УДК 54.058

Ж. Ж. ЖОЛДАСОВА[1], С. Ж. ТОКМОЛДИН[2], А. А. ЕСПЕМБЕТОВ[2], А. ИГНАТЬЕВ[3], Р. ЭБРАХИМ[3]

([1]Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
[2]Физико-технический институт, Алматы, Казахстан,
[3]Хьюстонский университет, Хьюстон, США)

СИНТЕЗ ПОЛИПИРРОЛА ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Аннотация. В настоящее время значительные усилия научно-исследовательских работ направлены на создание материалов для хранения водорода в большом количестве. Эффективное хранение и транспортировка водорода – ключ его использованию как источник энергии. В качестве объектов хранения обычно используют полимерные материалы, такие как полипиррол,полианилин и т.д. В работе был синтезирован полипиррол (ППИ) химическим методом окисления пиррола с гексагидратом хлорида железа (III). ППИ был исследован на сорбцию водорода на оборудовании Testing Chamber.

Ключевые слова: пиррол, полипиррол, полимеризация, сорбция, десорбция, рентгенофазовый анализ.
Тірек сөздер: пиррол, полипиррол, полимерлену, сорбция, десорбция, рентгенофазды талдау.
Keywords: pyrrole, polypyrrole, polymerization, sorption, desorption, X-Ray diffraction.

Введение. Как известно, запасы нефти и природного газа нашей планеты не безграничны. По некоторым оценкам, часть горючих ископаемых может быть исчерпана уже через одно – два поколения. В связи с истощением запасов энергетических ресурсов сегодня все чаще в качестве идеального альтернативного энергоносителя рассматривается водород [1-3]. Водород является перспективным энергоносителем, содержащим огромное количество возобновляемой и экологически чистой энергии [4, 5]. Водород является удобным, универсальным источником топлива, который может быть легко преобразован в требуемый вид энергии без выделения вредных выбросов. Водород, использующийся в топливных элементах, непосредственно преобразует химическую энергию водорода в воду, электричество и тепло [6]. Интенсивные исследования в этом направлении ведут практически все крупные научные центры развитых государств.

Переход на перспективную водородную энергетику невозможен без решения основных проблем, которые сконцентрированы в области хранения и транспортировки данного вида энергоносителя [7]. Хранение водорода важно как при производстве, так и при использовании и тем самым берет на себя важную роль в создании водородной экономики [8]. Критические свойства материалов, предназначенных для хранения водорода, должны быть оценены со следующих позиций: малый вес; низкая себестоимость и доступность; высокая объемная плотность; быстрая динамика зарядки (аккумуляции, сорбции) и разрядки (десорбции); простота активации; низкая температура десорбции, долгосрочная циклическая стабильность и высокая степень обратимости процессов зарядки и высвобождения сорбированного водорода [9-13].

Одним из способов хранения водорода является полимерный материал полипиррол (ППИ). ППИ – химическое соединение образованная из числа соединенных колец пиррола (рисунок 1), являющаяся проводящим полимером за счет меж цепочных электронов. Сам ППИ показывает малый процент сорбции водорода, но его композитные соединения доходят до 7–8% от массы тела.

Экспериментальная часть

Полипиррол (ППИ) был синтезирован химическим методом путем смешивания раствора Пиррола (Alpha Asser, чистота 98%) и окислительного раствора $FeCl_3 6H_2O$ (Alpha Asser, чистота 98%). Синтез проводился в боксе в азотной атмосфере.

К 0.732 г Пиррола (ПИ) был добавлен 100 мл H_2O, полученный 0.086М раствор ПИ был охлажден до температуры 0–5 °С. К 5.406 г $FeCl_3 6H_2O$ был добавлен 100 мл H_2O, полученный 0.2М раствор $FeCl_3 6H_2O$ был медленно добавлен к раствору ПИ с магнитным стерлингом. Стерлинг проводился 2 часа, раствор был оставлен на 24 часа в боксе. Полученный ППИ был собран путем фильтрации и промыт большим количеством дистиллированной воды. Профильтрованный и промытый ППИ был высушен при комнатной температуре 48 часов.

Определения структуры и поверхности ППИ проводилось методами СЭМ (сканирующая электронная микроскопия), КРС и ИК спектроскопии (спектроскопии комбинационного рассеяния света и инфракрасная спектроскопия).

Исследование сорбции водорода проводили на оборудовании Testing Chamber (Хьюстонский университет, Хьюстон, Техас, США) (рисунок 2).

На оборудовании Testing Chamber были проведены три основных процесса:

1. Процесс сушения:

Контейнер для образцов ППИ (рисунок 21) был сначала хорошо прочистен метиловым спиртом и ацетоном. Затем этот контейнер наполняем 1 г ППИ. Соединяем контейнер с образцом ППИ к вакуумной камере. Нагреваем контейнер под вакуумом при постоянной температуре 120 °С на 12 часов. При оканчании нагрева даем остыть до комнатной температуры.

Так оборудование очищается от лищних газов, воздуха и примесей. Создается идеальное условие для сорбции водорода полипирролом.

2. Процесс сорбции:

Соединенный к вакуумной линии контейнер переключаем к линии водорода. Пропускаем водород и нагреваем контейнер при температуре 60 °С на четыре часа, давление водорода 1200 Па. После нагревания под давлением водорода контейнер даем остыть до комнатной температуры и сжигаем на линии водород. Переключаем обратно контейнер к вакуумной камере.

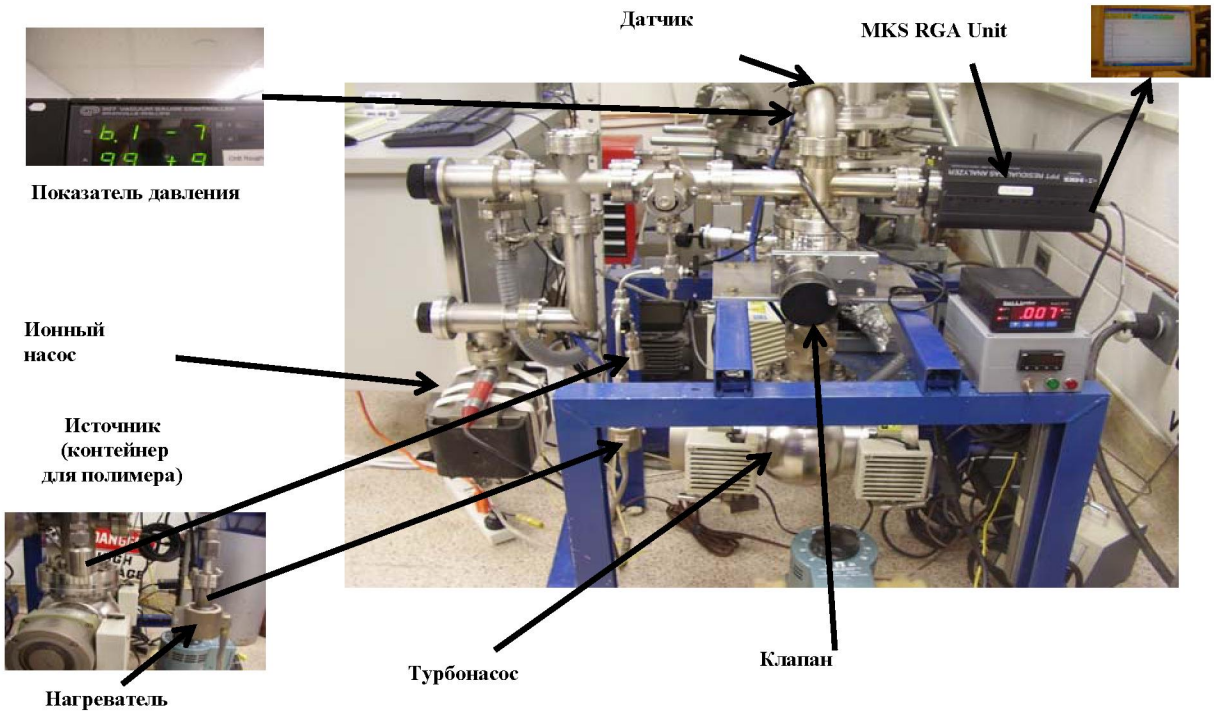

Рисунок 2 – Testing Chamber. Оборудование для сорбции водорода.

3. Процесс десорбции и процесс тестирования остаточным газоанализатором:

Вакуумная линия должна показать $2X10^{-6}$ Торр. Нагреваем контейнер до 120 °С за 25 мин. Проводим тестирование остаточным газоанализатором (температура и масса с давлением в течении этого времени). После проведения тестерования даем остыть контейнеру до комнатной температуры.

Обсуждение результатов

Поверхность полипиррола была исследована при помощи сканирующего электронного микроскопа. В качестве примера представлена микрофотография поверхности промытого полипиррола (рисунок 3). Микрофотографии показали наличие пористой структуры, которые могут обусловливаться адсорбцией водорода за счет развитой поверхности.

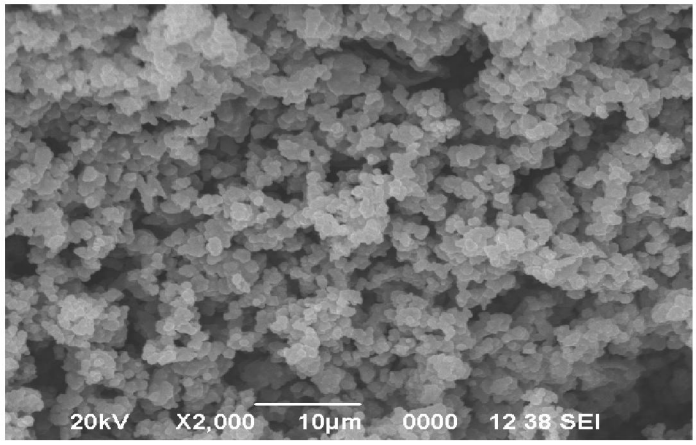

Рисунок 3 – Морфология поверхности промытого ППИ

Определения структуры КРС и ИК-спектроскопии показали следующие данные: 1) Спектроскопия КРС (рисунок 4) показала два характеристических пика в 1557 и 1334 см$^{-1}$ которых можно отнести что С = С основа растяжения и растяжения полипирролных колец [14].

2) ИК-спектроскопия (рисунок 5) показала слабые полосы при 1100, 1125 и в 1150 см$^{-1}$, которые появляются на фоне пиррольных полос.

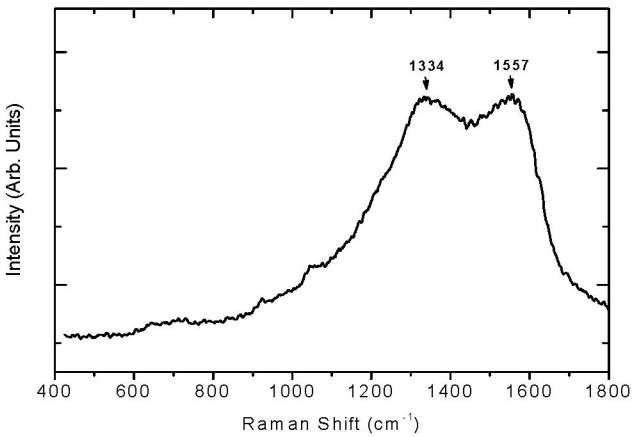

Рисунок 4 – КРС спектра ППИ

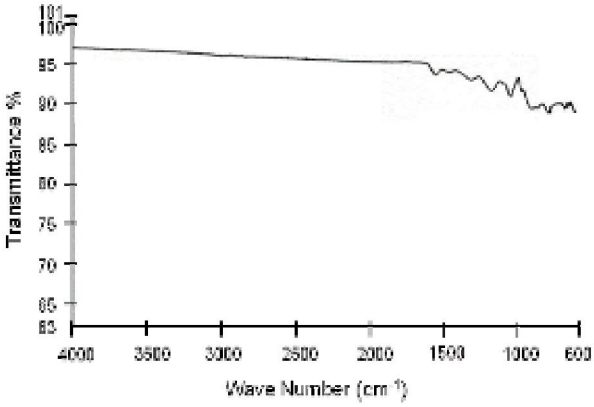

Рисунок 5 – ИК-спектра ППИ

На оборудовании Testing Chamber процесс сушения, сорбции и десорбции повторяется для каждой температуры при 70, 80 и 90 °С отдельно. При помощи сканера остаточного газоанализатора были получены кривые полипиррола, которые показывают что сорбция водорода зависит от температуры насыщения (рисунок 6). Как видно из рисунка насыщения при комнатной температуре практически не наблюдается. Образцы, насыщенные при разных температурах (от 60 до 90 °С), при нагревании показывают максимальное давление при ~ 80 °С, затем происходит его снижение и наблюдается процесс десорбции.

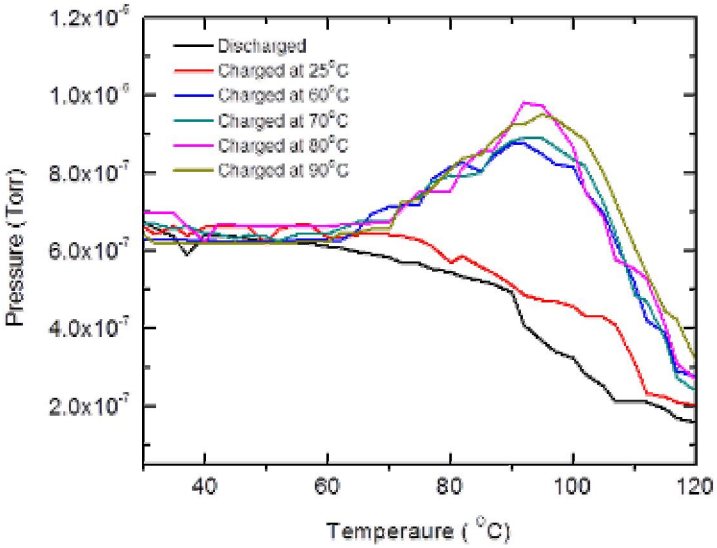

Рисунок 6 – Зависимость поглощения водорода ППИ от давления насыщения

Термогравиметрический анализ образца ППИ при насыщении водородом при 60 и 80 °С был проведен на оборудовании TGA701 Thermogravimetric Analyzer from LECO (Хьюстонский университет, Хьюстон, Техас, США). Полученные данные при помощи термогравиметрического анализа показывает 1,3 % насыщения водорода при 80 °С.

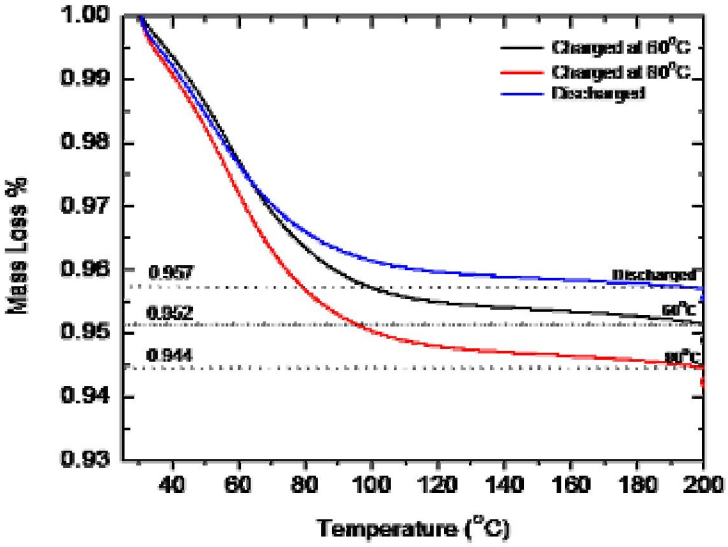

Рисунок 7 – Термогравиметрический анализ образцов ППИ при температуре насыщения 60 и 80 °С

Заключение. Были получены наночастицы полипиррола химическим методом получения наноструктурированные полимерные образцы полипиррола. Затем были охарактеризованы образцы современными физико-химическими методами, такие как ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовые исследования, электронно-парамагнитные резонанс и рамановская спектроскопия. Были проведены процессы адсорбции и десорбции водорода на поверхности начночастиц полипиррола, полученные разными методами. Оценены температура стойкости образцов при разных температурах методом термогравиметрического анализа и найдена оптимальная температура, которая равна 80 °С. Результаты данного исследования указывают на возможность хранения водорода на полученных образцах полипиррола.

ЛИТЕРАТУРА

1 Везироглу Т.Н., Бокрис Д. О'М , Смит Д. Солнечно-водородная энергия сила, способная спасти мир. М.: МЭИ, 2002. – 165 с.

2 Баклицкая-Каменева О. Водородная энергетика обречена на успех? // Российский нанотехнологии. – 2009. – Т. 84, № 11-12. – Р. 14-19.

3 Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Вородная энергетика: прошлое, настоящее виды на будущее // Рос. хим. ж. – 2006. – Т. L, № 6. – С. 5-18.

4 S. Satyapal, J. Petrovic, G. Thomas. Gassing up with hydrogen // Scientific American. – 2007. – Vol. 296, N 4. – P. 80-87.

5 M. S. Dresselhaus, L. Thomas. Alternative energy technologies // Nature. – 2001. – Vol. 414, N 6861. – P. 332-337.

6 E. Fontes, E. Nilsson. Modeling the fuel cell // The Industrial Physicist. – 2001. – Vol. 7, N 4. – P. 14-19.

7 Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водород для производства энергии: проблемы и перспективы // Международный научный журнал «Алтернативная энергетика и экология» АЭЭ. – 2006. – Т. 40, № 8. – С. 72-90.

8 R. H. Jones, G. J. Thomas. Materials for the Hydrogen Economy // CRC Press, Boca Raton, Fla, USA. – 2007. – Catalog N 5024.

9 L. Schlapbach. A. Zuttel. Hydrogen-storage materials for mobile applications // Nature. – 2001. – Vol. 414, N 6861. – P. 353-358.

10 A. Zuttel. Materials for hydrogen storage // Materials Today. – 2003. – Vol. 6, N 9. – P. 24-33.

11 D. Chandra, J. J. Reilly, R. Chellappa. Metal hydrides for vehicular applications: the state of the art. JOM. – 2006. – Vol. 58, N 2. – P. 26-32.

12 F. Sch?th. Technology hydrogen and hydrates // Nature. – 2005. – Vol. 434, N 7034. – P. 712-713.

13 F. Schüth, B. Bogdanović, M. Felderhoff. Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage // Chemical Communications. – 2004. – Vol.10, N 20. – P. 2249-2258.

14 G. Han, J. Yuan, G. Shi, F. Wei, Thin Solid Films 474, 64 (2005).

REFERENSES

1 Veziroglu T.N., Bokris D. O'M., Smit D. Solnechno-vodorodnaja jenergija sila, sposobnaja spasti mir. M.: MJeI, 2002. 165 s.

2 Baklickaja-Kameneva O. Vodorodnaja jenergetika obrechena na uspeh? Rossijskij nanotehnologii. 2009. T. 84, № 11-12. P. 14-19.

3 Tarasov B.P., Lotockij M.V. Vorodnaja jenergetika: proshloe, nastojashhee vidy na budushhee. Ros. Him. Zh. 2006. T. L, N 6. S. 5-18.
4 S. Satyapal, J. Petrovic, G. Thomas. Gassing up with hydrogen. Scientific American. 2007. Vol. 296, N 4. P. 80-87.
5 M. S. Dresselhaus, L. Thomas. Alternative energy technologies. Nature. 2001. Vol. 414, N 6861. P. 332-337.
6 E. Fontes, E. Nilsson. Modeling the fuel cell. The Industrial Physicist. 2001. Vol. 7, N 4. P. 14-19.
7 Tarasov B.P., Lotockij M.V. Vodorod dlja proizvodstva jenergii: problemy i perspektivy. Mezhdunarodnyj nauchnyj zhurnal «Alternativnaja jenergetika i jekologija» AJeJe. 2006. T. 40, № 8. S. 72-90.
8 R. H. Jones, G. J. Thomas. Materials for the Hydrogen Economy. CRC Press, Boca Raton, Fla, USA. 2007. Catalog N 5024.
9 L. Schlapbach. A. Zuttel. Hydrogen-storage materials for mobile applications. Nature. 2001. Vol. 414, N 6861. P. 353-358.
10 A. Zuttel. Materials for hydrogen storage. Materials Today. 2003. Vol. 6, N 9. P. 24-33.
11 D. Chandra, J. J. Reilly, R. Chellappa. Metal hydrides for vehicular applications: the state of the art. JOM. 2006. Vol. 58, N 2. P. 26-32.
12 F. Sch?th. Technology hydrogen and hydrates. Nature. 2005. Vol. 434, N 7034. P. 712-713.
13 F. Schüth, B. Bogdanović, M. Felderhoff. Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage. Chemical Communications. 2004. Vol. 10, N 20. P. 2249-2258.
14 G. Han, J. Yuan, G. Shi, F. Wei, Thin Solid Films 474, 64 (2005).

Резюме

Ж. Ж. Жолдасова[1], С. Ж. Тоқмолдин[2], А. А. Еспембетов[2], А. Игнатьев[3], Р. Эбрахим[3]

([1] Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
[2]Физика-техникалық институты, Алматы, Қазақстан,
[3]Хьюстон университеті, Хьюстон, АҚШ)

СУТЕКТІК ЭНЕРГЕТИКА ҮШІН ПОЛИПИРРОЛДЫ СИНТЕЗДЕУ

Қазіргі уақытта сутекті жоғары мөлшерде сақтау туралы материалдар алуға бағытталған ғылыми-зерттеу жұмыстарына айтарлықтай күш салынып отыр. Сутекті тиімді сақтау және тасымалдау – оны энергия көзі ретінде пайдаланудың басты жолы. Сақтау нысаны есебінде, әдетте, полимерлік материалдар, атап айтқанда, полипиррол, полианилин және т.б. қолданылады. Жұмыста полипиррол (ППИ) химиялық әдіс бойынша синтезделді, тотықтырғыш ретінде темір (III) хлоридінің гексагидраты қолданылды. ППИ сутекті сіңіруі Testing Chamber құралында жасалынды.

Тірек сөздер: пиррол, полипиррол, полимерлену, сорбция, десорбция, рентгенофазды анализ.

Summary

Zh. Zh. Zholdasova[1], S. Zh. Tokmoldin[2], A. A. Yespembetov[2], A. Ignatiyev[3], R. Ebrahim[3]

([1] Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan,
[2]Fiziko-technical institute, Almaty, Kazakhstan,
[3]Houston university, Houston, USA)

SYNTHESIS OF POLYPYRROLE TO HYDROGEN POWER ENGINEERING

In this moment more efforts of scientific researches were directed to development of the materials to hydrogen storage in large amount. Efficiency storage and transportation of hydrogen is a key to his usage as a power energy source. As storage objects was used polymer materials such as polypyrrole and polyaniline and etc. In work was synthesized polypyrrole (PPY) by chemical methods of oxidation of pyrrole with hexahydrate of iron chlorides (III). PPY was investigated sorption of hydrogen on the surface of ploypyrrol on the Testing Chamber equipment.

Keywords: pyrrole, polypyrrole, polymerization, sorption, desorption, X-Ray diffraction.

Поступила 01.04.2014г.