

Н. М. ИВАНОВА, Я. А. ВИСУРХАНОВА, Е. А. СОБОЛЕВА

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ВОССТАНОВИТЕЛЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ПОЛИАНИЛИН-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ. 1. БОРГИДРИД НАТРИЯ

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Караганда, Казахстан

Аннотация. В работе проанализировано изменение фазовых составов композитов полианилина с хлоридами металлов (Ni, Cu, Co), восстановленных боргидридом натрия, в зависимости от концентрации восстановителя и природы металла, а также изучена их электрокаталитическая активность в электрогидрировании *para*-нитроанилина.

Ключевые слова: полианилин-металлические композиты, хлориды никеля (II), меди (II) и кобальта (II), боргидрид натрия, электрокаталитическое гидрирование, *p*-нитроанилин.

Восстановление катионов металлов до их нульвалентного состояния с помощью химических восстановителей в присутствии полимера является одним из самых распространенных способов получения композиционных полимер-металлических материалов, в настоящее время нашедших применение в различных отраслях промышленности – радиотехнике, электронике, авиа- и приборостроении и др. [1, 2]. Проводятся обширные исследования реакционной способности металлических нанокластеров, стабилизированных полимерными матрицами, в каталитических и электрокаталитических системах [3-7]. При этом большее внимание уделяется изучению свойств полимер-металлических композитов в зависимости от размерности восстановленных наночастиц металлов и природы полимера, которые, безусловно, являются основными факторами в синтезах таких композитов. В то же время, практически не рассматривается влияние восстановителей на химическое строение полимера и фазовый состав полимер-металлических композитов. Исключением является работа [8], в которой было установлено, что параллельно восстановлению ионов Cu(II) боргидридом натрия в водных растворах поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний-метилсульфата осуществляется реакция восстановления пиридиниевых циклов полимера, что влияет на взаимодействие полимерной матрицы с наночастицами восстановленного металла и на их размерность.

В первой части данной работы исследовано влияние боргидрида натрия, взятого в различных концентрациях, на фазовый состав композитов полианилина (ПАни) с хлоридами меди (II), никеля (II) и кобальта (II) и их электрокаталитическую активность в процессе электрогидрирования *p*-нитроанилина (*p*-НА). Полианилин был синтезирован по реакции окислительной полимеризации анилина (окислитель – пероксидисульфат аммония) в солянокислой среде согласно методике в работе [9]. Соль металла (в соотно-

шении анилин/ MeCl_2 , равном 1:2) вводилась в полимер *in situ* процесса полимеризации, восстановитель добавлялся в реакционную среду после завершения формирования композита ПАни+ MeCl_2 и суточного выдерживания при комнатной температуре. При этом создавались необходимые условия (рН среды и температура) для более полного прохождения восстановления каждого из металлов, согласно рекомендациям в книге [1]. Содержание металла в композите вычисляли по разнице между исходным количеством металла в хлориде, взятом для синтеза, и в фильтрате после синтеза, определенном комплексонометрическим титрованием. Фазовый состав синтезированных композитов изучали по рентгенограммам, снятым на дифрактометре ДРОН-2.

Следует отметить, что макромолекулы ПАни существуют в трех редокс-формах (схема 1): лейкоэмеральдин (А), эмеральдин (В) и пернигранилин (С), различающихся физико-химическими свойствами. При этом только эмеральдин (в протонированном состоянии) обладает высокой электропроводностью ($\sim 10^0$ - 10^1 См·см⁻¹).

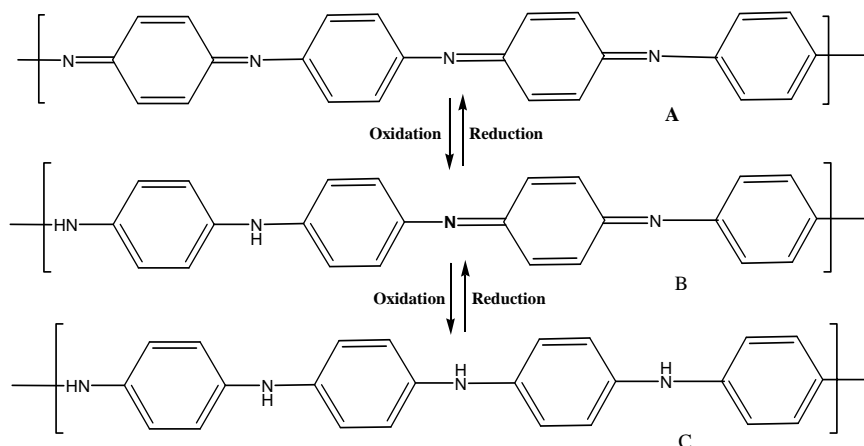


Схема 1

В выполненных нами синтезах ПАни·HCl и композитов ПАни+ MeCl_2 без восстановления полимер образуется в виде соли эмеральдина В, в которой с атомами азота амино- и иминогрупп взаимодействуют протоны или катионы металлов. Например, в ИК-спектре композита ПАни+ NiCl_2 (1:2), восстановленного NaBH_4 (рисунок 1), интенсивности полос колебаний бензольного кольца N–B–N ($1498,8$ см⁻¹), хиноидного кольца N=Q=N ($1597,2$ см⁻¹) и C–N-связи ($1298,2$ см⁻¹) заметно возрастают по сравнению со спектром композита без восстановления. Интенсивность полос колебаний фрагмента B–NH⁺–Q и C–H-связи, объединенных в один пик в области 1145 – 1167 см⁻¹, наоборот, снижается, что объясняется проведением восстановления катионов Ni^{2+} боргидридом натрия в щелочной среде и формированием ПАни в виде основания.

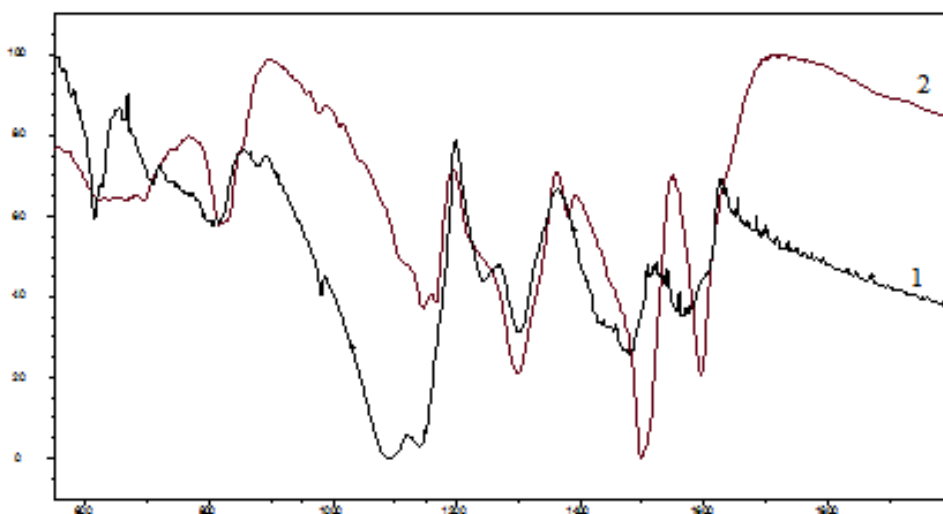


Рисунок 1 – ИК-спектры ПАни+NiCl₂ (1:1) без (кривая 1) и с восстановлением 1М NaBH₄ (2)

Согласно рентгенофазовому анализу (РФА) композитов ПАни+MeCl₂ (1:2), восстановленных боргидридом натрия, их фазовый состав определяется природой введенного металла, природой применённого восстановителя и его концентрацией. Кроме того, ранее выполненными исследованиями было показано [10], что фазовые составы синтезированных металлосодержащих ПАни-композитов до и после применения их в электрогидрировании *n*-НА также отличаются друг от друга. Так, на рисунках 2-4 приведены рентгенограммы композитов ПАни+MeCl₂ (Me= Ni, Cu, Co), восстановленных боргидридом натрия, до и после гидрирования. При этом использование NaBH₄ в концентрациях 1, 3 и 5 М не оказывает существенного влияния на состав композитов ПАни+NiCl₂ (1:2), и их рентгенограммы являются практически одинаковыми (рисунок 2).

В составе композита ПАни+NiCl₂, восстановленного 1 М NaBH₄, до гидрирования (рисунок 2, а) присутствуют несколько неидентифицированных кристаллических фаз невысокой интенсивности и аморфная фаза полимера. Восстановленный металлический никель, а также бориды никеля разного строения отсутствуют. В фазовый состав этого же композита после гидрирования (рисунок 2, б) входят кристаллические фазы гидроксида никеля Ni(OH)₂, образующиеся при взаимодействии Ni-содержащих соединений ПАни-композита с водно-щелочным католитом в процессе гидрирования *n*-НА.

Согласно рентгенограммам композитов ПАни+CuCl₂(1:2), восстановленных 1 и 3 М NaBH₄, концентрация восстановителя влияет на фазовый состав образующихся композитов. Так, при использовании 1 М водного раствора NaBH₄ восстановление катионов меди не происходит (рисунок 3, а), а фазовый состав композита представлен в основном кристаллическими фазами гидроксохлорида меди Cu(OH)Cl и NaCl. Возможно также присутствие

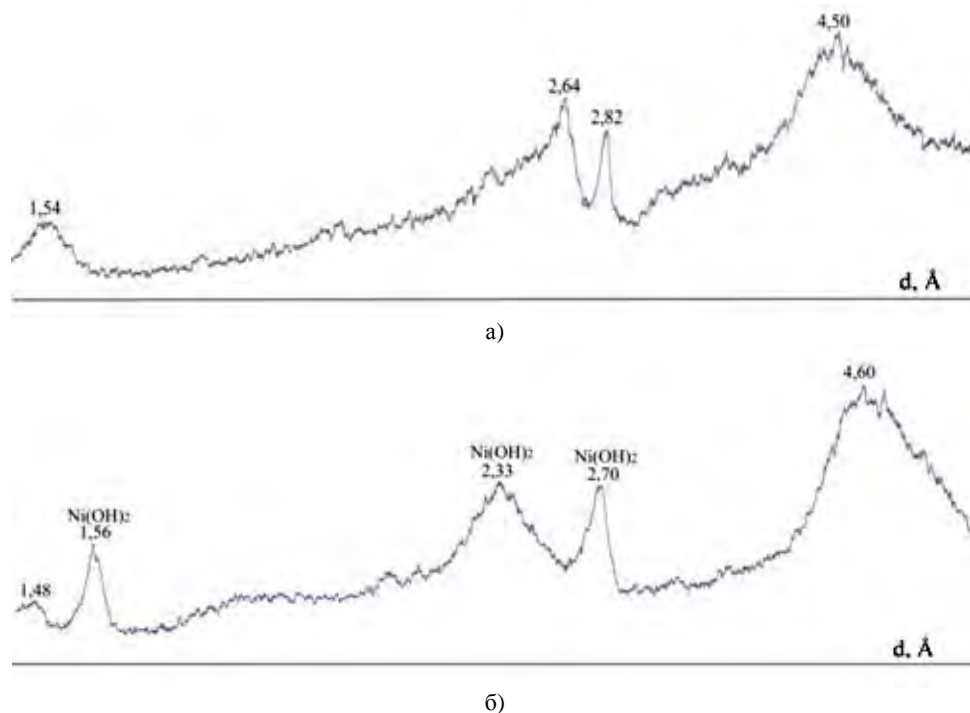


Рисунок 2 – Рентгенограммы композита ПАни+NiCl₂, восстановленного 1 М NaBH₄ до (а) и после (б) гидрирования

(вместо Cu(OH)Cl) и такого комплексного соединения, как 2CuCl₂·5Cu(OH)₂·H₂O, для которого идентификационные пики на рентгенограмме появляются при 5,49; 2,77; 2,27; 2,84; 2,74; 1,82 и 5,04 Å. После гидрирования (рисунок 3, в) в составе этого композита имеются кристаллические фазы оксида меди CuO, металлической меди Cu⁰ сравнительно невысокой интенсивности и аморфная фаза полимера, т.е., в процессе электрогидрирования *n*-НА происходит электрохимическое восстановление катионов меди до нульвалентной меди, которая и выступает катализатором гидрирования органического соединения [11]. При применении 3 М NaBH₄ для восстановления катионов меди в составе композита (до гидрирования) присутствуют только кристаллические фазы CuO (рисунок 3, б), указывающие на первоначальное образование металлической меди, которая затем при высушивании композита на воздухе окисляется в оксид CuO. В составе этого композита после гидрирования (рисунок 3, г) имеются кристаллические фазы металлической меди, которым соответствуют пики высокой интенсивности, и её оксидов CuO и Cu₂O.

Выполненные РФ-исследования композитов ПАни+CoCl₂ (1:2), синтезированных с применением 1, 3 и 5 М NaBH₄, показали, что их фазовые составы довольно схожи, и указывают на отсутствие зависимости фазового состава Co-содержащих композитов от концентрации боргидрида натрия. Восстановление катионов кобальта после процесса полимеризации анилина

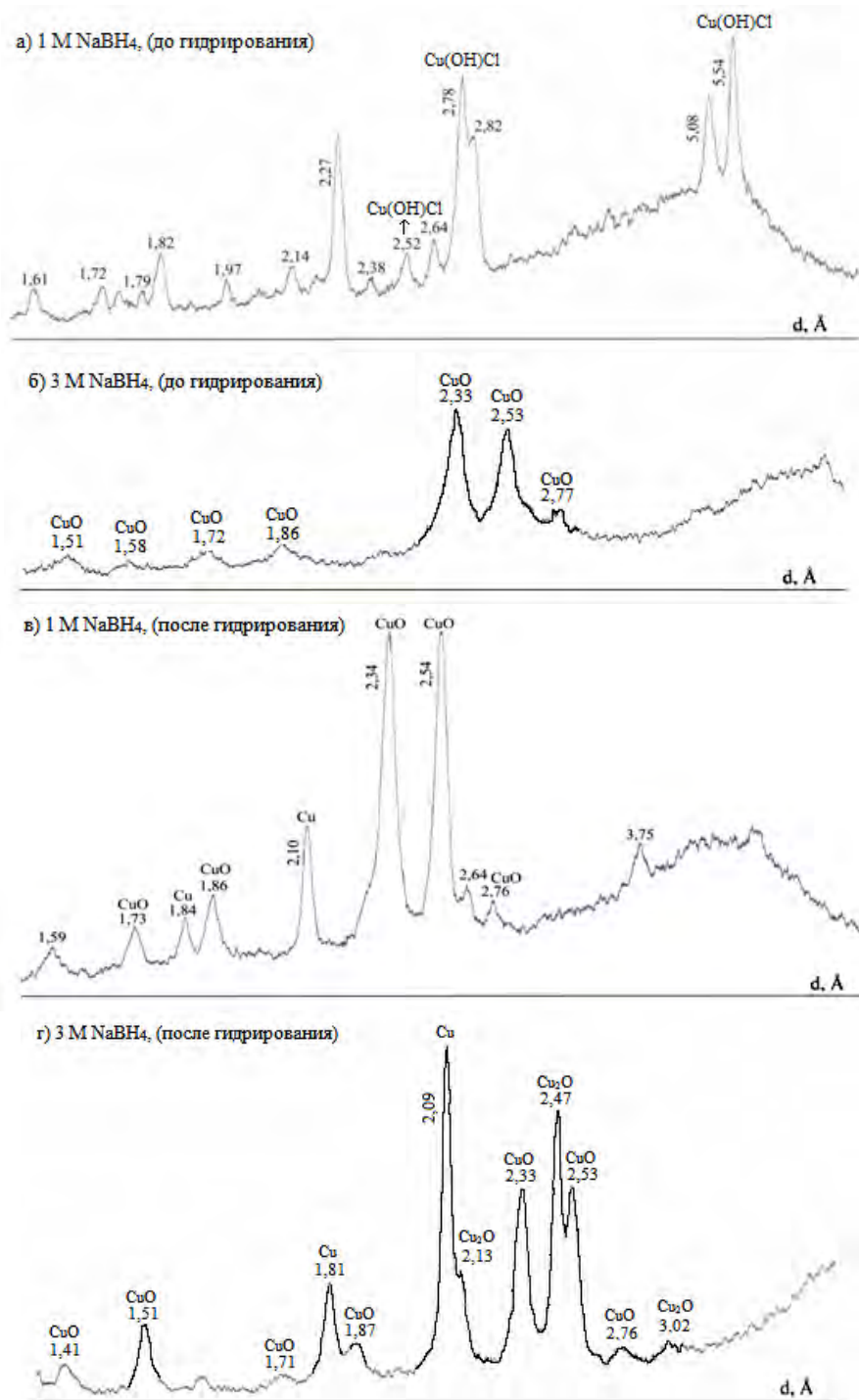


Рисунок 3 – Рентгенограммы композитов ПАни+ CuCl₂(1:2), восстановленных 1 и 3 M NaBH₄, до и после гидрирования

в присутствии хлорида кобальта проводилось в щелочной среде при $\text{pH} = 8$ и 60°C . И именно эти условия восстановления, очевидно, определяют фазовый состав образующихся композитов ПАни+ $\text{CoCl}_2(1:2)$, содержащих кристаллические фазы нерастворимого гидроксида кобальта $\text{Co}(\text{OH})_2$, а также NaCl (при $2,82$ и $1,99$ Å) (рисунок 4,а). После гидрирования содержание $\text{Co}(\text{OH})_2$ в этих композитах заметно возрастает, пики для NaCl на рентгенограмме композита после гидрирования исчезают (рисунок 4,б).

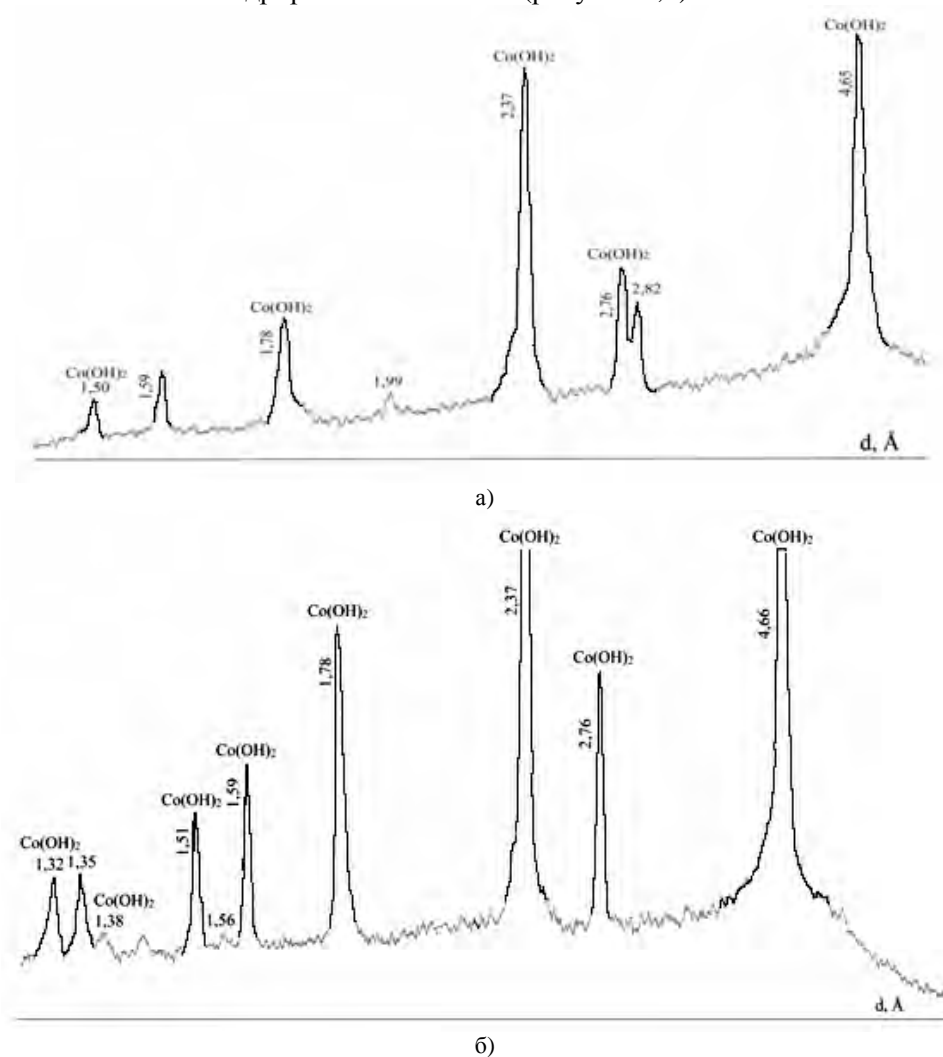


Рисунок 4 – Рентгенограммы композитов ПАни+ $\text{CoCl}_2(1:2)$, восстановленных 1 M NaBH_4 до (а) и 5 M NaBH_4 после гидрирования (б)

Все синтезированные композиты ПАни+ $\text{MeCl}_2(1:2)$, восстановленные боргидридом натрия, были применены для активации катода в электрогидрировании n -нитроанилина с образованием n -фенилендиамина (n -ФДА),

который широко используется в производстве полиуретанов, отвердителей эпоксидных смол, красок для волос, тканей, меха и др. Эксперименты по электрокаталитическому гидрированию *n*-НА проводили в диафрагменной электрохимической ячейке, разделенной на анодную и катодную части мембранной диафрагмой. В качестве анода использовали платиновую сетку, катода – медную пластину с видимой поверхностью $5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, плотно прилегающую ко дну электролизера и служащую подложкой для наносимого полимер-металлического композита в качестве катализатора (массой 1 г). Сила тока составляла 1,5 А, концентрация *n*-НА – 0,066 моль/л, температура 30°C поддерживалась с помощью термостата. В качестве анолита использовали 50 мл 20 %-го раствора NaOH, католита – 30 мл 2 %-ного NaOH с добавлением 15 мл этилового спирта (т.е. в соотношении 2:1). Гидрирование проводили до прекращения поглощения водорода. В таблице представлены результаты электрогидрирования *n*-НА на композитах ПАни+MeCl₂ (1:2), восстановленных NaBH₄. В этой таблице обозначены: W – средняя скорость гидрирования за период превращения *n*-НА, равный 25% ($\alpha = 0,25$), и степень превращения исходного вещества (α), определяемая отношением объема поглощенного водорода к требуемому теоретически. Кроме того, для некоторых композитов приведены данные хроматографических анализов, выполненных на хроматографе «Кристалл-5000.1».

Как следует из приведенных данных, во всех полианилин-металлических композитах содержание металла в 1 г (в виде катионов металлов в составе их соединений или восстановленного металла) довольно высокое, и можно было бы ожидать их высокую электрокаталитическую активность. Однако гидрирование *n*-НА с применением Ni-содержащих ПАни-композитов, полученных восстановлением 1 и 5 М NaBH₄, осуществляется со скоростями, близкими к скорости электрохимического восстановления *n*-НА на Cu-катоде (таблица). При этом степень превращения гидрируемого соединения возрастает до 87%. Приблизительно такой же выход *n*-ФДА показывают и хроматографические анализы экстракта (экстрагент – этилацетат) из католита после завершения гидрирования. Подобные результаты получены также при нанесении на катод композитов ПАни+CoCl₂(1:2), восстановленных NaBH₄. При использовании 3 М NaBH₄ гидрирование *n*-НА проходит немного интенсивнее и с большей степенью превращения *n*-НА.

Более высокую электрокаталитическую активность в электрогидрировании *n*-НА показали Cu-содержащие композиты. Согласно полученным результатам в таблице, и скорость гидрирования *n*-НА, и его степень превращения, во-первых, выше, чем при применении других металлокомпозитов, во-вторых, они повышаются с возрастанием концентрации восстановителя. Это обусловлено формированием микро- и наночастиц меди в этих композитах в результате электрохимического восстановления катионов меди из ее оксида CuO и других медьсодержащих соединений, присутствующих в композитах до гидрирования. В композитах ПАни+NiCl₂ (1:2) и ПАни+CoCl₂(1:2) после гидрирования отсутствуют кристаллические фазы

Электрокаталитическое гидрирование *n*-нитроанилина
на композитах ПАни+MeCl₂ (1:2), восстановленных NaBH₄

№ ком-позита	Композит	Содержание металла в 1 г композита	Концентрация восстановителя, М	W, мл H ₂ /мин (α=0,25)	α, %	Состав экстрактов	
						%, <i>n</i> -ФДА	%, <i>n</i> -НА
0	Сu-катод	–	–	3,5	64,4	63,2	36,8
1	ПАни·HCl	–	–	3,6	76,4	73,9	26,1
2	ПАни+NiCl ₂	0,151	1,0	3,6	80,9	–	–
3	ПАни+NiCl ₂	0,295	3,0	3,7	87,1	85,5	14,5
4	ПАни+NiCl ₂	0,310	5,0	3,4	73,3	–	–
5	ПАни+CuCl ₂	0,294	1,0	4,8	93,4	93,5	6,5
6	ПАни+CuCl ₂	0,377	3,0	5,2	100,0	–	–
7	ПАни+CuCl ₂	0,310	5,0	7,2	100,0	–	–
8	ПАни+CoCl ₂	0,333	1,0	3,5	69,4	67,7	32,3
9	ПАни+CoCl ₂	0,323	3,0	4,2	87,0	–	–
10	ПАни+CoCl ₂	0,258	5,0	3,5	79,3	–	–

никеля и кобальта, катионы которых в заданных условиях не восстанавливаются электрохимически, но имеются гидроксиды этих металлов с малой каталитической активностью или ее полным отсутствием.

Литература

- [1] Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
- [2] Металлополимерные нанокompозиты (получение, свойства, применение) / Под ред. Н. З. Ляхова. – Новосибирск: СО РАН, 2005. – 259 с.
- [3] Бухтияров В.И., Слинько М.Г. Металлические наносистемы в катализе // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 2. – С. 167-181.
- [4] Nanoparticles and Catalysis. Vol.1 / Ed. by D. Astruc. – GmbH: Wiley-VCH Verlag, 2008. – 663 pp.
- [5] Подловченко Б.И., Андреев В.Н. Электрокатализ на модифицированных полимерах электродах // Успехи химии. – 2002. – Т. 71, №10. – С. 950-966.
- [6] Мочалова О.В., Кузнецов В.А., Соцкая Н.В., Долгих О.В., Вережников В.Н. Модифицирование поверхности электрода плёнками интерполимерного комплекса с включением наночастиц никеля // Конденсир. среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 13, №4. – С. 471-477.
- [7] Яштулов Н.А., Большакова А.Н., Флид В.Р., Ревина А.А. Металлополимерные электрокатализаторы на основе наночастиц палладия // Теор. основы хим. технологии. – 2011. – Т. 6, № 4. – С. 54-58.
- [8] Литманович О.Е., Татаринцов В.С., Литманович А.А. Причины зависимости размера наночастиц меди от природы восстановителя при получении золя в растворе катионного полиэлектролита // Высокомолекуляр. соед. Серия Б. – 2011. – Т. 53, № 4. – С. 634-641.
- [9] Stejskal J., Gilbert R.G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer // Pure Appl. Chem. – 2002. – Vol. 74, № 5. – P. 857-867.
- [10] Патент 29408 РК. Применение композитов на основе полианилина и солей металлов для активации катода в процессах электрогидрирования органических соединений / Иванова Н.М., Соболева Е.А., Избастенова Д.С., Висурханова Я.А., Тусупбекова Г.К.; опубл. 25.12.2014, Бюл. 12.

[11] Иванова Н.М., Соболева Е.А., Висурханова Я.А., Кирилос И.В. Электрокаталитическая активность полианилин-медных композитов в электрогидрировании *p*-нитроанилина // Электрохимия. – 2015. – Т.51, №2. – С.197-204.

Резюме

Н. М. Иванова, Я. А. Висурханова, Е. А. Соболева

ПОЛИАНИЛИН-МЕТАЛДЫ КОМПОЗИТІНІҢ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИКАЛЫҚ
БЕЛСЕНДІЛІГІ МЕН ФАЗАЛЫҚ ҚҰРАМЫНА ТОТЫҚСЫЗДАНДЫРҒЫШ
ТАБИҒАТЫНЫҢ ӘСЕРІ. 1. НАТРИЙ БОРГИДРИДІ

Жұмыста метал табиғатына және тотықсыздандырғыштың концентрациясына тәуелді қалпына келтірілген натрий боргидридпен, метал (Ni, Cu, Co) хлоридтермен полианилиннің композитінің фазалы құрамын өзгертуге талдамалар жүргізілген, сонымен қатар, олардың *para*-нитроанилинді электрогидрлеудегі электрокаталитикалық белсенділігі зерттелген.

Тірек сөздер: полианилин-метал композиттер, никель (II), мыс(II) және кобальт(II) хлоридтері, натрий боргидридi, электрокаталитикалық гидрлеу, *p*-нитроанилин.

Summary

N. M. Ivanova, Ya. A. Visurkhanova, E. A. Soboleva

EFFECT OF REDUCER NATURE ON THE PHASE CONSTITUTION
AND ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF POLYANILINE-METAL COMPOSITES.
1. SODIUM BOROHYDRIDE

In the paper the change in phase structure of polyaniline composites with metal chlorides (Ni, Cu, Co) reduced by sodium borohydride has been analyzed depending on the reducer concentration and nature of the metal, and their electrocatalytic activity in electrohydrogenation of *para*-nitroaniline has been studied.

Key words: polyaniline-metal composites, nickel (II), copper (II) and cobalt (II) chlorides, sodium borohydride, electrocatalytic hydrogenation, *p*-nitroaniline