

УДК 547.785.59

НОВАЯ ПРОТОНПРОВОДЯЩАЯ МЕМБРАНА НА ОСНОВЕ ПОЛИДИИМИДАЗОПИРИДИНА ДЛЯ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОГО ВОДОРОДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

И. И. Пономарев^{1,*}, Д. Ю. Разоренов¹, Ив. И. Пономарев¹, Ю. А. Волкова¹,
К. М. Скупов^{1,**}, А. А. Лысова², член-корреспондент РАН А. Б. Ярославцев²

Поступило 19.11.2018 г.

В среде полифосфорной кислоты (ПФК) синтезирован и охарактеризован полидиимидазопиридин на основе 2,3,5,6-тетрааминопиридина и 2,5-дигидрокситерефталевой кислоты. Полидиимидазопиридин характеризуется высокими вязкостными характеристиками, высокой термоокислительной устойчивостью и обладает отличными плёнообразующими свойствами. Из реакционного раствора в полифосфорной кислоте полимер переработан в протонпроводящие мембраны, обладающие высокими значениями протонной проводимости в диапазоне температур 20–200 °С, превосходя по этому показателю многие известные мембраны.

Ключевые слова: 2,3,5,6-тетрааминопиридин, 2,5-дигидрокситерефталевая кислота, полидиимидазопиридин, термостойкость, протонпроводящая мембрана, водородный топливный элемент.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524864441-445>

Ароматические азотсодержащие полимеры, содержащие в основной цепи конденсированные гетероциклы — полигетероарилены (ПГА), представляют значительный интерес для создания высокотехнологичных материалов (плёнок, покрытий, волокон, композитов и др.), эксплуатируемых в экстремальных условиях в интервале температур от жидкого гелия (–269 °С) до 400–600 °С, в зависимости от состава окружающей среды и времени экспозиции [1]. Так, жесткоцепной, стержнеобразный полидиимидазопиридин (ПДИП) на основе 2,3,5,6-тетрааминопиридина (ТАП) и 2,5-дигидрокситерефталевой кислоты (ДГТК) нашел применение в качестве сверхвысокомодульного (СВМ) волокна с непревзойденным комплексом прочностных свойств (волокно “М-5”) [2, 3]. Подробное изучение литературы показало, что иных материалов на основе ПДИП “М-5” создано не было, хотя, на наш взгляд, он представляет значительный интерес в качестве исходного материала для протонпроводящей мембраны (ППМ)

в мембранно-электродном блоке (МЭБ) водородно-воздушного топливного элемента, эксплуатируемого при температурах 150–200 °С. Известно, что наиболее распространённые ПГА на основе ароматических тетрааминов и дикарбоновых кислот — полибензимидазолы (ПБИ) широко используются в качестве базового продукта для получения твёрдополимерной ППМ среднетемпературного водородного топливного элемента (ТЭ) [4], работоспособной в жёстких условиях в среде *o*-фосфорной кислоты в течение нескольких тысяч часов.

Ранее нами впервые были синтезированы ПДИП на основе 2,3,5,6-тетрааминопиридина, 2,5-пиридиндикарбоновой кислоты и 10-гидрокси-10-оксо-10Н-10λ⁵-феноксафосфин-2,8-дикарбоновой кислоты, исследованы их принципиально важные свойства. Показано, что вышеупомянутый ПДИП, содержащий фосфорнокислотную группу, обладает отличными плёнообразующими свойствами и может быть переработан в протонпроводящие мембраны, обладающие рекордными значениями протонной проводимости в диапазоне температур 20–200 °С после допирования плёнок *o*-фосфорной кислотой [5].

Представляется очевидным, что поиск новых представителей ПДИП на основе 2,3,5,6-тетрааминопиридина с точки зрения получения на их основе высокоэффективных ППМ остаётся актуальным

¹Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова

Российской Академии наук, Москва

²Институт общей и неорганической химии

им. Н. С. Курнакова

Российской Академии наук, Москва

*E-mail: gagapon@ineos.ac.ru

**E-mail: kskupov@gmail.com

и что обращение к известному базовому полимеру, использованному ранее для получения СВМ волокон “М-5”, представляет значительный научный и практический интерес. Учитывая тот факт, что “М-5” является жёсткоцепным, стержнеобразным полимером и, помимо его выдающихся прочностных и термических свойств, ожидалось, что мембраны на его основе будут обладать исключительно высокой протонной проводимостью и исключительно низкой газопроницаемостью по водороду (водородный кроссовер). Предполагалось, что в совокупности это может привести к повышению мощностных показателей и долговременной работоспособности МЭБ с мембранами на основе комплекса “М-5” с фосфорной кислотой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ТАП в виде тригидрохлорида моногидрата $\text{ТАП} \cdot 3\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ получен по методике [2]. Остальные вещества: ДГТК, 84%-ой полифосфорной (ПФК), метансульфокислота (МСК), фосфорный ангидрид, приобретены у фирмы “Акрус” и использовались без дополнительной очистки.

Синтез полимеров в ПФК. Смесь 0,392 г (0,002 моль) ДГТК интенсивно перемешивали в 10 г ПФК в токе аргона при 80 °С с течение 4 ч с 0,533 г (0,002 моль) $\text{ТАП} \cdot 3\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ до прекращения выделения хлористого водорода. Затем нагревали 1 ч при 120 °С, после чего добавляли 2,5 г P_2O_5 и поднимали температуру до 140 °С с выдержкой в 72 ч. Почти твёрдый реакционный раствор при 140 °С разбавляли 20 мл 85%-ой H_3PO_4 , выливали в воду, диспергировали, образовавшийся осадок отделяли, промывали 5% аммиаком и дистиллированной водой до нейтральной реакции, экстрагировали MeOH в аппарате Сокслета и сушили в вакууме при 100 °С с течение 10 ч. Характеристическая вязкость $[\eta]$ ПДИП в МСК составила 6,05 $\text{дл} \cdot \text{г}^{-1}$ при 25 °С.

Спектры поглощения образцов в инфракрасной области получены с помощью ИК-Фурье-спектрометра Magma-IR 750 Nicolet в области 4000–400 см^{-1} , образцы готовили в виде тонких плёнок.

Измерения ионной проводимости проводили с помощью импедансметра Z500 PRO (“Элинс”, Россия) в потенциостатическом режиме с амплитудой синусоидального сигнала 100 мВ в диапазоне частот 10–2·10⁶ Гц с графитовыми электродами. Перед измерением мембрана отжималась фильтровальной бумагой для удаления излишней влаги и фосфорной кислоты. Проводимость измеряли в интервале температур 25–200 °С с шагом в 10–15 °С. Ве-

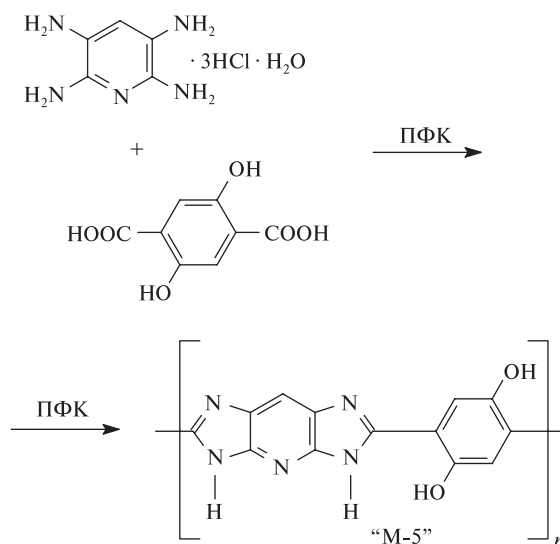
личину проводимости рассчитывали экстраполяцией полуокружностей объёмной составляющей проводимости на ось активных сопротивлений.

Динамический ТГА проводили на дериватографе Q-1000 фирмы “МОМ” на воздухе. Скорость подъёма температуры 5 °С мин^{-1} , навеска образца составляла 60 мг. Приведенную вязкость измеряли с помощью капиллярного вискозиметра Уббелодде при 25 °С в метансульфокислоте. Характеристические вязкости $[\eta]$ получены экстраполяцией линейной зависимости приведенной вязкости ($\eta_{\text{уд}}/\text{с}$) на нулевую концентрацию. Исходная концентрация растворов полимеров составляла 0,5 г/дл. Растворы и растворители перед измерениями термостатировали при температуре измерений в течение 1 ч.

Полимерные плёнки полимера получены на стеклянной подложке из реакционного раствора полимера в ПФК при температуре >120 °С с помощью аппликатора с зазором 50 мкм, с последующим осаждением дистиллированной водой. Отмывание фосфорной кислоты проводилось с помощью длительного кипячения в дистиллированной воде, затем в 5%-м водном аммиаке и повторно в воде. Плёнки для измерений протонной проводимости, полученные осаждением из реакционного раствора водой, хранили перед измерениями в 77%-й H_3PO_4 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ПДИП на основе ТАП и ДГТК был синтезирован в растворе 84%-й ПФК по методикам, которые подробно описаны в литературе [1–5] и в определённых пределах позволяют синтезировать высокомолекулярные ПГА на основе ароматических тетрааминов и дикарбоновых кислот:



Реакция поликонденсации проводилась в более мягких температурных условиях по сравнению с синтезом классических ПБИ, а именно, при длительном (~70 ч) нагревании при 140 °С, что позволяет избежать нежелательного гелеобразования. ПДИП выделяли из реакционных растворов осаждением водой, а осадок полимера тщательно измельчали и подвергали длительной обработке водой, водным аммиаком и экстракции метанолом в аппарате Сокслета с целью полного удаления остатков фосфорных кислот.

Низкая растворимость полимера оказалась несколько неожиданной: он не растворяется в 98%-й серной кислоте, муравьиной и трифторуксусной кислотах, но даёт 5–10% растворы в МСК. Наиболее высокая характеристическая вязкость $[\eta]$ в МСК составляет 6,05 дл/г, что косвенно подтверждает высокий молекулярный вес синтезированных полимеров и возможность получения плёнок на их основе. Получить плёнки из растворов ПДИП в МСК не удалось ввиду её высокой температуры кипения и низкой летучести. Весьма прочные монолитные плёнки на его основе были отлиты на стеклянные подложки из реакционных в ПФК при температуре > 120 °С с помощью аппликатора с зазором 50 мкм с последующим осаждением дистиллированной водой.

Исследования плёнок ПДИП, полученных методом осаждения с последующей отмывкой кипящей водой, с помощью ИК-Фурье-спектроскопии (рис. 1) показали, что таким образом разрушить его комплекс с фосфорными кислотами невозможно.

В ИК-спектре плёнки представлены широкие полосы ассоциированных имино- и гидроксильных групп в области 2000–3800 cm^{-1} , сильные полосы валентных колебаний фосфонатных групп в области

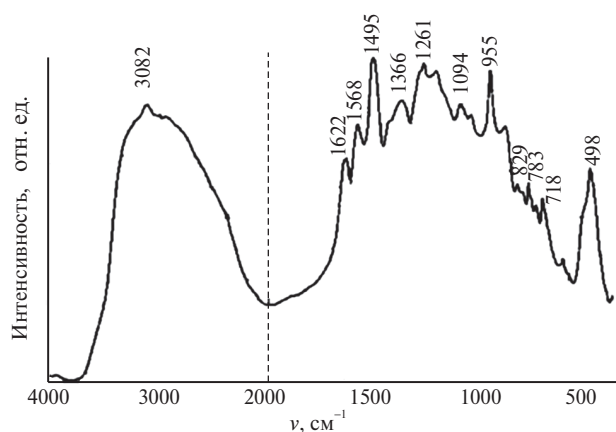
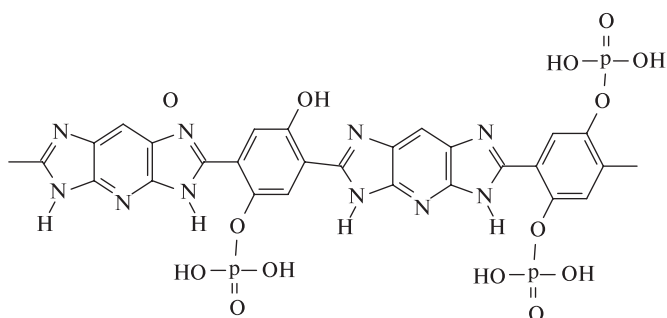


Рис. 1. ИК-Фурье спектры плёнки ПДИП, полученной осаждением его раствора в ПФК водой с последующим кипячением в воде.

850–1280 cm^{-1} и характерной для допированных фосфорной кислотой ПБИ полосе при 498 cm^{-1} . Основные полосы поглощения ароматической гетероциклической диимидазопиридиновой системы лежат при 1622, 1568 и 1495 cm^{-1} [6–8], а наличие характерной сильной полосы P=O валентных колебаний фосфонатов при 1261 cm^{-1} может с полным основанием служить доказательством того, что часть связанной с гидроксильной группой полимерной цепи фосфорной кислоты находится в виде эфира, например:



Это весьма важное и ценное свойство материала на основе полимера “М-5” прочно удерживать связанную с полимером фосфорную кислоту делает возможным его использование в качестве ППМ в высокотемпературном водородно-воздушном ТЭ, поскольку вымывание фосфорной кислоты из мембраны в процессе работы ограничивает как вольт-амперные характеристики, так и ресурс работы топливных батарей [4].

Для доказательства сделанного предположения использована импедансная спектроскопия. Значения протонной проводимости мембран, полученных осаждением реакционных растворов ПДИП водой и выдержанных в 77%-й фосфорной кислоте, достигают 41 мСм/см при 160 °С, что в 2,4 раза превышает проводимость карбонового полимера ПБИ-О-ФТ (рис. 2), исследованного ранее в МЭБ [9–15] и показавшего хорошие характеристики в условиях испытаний. Выше температуры 170 °С проводимость несколько снижается, что, вероятно, связано протекающими процессами дегидратации фосфорной кислоты. Исследование проводимости в процессе повторного нагрева показало, что в области температуры до 90–100 °С полученные значения проводимости не совпадают, что связано с дегидратацией мембраны, проходящей во время первого нагрева. Выше 110 °С значения проводимости различаются в пределах погрешности. Энергия активации проводимости, рассчитанная из уравнения Аррениуса, составляет $12,5 \pm 0,4$ кДж/моль.

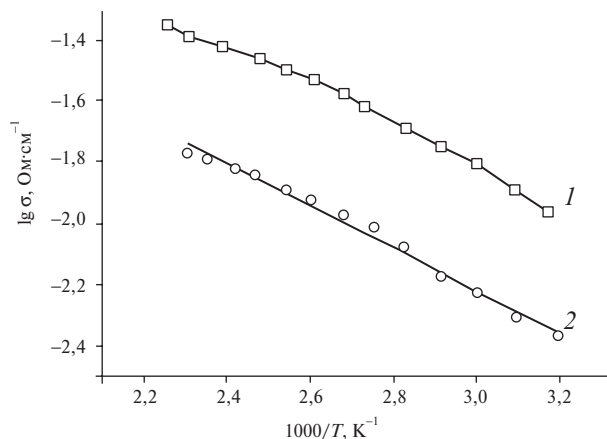


Рис. 2. Температурные зависимости протонной проводимости мембраны ПДИП (1) и исследованного ранее полимера ПБИ-О-ФТ/75%-й H_3PO_4 (2).

Учитывая жесткие условия эксплуатации ППМ в батареях ТЭ (до 220°C) была оценена термостойкость ПДИП. Согласно данным ТГА (рис. 3), окислительная термодеструкция ПДИП (после полного удаления фосфорной кислоты) на воздухе начинается лишь выше 460°C , что, очевидно, подтверждает его потенциал использования в качестве мембраны ТЭ.

Таким образом, в настоящей работе на основе ТАП и ДГТК синтезирован высокомолекулярный ПДИП из реакционного раствора которого в ПФК осадительным методом получены новые протонпроводящие мембраны, обладающие высокими значениями протонной проводимости в диапазоне температур $20\text{--}200^\circ\text{C}$ и пригодные для использования в высокотемпературном водородно-воздушном ТЭ.

Благодарности. Авторы выражают искреннюю благодарность ЦКП ИНЭОС РАН, а также М.И.

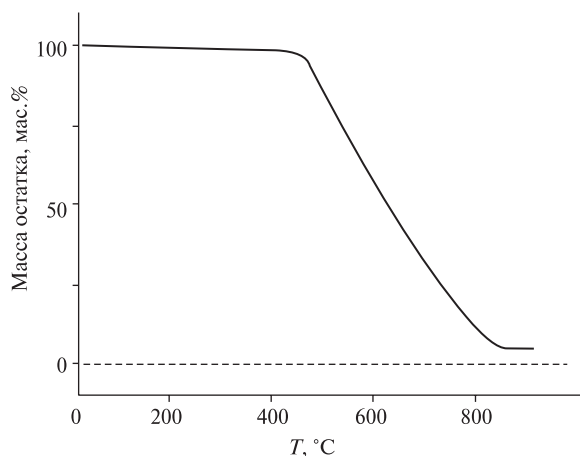


Рис. 3. Динамический ТГА ПДИП на воздухе, скорость нагревания $5^\circ\text{C}/\text{мин}^{-1}$.

Бузину за проведение ТГА полимеров и З.С. Клеменковой за снятие ИК-спектров.

Источники финансирования. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18–13–00421.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршаков В.В. Термостойкие полимеры. М., 1969. С. 411.
2. Sikkema D.J. // *Polymer*. 1998. V. 39. P. 5981.
3. Lammers M., Klop E.A., Northolt M.G., Sikkema D. J. // *Polymer*. 1998. V. 39. P. 5999.
4. Li Q., Aili D., Hjuler H.A., Jensen J.O. High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, Approaches, Status and Perspectives. Cham: Springer, 2016. P. 545.
5. Пономарев И.И., Разоренов Д.Ю., Пономарев Ив.И., Волкова Ю.А., Скупов К.М., Лысова А.А., Ярославцев А.Б. // *ДАН*. 2019. Т. 485. № 1. С. 44–47.
6. Asensio J.A., Rborro S., Gomez-Romero P. // *J. Polym. Sci. A*. 2002. V. 40. P. 3703.
7. Dang T.D. Molecular/Nano Level Approaches for the Enhancement of Axial Compressive Properties of Rigid-Rod Polymers. PhD thesis. University of Cincinnati. 2009. P. 159.
8. Пономарев И.И., Рыбкин Ю.Ю., Горюнов Е.И., Петровский П.В., Лысенко К.А. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2004. № 9. P. 1937.
9. Лысова А.А., Пономарев И.И., Ярославцев А.Б. // *ЖНХ*. 2012. Т. 57. С. 3.
10. Kondratenko M.S., Ponomarev I.I., Gallyamov M.O., Razorenov D.Y., Volkova, Y.A. Kharitonov E.P., Khokhlov A.R. // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2013. V. 4. P. 481.
11. Skupov K.M., Ponomarev I.I., Razorenov D.Y., Zhigalina V.G., Zhigalina O.M., Ponomarev I.I., Volkova Y.A., Volkovich Y.M., Sosonkin V.E. // *Macromol. Symp.* 2017. V. 375. P. 1600188.
12. Пономарев И.И., Разоренов Д.Ю., Пономарев Ив.И., Волкова Ю.А., Скупов К.М. // *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 773.
13. Shamardina O., Chertovich A., Kulikovskiy A.A., Khokhlov A.R. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. P. 9954.
14. Kondratenko M.S., Gallyamov M.O., Tyutyunnik O.A., Kurbakova I.V., Chertovich A.V., Malinkina E.K., Tsirlina G.A. // *J. Electrochem. Soc.* 2015. V. 162. P. F587.
15. Kondratenko M.S., Gallyamov M.O., Khokhlov A.R. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. P. 2596.

**NEW PROTON-CONDUCTING POLYDIIMIDAZOPYRIDINE
BASED MEMBRANE FOR HT-PEM FUEL CELL****I. I. Ponomarev¹, D. Yu. Razorenov¹, Iv. I. Ponomarev¹, Yu. A. Volkova¹, K. M. Skupov¹,
A. A. Lysova², Corresponding Member of the RAS A. B. Yaroslavtsev²**¹*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*²*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

Received November 19, 2018

Polydiimidazopyridine was synthesized from 2,3,5,6-tetraaminopyridine and 2,5-dihydroxyterephthalic acid in polyphosphoric acid and characterized. Polydiimidazopyridine possesses high viscosity, high thermal oxidation resistance and excellent film-forming properties. The polymer was processed from reaction mixture in polyphosphoric acid into proton conducting membranes. The membranes possess higher proton conductivity than for many known membranes at 20–200 град С.

Keywords: 2,3,5,6-tetraaminopyridine, 2,5-dihydroxyterephthalic acid, polydiimidazopyridine, thermostability, proton conducting membrane, hydrogen fuel cell.