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 имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы
[2] Физико-технический Институт, Казахстан, г. Алматы
[3] Хьюстонский университет, США, г. Хьюстон)

СИНТЕЗ ПОЛИПИРРОЛА ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Zh. Zh. Zholdasova, S. Zh. Tokmoldin, A. A.Yespembetov,
A. Ignatiev, R. Ebrahim

SYNTHESIS OF POLYPYRROLE TO HYDROGEN POWER ENGINEERING

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

Abstract. 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 this 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.

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 этой 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, плимерлену, сорбция, десорбция, рентгендіфазалық толдау.

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^{0}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) (рис. 2).

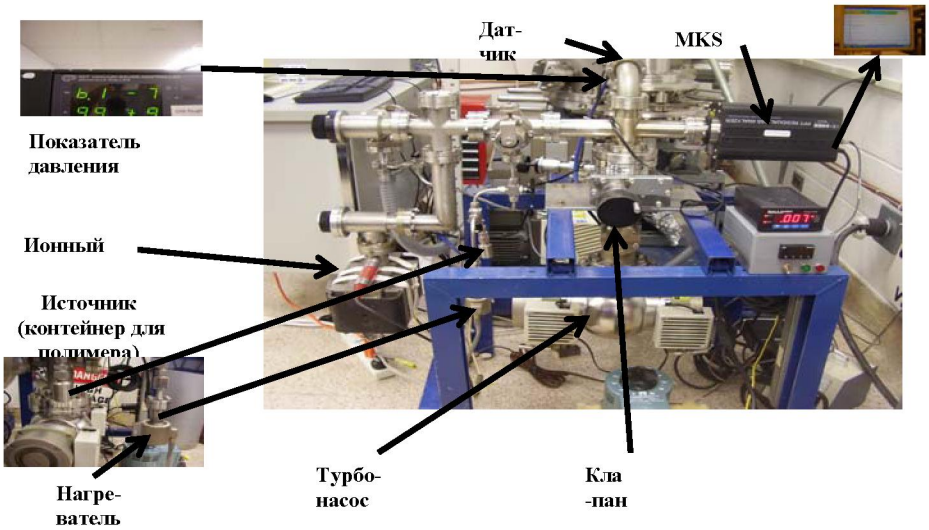

Рисунок 2. Testing Chamber. Оборудование для сорбции водорода.

На оборудовании Testing Chamber были проведены три основных процесса:

1. Процесс сушения:

Контейнер для образцов ППИ (рисунок 21) был сначала хорошо прочищен 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 120^0 С на 12 часов. При окончании нагрева даем остыть до комнатной температуры.

Так оборудование очищается от лишних 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.

3. Процесс десорбции и процесс тестирования остаточным газоанализатором:

Вакуумная линия должна показать 2Х10^{-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 (рис. 3). Микрофотографии показали наличие пористой структуры, которые могут обусловливаться адсорбцией водорода за счет развитой поверхности.

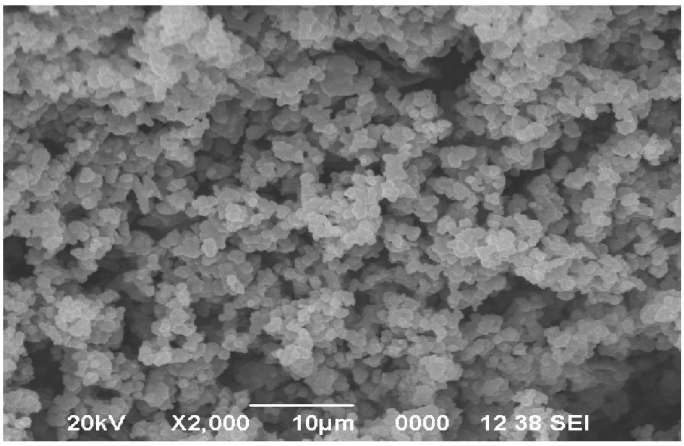

Рисунок 3 – Морфология поверхности промытого ППИ

Определения структуры КРС и ИК спектроскопии показали следующие данные: 1) Спектроскопия КРС(рис. 4) показала два характеристических пика в 1557 и 1334 см−1 которых можно отнести что C = C основа растяжения и растяжения полипирролных колец [14].

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

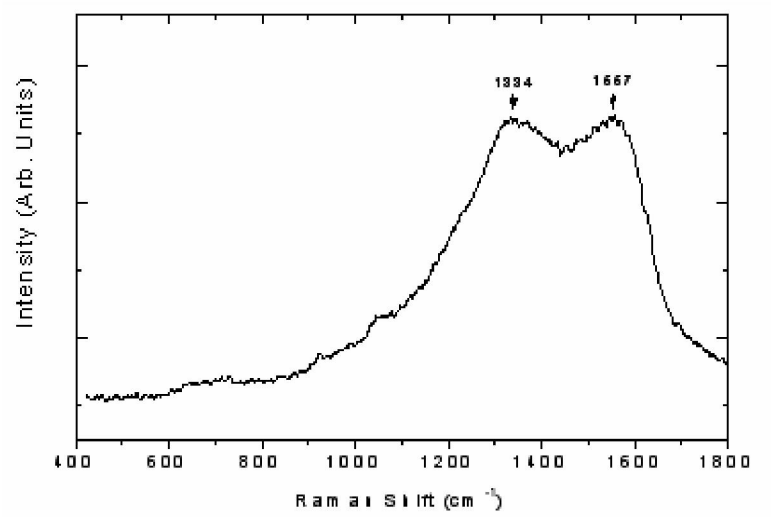

Рисунок 4 – КРС спектра ППИ

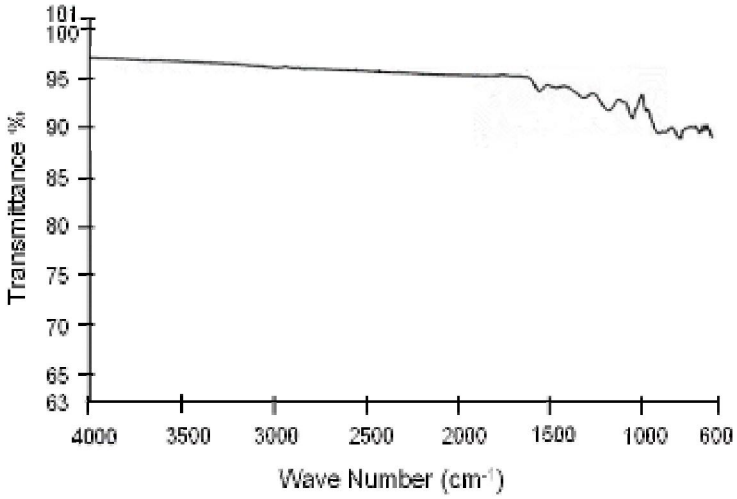

Рисунок 5 – ИК спектра ППИ