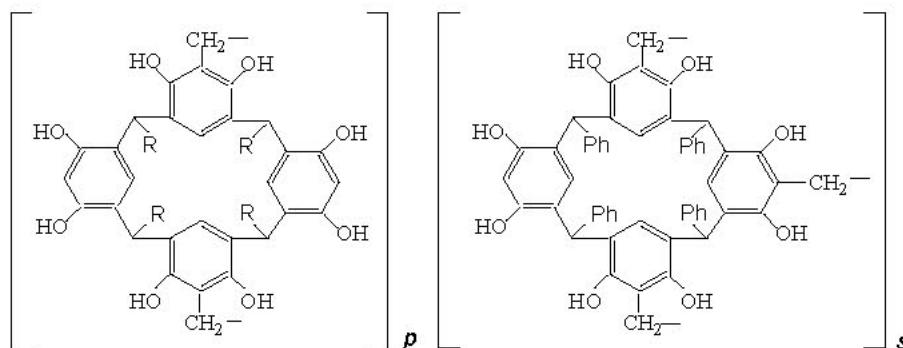


Рис. 3

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 мембранными МК-40, МФА-МА.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

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

Благодаря строению метациклофаноктоля, имеющего пояс, сформированный ареновыми фрагментами, и гидрофильные заместители, сетчатый полисульфотетрафенилметациклофаноктоль 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<sub>3</sub>H-группы, диссоциирующие в полярных растворителях с образованием подвижных протонов, поэтому в набухшем состоянии обладает ионной проводимостью. В таблице приведены значения удельной электрической проводимости полисульфонатетрафенилметациклофаноктоля в форме одно и двухзарядных катионов. Как видно из таблицы, электропроводность H-формы полисульфонатетрафенилметациклофаноктоля является наибольшей и достигает 200 мСм·см<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup>. Следовательно, замена подвижных протонов полисульфонатетрафенилметациклофаноктоля 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<sub>3</sub>H-групп в полисульфонатетрафенилметациклофаноктоле, соответствующая ионообменной ёмкости по NaCl, способствует сохранению высокой протонной проводимости полимера при воздействии продуктов коррозии ТЭ.

Создание высокоэффективных топливных элементов невозможно без применения электрод-

ных 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 катализических 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 агглютируют, в результате чего их катализические свойства сильно ухудшаются, поэтому представляет интерес иммобилизация нанодисперсных металлов в полимерной матрице. Присутствие в структуре полисульфонатетрафенилметациклофаноктоля сильнокислотных SO<sub>3</sub>H-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 полисульфонатетрафенилметациклофаноктоля, содержащие наноразмерные частицы палладия и серебра.

Для оценки возможности использования металлоокомпозитов на матрице политетрафенилметациклофаноктоля в качестве электродных материалов ТЭ были измерены электрические потенциалы электродов на их основе, погружённых в водные растворы H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, через которые пропускался водород или кислорода. Результаты потенциометрии приведены на рис.3. Электрод на основе палладиевосеребряного композита в системе раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – O<sub>2</sub> (рис. 3, кривая 1) имеет наибольший потенциал во всём интервале значений pH растворов. Потенциалы электродов с палладиевосеребряным и палладиевым композитами в присутствии 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<sub>2</sub> и потенциалами электродов, содержащими палладиевосеребряный или палладиевый композит, в присутствии H<sub>2</sub>, погружённых в водные растворы H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 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 политетрафенилметациклофаноктоля ( $\chi$ ),

приведенного в равновесие с раствором электролита при 298 К

Электролит	HCl	NaCl	AgNO <sub>3</sub>	CuCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>
$\chi \cdot 10^4$ , См·см <sup>-1</sup>	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  $H_2$ , погруженных в водные растворы  $H_2SO_4$ , pH которых лежит в интервале 0 - 2.

E, В

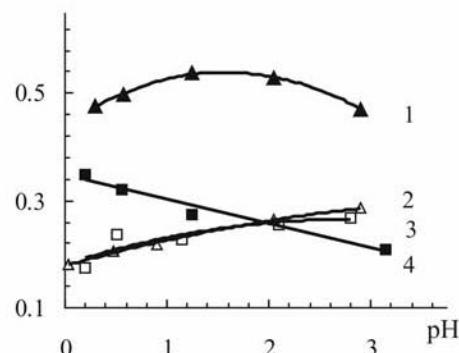


Рис. 4. Электрические потенциалы электрода, содержащего палладиевосеребряный нанокомпозит, в системах водный раствор  $H_2SO_4 - O_2$  (1) и водный раствор  $H_2SO_4 - H_2$  (2); электрода, содержащего палладиевый нанокомпозит, в системах водный раствор  $H_2SO_4 - H_2$  (3) и водный раствор  $H_2SO_4 - O_2$  (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 полисульфонатетрафенилметацикло-фаноктола изготовлен экспериментальный образец водородного ТЭ электрохимического генератора, принципиальная схема которого приведена на рис. 4. В топливном элементе с палладиевым нанокомпозитом в качестве материала отрицательного электрода, на котором идет окисление водорода, и с палладиево-серебряным композитом в качестве материала положительного электрода, на котором идет восстановление кислорода, при напряжении 0.6 В плотность тока достигала  $0.07 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Благодаря уникальному строению элементарного звена, высокой протонной проводимости и концентрации сильноакислотных ионогенных групп, полисульфонатетрафенилметацикло-фаноктол представляет интерес как матрица металлических композитов, перспективных для использования в качестве новых электродных материалов водородного ТЭ. Так, полисульфонатетрафенилметацикло-фаноктол, содержащий нанодисперсный палладий, может быть использован как функциональный материал для отрицательного электрода, полисульфонатетрафенилметацикло-фаноктол, 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 меди содержащего 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 irradiation for oxygen reduction reaction / J. Kima, T. Momma, T. Osakaa // J. Power Sources, 2009. – V.189. – P. 909–915.

□ Авторы статьи:

Остапова

Елена Владимировна,  
д.х.н., профессор каф. химической техно-  
логии твёрдого топлива и экологии Куз-  
ГТУ, в.н.с. ИУХМ СО РАН,  
email: [ostapovaev@bk.ru](mailto:ostapovaev@bk.ru)

Альтшулер

Генрих Наумович,  
д.х.н., профессор, главный научный  
сотрудник ИУХМ СО РАН,  
e-mail - [altshulerh@gmail.com](mailto:altshulerh@gmail.com)