

[

УДК 541.138.3+544.653.3+541.64

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

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ВОССТАНОВИТЕЛЯ
НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ
АКТИВНОСТЬ ПОЛИАНИЛИН-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ.
2. ГИДРАЗИНГИДРАТ**

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

Аннотация. По данным рентгенофазового анализа обсуждено влияние гидразингидрата в трех концентрациях (0,4; 0,7 и 1,0 М) в процессах химического восстановления катионов металлов на фазовый состав композитов полианилина с хлоридами никеля (II), меди (II) и кобальта (II), а также их электрокаталитическую активность в электрогидрировании *n*-нитроанилина. Выявлено более сильное влияние гидразингидрата на образование Ni-содержащих ПАни-композитов.

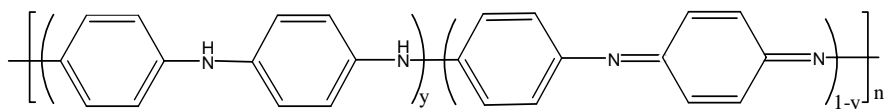
Ключевые слова: полианилин-металлические композиты, химическое восстановление, гидразингидрат, электрокаталитическое гидрирование, *n*-нитроанилин.

Считается [1], что гидразингидрат ($N_2H_4 \cdot H_2O$) является более слабым восстановителем, чем боргидрид натрия, и при его применении, например, в синтезах наночастиц металлов продолжительность восстановительного процесса увеличивается. В то же время, наночастицы таких металлов, как никель, кобальт и др., должны получаться более чистыми, так как восстановление катионов этих металлов сопровождается выделением только азота и, например, соляной кислоты:



В настоящее время, в период бурного развития нанотехнологий, востребованность гидразингидрата и его производных как химических восстановителей довольно высока. С помощью гидразингидрата получают наночастицы моно- и биметаллов в водной среде [2], его применяют в «полиольных» методиках восстановления катионов металлов в среде спирта или этиленгликоля [3-4], в псевдоматричных синтезах золь полимер-металлических нанокомпозитов используют гидразинборан ($N_2H_4BH_3$) [5] и др. При химическом восстановлении катионов металлов в присутствии полимеров, оказывающих стабилизирующее действие на формирующиеся наночастицы металлов, гидразингидрат способен изменять структуру и самой полимерной матрицы.

В данной работе гидразингидрат использован для восстановления катионов металлов из их хлоридов ($NiCl_2$, $CoCl_2$, $CuCl_2$), введенных в полианилин (ПАни) *in situ* окислительной полимеризации анилина (окислитель – пероксидисульфат аммония) в солянокислой среде. Проведено исследование влияния концентрации $N_2H_4 \cdot H_2O$ на фазовый состав металлополианилиновых композитов и их электрокаталитическую активность в электрогидрировании *n*-нитроанилина (*n*-НА). В первой части этих исследований [6] был рассмотрен боргидрид натрия. Следует отметить, что ПАни под действием восстановителей может переходить из одной структурной формы в другую. Так, в работе [7] было показано, что при обработке основания эмеральдина ($y = 0,5$) гидразингидратом образуется основание лейко-эмеральдина ($y = 1$), обладающее малой электропроводностью ($1,07 \cdot 10^{-11} S/cm$):



В выполненных нами экспериментах гидразингидрат вводится в реакционную среду после формирования соли эмеральдина ПАни·HCl+MeCl₂ при повышении значения pH от 2 до 8, следуя рекомендациям авторов работы [1] для лучшего восстановления катионов рассматриваемых металлов. Поэтому можно предположить, что в результате синтезов образуется композит полианилина, имеющего форму основания лейкоэмеральдина ($y = 1$).

Фазовые составы композитов ПАни+MeCl₂ (исходное соотношение анилин/соль металла составляло 1:2), синтезированных с применением гидразингидрата в концентрациях 0,4; 0,7 и 1,0 М, были проанализированы по

их рентгенограммам, полученным на дифрактометре Дрон-2. На рисунке 1 приведены рентгенограммы композитов ПАни+NiCl₂(1:2) до и после гидрирования *n*-НА. Как следует, фазовые составы композитов до гидрирования заметно отличаются и зависят от количества гидразингидрата. При использовании 0,4 М N₂H₄·H₂O в составе композита присутствуют Ni(OH)₂ и другие кристаллические фазы, которых нет в составе композитов, полученных с применением 0,7 и 1,0 М N₂H₄·H₂O. На рентгенограмме рисунка 1,б имеются невысокие пики при 1,96 и 2,54 Å, которые можно отнести к бориду никеля Ni₂B. Но большинство пиков осталось пока не идентифицированными. Применение 1 М гидразингидрата приводит к появлению в составе композита кристаллических фаз Ni⁰ (рисунок 1, в), что указывает на более полное восстановление катионов никеля из его хлорида. Можно предположить, что именно этот композит будет электрокаталитически более активным в электрогидрировании *n*-НА. После гидрирования металлический никель в составе этого композита сохраняется, и появляются кристаллические фазы Ni(OH)₂ (рисунок 1, г). В композитах ПАни+NiCl₂(1:2), синтезированных с применением гидразингидрата меньших концентраций (0,4 и 0,7 М), после гидрирования присутствуют кроме аморфной фазы полимера только кристаллические фазы гидроксида никеля, образующиеся при взаимодействии солей и других соединений никеля, имеющих в композитах до гидрирования, с гидроксидом натрия в катодите, т.е. на восстановление катионов никеля из его хлорида, введенного в полианилин, влияет концентрация гидразингидрата – при более высокой концентрации восстановление катионов Ni²⁺ происходит полнее с образованием металлических микро- и наночастиц никеля.

Рентгенограммы композитов ПАни+CuCl₂(1:2), полученные с применением 0,4 и 0,7 М гидразингидрата, приведены на рисунке 2. Фазовый состав композита ПАни+CuCl₂(1:2), восстановленный 1 М N₂H₄·H₂O, идентичен составу композита, обработанного 0,7 М восстановителем. Из рисунка 2, а следует, что 0,4 М концентрация N₂H₄·H₂O недостаточна для химического восстановления катионов Cu²⁺ до Cu⁰. В составе этого композита (до гидрирования) присутствуют кристаллические фазы Cu(OH)Cl и других соединений меди. После гидрирования в составе данного композита появляются кристаллические фазы металлической меди Cu⁰ и ее оксида CuO, что указывает на прохождение электрохимического восстановления катионов меди в процессе гидрирования *n*-НА. Фазовый состав композита ПАни+CuCl₂(1:2), восстановленного 0,7 М N₂H₄·H₂O, до гидрирования (рисунок 2, в) представлен аморфной фазой полимера и целым набором кристаллических фаз оксида меди CuO. После гидрирования в этом композите появляются кристаллические фазы Cu⁰ (рисунок 2, г), которые образуются в результате электрохимического восстановления из CuO. Таким образом, для химического восстановления катионов меди из ее хлорида, введенного в реакционную среду окислительной полимеризации анилина, необходим гидразингидрат не менее 0,7 М концентрации. В то же время, композит ПАни с микро- и наночастицами меди можно получить путем катодной поляризации током

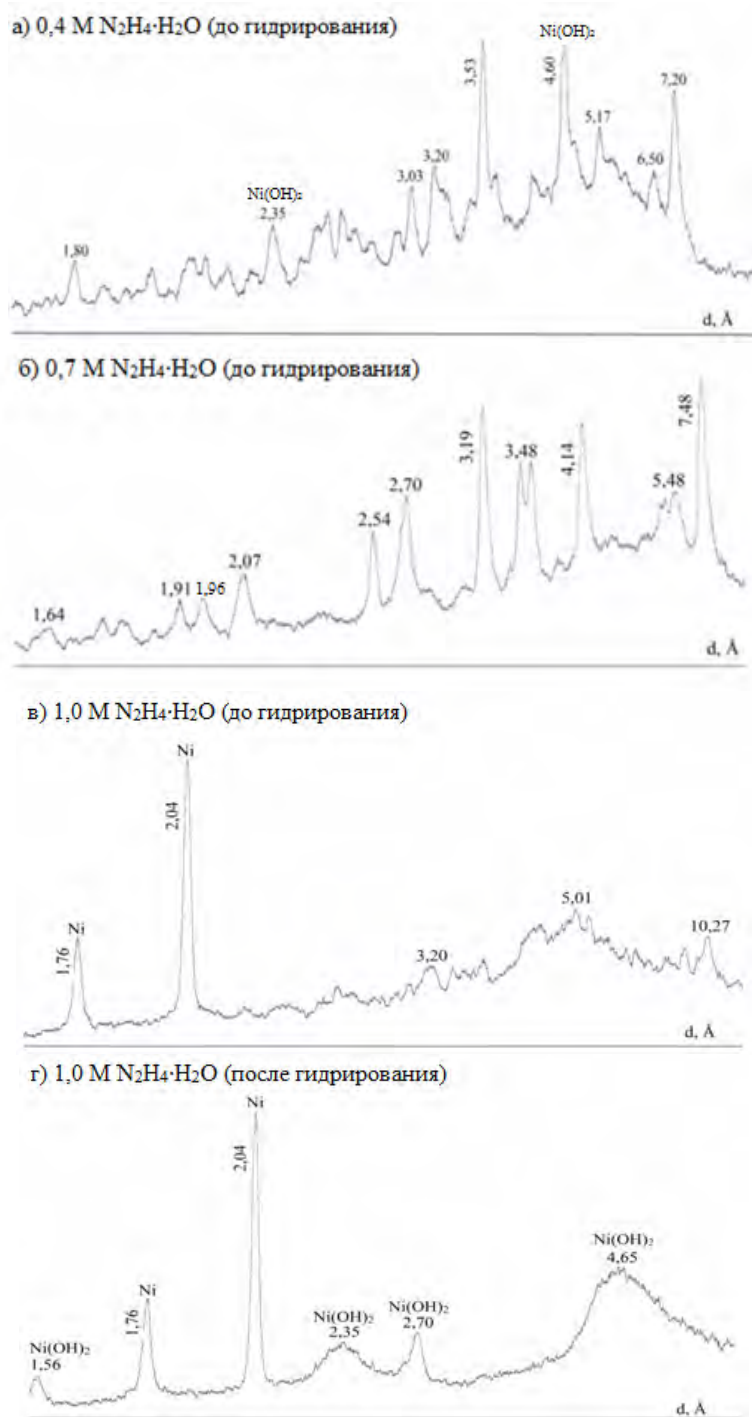
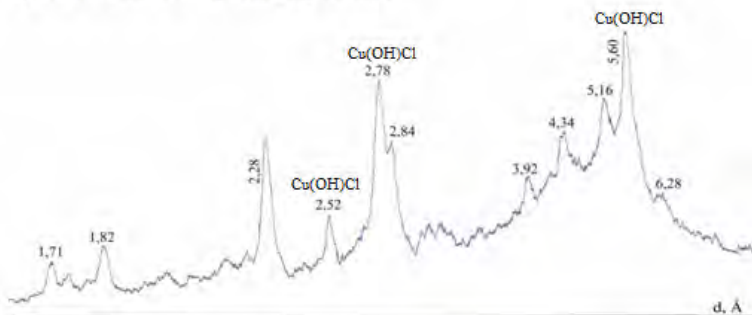
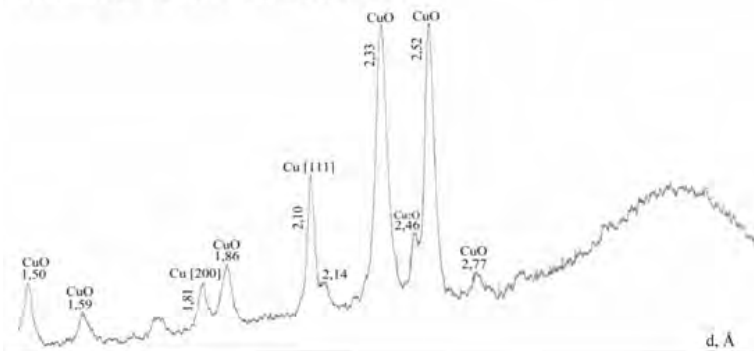


Рисунок 1 – Рентгенограммы композитов ПАНИ+ $\text{NiCl}_2(1:2)$, восстановленных гидразингидратом до (а – в) и после (г) гидрирования

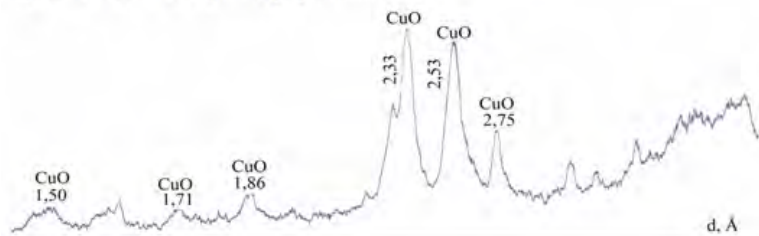
а) 0,4 М $N_2H_4 \cdot H_2O$ (до гидрирования)



б) 0,4 М $N_2H_4 \cdot H_2O$ (после гидрирования)



в) 0,7 М $N_2H_4 \cdot H_2O$ (до гидрирования)



г) 0,7 М $N_2H_4 \cdot H_2O$ (после гидрирования)

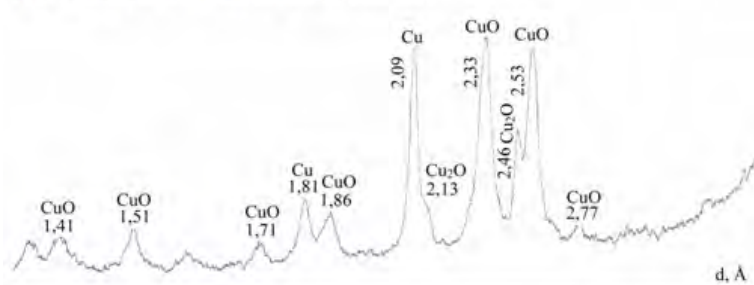


Рисунок 2 – Рентгенограммы композитов ПАни+ $CuCl_2(1:2)$, восстановленных 0,4 и 0,7 М $N_2H_4 \cdot H_2O$, до и после гидрирования

порошкового композита ПАни+CuCl₂, приготовленного без применения химических восстановителей [8], чего не происходит в случае NiCl₂- и CoCl₂-содержащих ПАни-композитов.

На рентгенограмме композита ПАни+CoCl₂(1:2), восстановленного 0,4 М N₂H₄·H₂O, до гидрирования (рисунок 3, а) имеется много пиков средней и малой интенсивности, конкретное отнесение которых оказалось также затруднительным, по-видимому, по причине формирования сложных комплексных соединений из CoCl₂, H₂O и Co(OH)₂. Но в этом композите нет кристаллических фаз Co⁰, а отдельные пики можно отнести к оксидам кобальта Co₂O₃ и CoO. Фазовые составы композитов ПАни+CoCl₂(1:2), восстановленных 0,7 и 1,0 М N₂H₄·H₂O, отличаются в основном большей или меньшей интенсивностью тех же самых пиков, которые присутствуют на рентгенограмме рисунка 3, а. Во всех Co-содержащих ПАни-композитах после гидрирования содержатся кристаллические фазы Co(OH)₂ (рисунок 3,б).

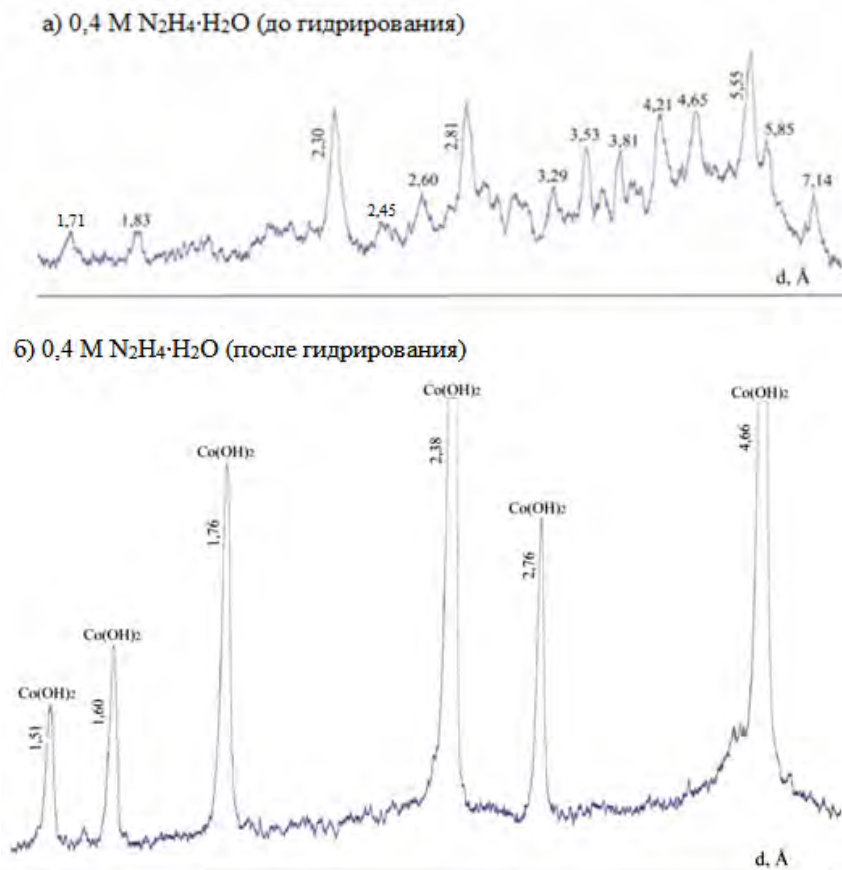


Рисунок 3 – Рентгенограммы композита ПАни+CoCl₂(1:2), восстановленного 0,4 М N₂H₄·H₂O до и после гидрирования

Синтезированные с применением гидразингидрата композиты ПАни+MeCl₂ (1:2) были использованы в качестве катализаторов в электрогидрировании *n*-нитроанилина в тех же условиях экспериментов, которые были описаны в первой части данных исследований с акцентом на боргидрид натрия [6]. Результаты электрокаталитического гидрирования *n*-НА приведены в таблице 1, в которой кроме средней скорости гидрирования *W* за период $\alpha = 25\%$, полной степени превращения *n*-НА (α), концентрации N₂H₄·H₂O и содержания металлов в 1 г композита, представлены также данные хроматографических анализов, выполненных для некоторых экспериментов на хроматографе «Кристалл-5000.1».

Согласно приведенным данным, по содержанию металлов ПАни-композиты с NiCl₂ и CoCl₂ довольно схожи, а с CuCl₂ – являются более металлонаполненными. Это объясняется тем, что при химическом восстановлении гидразингидратом катионы Cu²⁺ из CuCl₂ восстанавливаются более полно до Cu⁰ (с последующим образованием CuO), частицы которых при фильтрации и промывании остаются в композите. Этот же фактор и, несомненно, то, что металлическая медь образуется также в результате электрохимического восстановления, влияют и на процессы гидрирования *n*-НА с применением Cu-содержащих композитов. Скорости гидрирования на этих композитах выше, чем при восстановлении *n*-НА на Cu-катоде и с применением Ni- и Co-содержащих композитов (таблица). При этом гидрирование *n*-НА на композитах ПАни+CuCl₂, восстановленных 0,7 и 1,0 М N₂H₄·H₂O, проходит с небольшим завышением значений α , а результаты хроматографических анализов показывают сниженный выход основного продукта гидрирования – *n*-фенилендиамина (*n*-ФДА). На композитах ПАни+CoCl₂ скорости гидрирования практически такие же или даже ниже, чем при электрохимическом восстановлении *n*-НА, а конверсия гидрируемого вещества заметно выше.

Электрокаталитическое гидрирование *n*-нитроанилина на композитах ПАни+MeCl₂(1:2), восстановленных N₂H₄·H₂O

№ композита	Композит	Содержание металла в 1 г композита	Концентрация восстановителя, М	W, мл Н ₂ /мин ($\alpha = 0,25$)	α , %	Состав экстракта	
						%, <i>n</i> -ФДА	%, <i>n</i> -НА
0	Cu-катод	–	–	3,5	64,4	63,2	36,8
1	ПАни-HCl	–	–	3,6	76,4	73,9	26,1
2	ПАни+NiCl ₂	0,218	0,4	3,0	71,5	54,9	45,1
3	ПАни+NiCl ₂	0,200	0,7	2,6	46,1	–	–
4	ПАни+NiCl ₂	0,274	1,0	1,2	25,5	86,0	14,0
5	ПАни+CuCl ₂	0,349	0,4	4,9	99,5	99,3	0,7
6	ПАни+CuCl ₂	0,373	0,7	3,6	111,0	–	–
7	ПАни+CuCl ₂	0,395	1,0	6,0	107,9	90,4	9,6
8	ПАни+CoCl ₂	0,216	0,4	2,9	78,7	74,4	25,6
9	ПАни+CoCl ₂	0,201	0,7	3,3	–	–	–
10	ПАни+CoCl ₂	0,236	1,0	3,6	86,7	–	–

Иначе ведут себя Ni-содержащие композиты в электрогидрировании *n*-НА. Во-первых, скорости гидрирования очень низкие, и они снижаются с увеличением концентрации $N_2H_4 \cdot H_2O$, использованного для получения ПАни-композитов. Во-вторых, сильно различаются значения α и выходы *n*-ФДА по хроматографическим анализам, что указывает на прохождение побочных реакций при электрогидрировании *n*-НА. И именно в случае применения композита, полученного с применением 1,0 М $N_2H_4 \cdot H_2O$, в составе которого имеются частицы металлического никеля (рисунок 1, в и г), побочные реакции протекают наиболее интенсивно и, в то же время, гидрирование *n*-НА проходит со сравнительно высоким выходом *n*-ФДА. По-видимому, избыточный гидразингидрат, присутствующий в этом композите, в электрохимической ячейке претерпевает разложение с выделением азота и водорода, которые и искажают значения W и α , вычисляемые на основе фиксируемых объемов выделившихся газов.

Таким образом, исследования показали, что количество гидразингидрата, взятого для восстановления катионов металлов из их хлоридов в реакционной среде окислительной полимеризации анилина, оказывает существенное влияние как на фазовый состав синтезируемых ПАни-композитов, так и на их электрокаталитическую активность, особенно Ni-содержащих композитов.

Литература

- [1] Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
- [2] Образцова И.И., Ерёмченко Н.К., Сименюк Г.Ю., Ерёмченко А.Н., Трясунов Б.Г. Би-металлические катализаторы гидрирования ароматических нитросоединений // Химия твердого топлива. – 2012. – №6. – С. 36-40.
- [3] Li Zh., Han Ch., Shen J. Reduction of Ni^{2+} by hydrazine in solution for the preparation of nickel nano-particles // J. mater. Sci. – 2006. – Vol. 41, № 11. – P. 3473-3480.
- [4] Guo F., Zheng H., Yang Zh., Qian Y. Synthesis of cobalt nanoparticles in ethanol hydrazine alkaline system at room temperature // Materials Lett. – 2002. – Vol.56. – P. 906-909.
- [5] Литманович О.Е., Татаринов В.С., Литманович А.А. Причины зависимости размера частиц меди от природы восстановителя при получении золя в растворе катионного полиэлектролита // Высокомолекул. соед. – 2011. – Т. 53, № 4. – С. 634-641.
- [6] Иванова Н.М., Висурханова Я.А., Соболева Е.А. Влияние природы восстановителя на фазовый состав и электрокаталитическую активность полианилин-металлических композитов. 1. Боргидрид натрия // Хим. ж. Казахстана. – 2015.
- [7] Zeng X.-R., Ko T.-M. Structures and properties of chemically reduced polyanilines // Polymer. – 1998. – Vol. 39, № 5. – P. 1187-1195.
- [8] Иванова Н.М., Соболева Е.А., Висурханова Я.А., Кириллос И.В. Электрокаталитическая активность полианилин-медных композитов в электрогидрировании *n*-нитроанилина // Электрохимия. – 2015. – Т. 51, № 2. – С. 197-204.

Резюме

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

**ПОЛИАНИЛИН-МЕТАЛДЫ КОМПОЗИТТІНІҢ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИКАЛЫҚ
БЕЛСЕНДІЛІГІ МЕН ФАЗАЛЫҚ ҚҰРАМЫНА ТОТЫҚСЫЗДАНТЫРҒЫШ
ТАБИҒАТЫНЫҢ ӘСЕРІ. 2. ГИДРАЗИНГИДРАТ**

Полианилиннің никель (II), мыс(II) және кобальт(II) хлоридтерімен композитінің фазалы құрамына үш түрлі концентрациядағы (0,4; 0,7 және 1,0 М) метал катиондарының химиялық тотықсыздандыру процесіне гидразингидраттың әсері рентгенфазалы талдаулардың мәліметтері бойынша талқыланған, сонымен қатар, *n*-нитроанилинді электрогидрлеуде олардың электрокаталитикалық белсенділігі зерттелген. Онда гидразингидраттың ең күшті әсерінен Ni-құрамды ПАни-композиттердің түзілетіні анықталған.

Тірек сөздер: полианилин-металды композиттер, химиялық тотықсыздандырғыш, гидразингидрат, электрокаталитикалық гидрлеу, *n*-нитроанилин.

Summary

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

**EFFECT OF REDUCER NATURE ON THE PHASE CONSTITUTION AND
ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF POLYANILINE-METAL COMPOSITES.
2. HYDRAZINE HYDRATE**

According to XRD the effect of hydrazine hydrate in three concentrations (0,4; 0,7 and 1,0 M) on the phase constitution of polyaniline composites with nickel (II), copper (II) and cobalt (II) chlorides during a chemical reduction of metal cations and their electrocatalytic activity in electrohydrogenation of *p*-nitroaniline is discussed. A stronger influence of hydrazine hydrate on the formation of Ni-containing PANI composites is revealed.

Key words: polyaniline-metal composites, chemical reduction, hydrazine hydrate, electrocatalytic hydrogenation, *p*-nitroaniline