

УДК 544.72:687

СЛОИ ИЗ ПРИВИТЫХ К АКТИВНОМУ УГЛЮ ЭТАНОЛАМИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПВХ С КОМПЛЕКСАМИ СО (0) ИЛИ NI (0) И H₂SO₄ ИЛИ NAOH НА ТКАНИ

**Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Новиков А.К., Титова В.Н., Явич А.А.,
Морозова Е.М., Полякова И.Я., Шабанов М.П.**

*ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина» РАН,
Москва, e-mail: sha444@yandex.ru*

Синтезированы материалы из хлопковой марли, капсулированной пористыми электрон- и ионопроводящими слоями из микрочастиц активного угля с привитыми этаноламиновыми производными ПВХ с комплексами Ni (0) или Co(0) и H₂SO₄ или NaOH. Измерены электрические сопротивления слоев, их сорбционная емкость при поглощении бензола и гексана, а также константы скорости движения ионов и образования H₂ и O₂ в электрохимических мостиках из этих материалов. Установлено, что в порах со стенками из производных ПВХ находятся координационные фрагменты, в которых центральные атомы окружены тремя или четырьмя этаноламиновыми группами и связывают один сульфат ион и два гидроксид иона, участвующих в движении ионов в мостиках. Атомы металлов находятся на расстояниях, позволяющих движение электронов между ними частицами угля. В поляризованных мостиках образование H₂ и O₂ происходит на частицах угля и на атомах металлов. Производные ПВХ – это сетки из сочлененных циклических аминов. Через эфирные группы они связаны с целлюлозными цепями на поверхности фибрилл ткани и с углеродными структурами на поверхности частиц угля, объединяющих их в электропроводящие агрегаты. Сетки формируют внешние поры на поверхности слоя и стенки примыкающих к ним внутренних пор. Стенками пор в зоне прививки сеток к углю являются сочлененные циклы, образуемые углеродными и этаноламиновыми структурами. Стенками пор в зоне пришивки слоя являются сочлененные циклы, образуемые пентозами и этаноламиновыми структурами. Этанолминовые группы в стенках пор связывают ассоциаты ионопроводящих аквакомплексов.

Ключевые слова: слой, уголь, этаноламиновые производные ПВХ, комплексы, кобальт, никель, мостик, проводимость

LAYERS OF ETHANOLAMINE PVC DERIVATIVES WITH COMPLEXES CO (0) OR NI (0) AND H₂SO₄ OR NAOH GRAFTED TO ACTIVE COAL ON A FABRIC

**Tsivadze A.Yu., Fridman A.Ya., Novikov A.K., Titova V.N., Yavich A.A.,
Morozova E.M., Polyakova I.Ya., Shabanov M.P.**

*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences,
Moscow, e-mail: sha444@yandex.ru*

Materials from cotton gauze encapsulated by porous electron- and ion-conducting layers of active carbon microparticles with grafted ethanolamine PVC derivatives with Ni (0) or Co (0) complexes and H₂SO₄ or NaOH were synthesized. The electrical resistances of the layers, their sorption capacity during the absorption of benzene and hexane, and the rate constants of the movement of ions and the formation of H₂ and O₂ in electrochemical bridges of these materials are measured. It was found that in the pores with PVC-derived walls there are coordination fragments in which the central atoms are surrounded by three or four ethanolamine groups and bind one ion sulfate and two ion hydroxides involved in the movement of ions in bridges. The atoms of metals are at distances that allow the movement of electrons between them by particles of coal. In polarized bridges, the formation of H₂ and O₂ occurs on particles of coal and on metal atoms. PVC derivatives are articulated cyclic amine networks. Through ether groups, they are associated with cellulose chains on the surface of tissue fibrils and with carbon structures on the surface of coal particles, combining them into electron-conducting aggregates. The grids form the external pores on the surface of the layer and the walls of the internal pores adjacent to them. The walls of the pores in the zone of grafting of grids to carbon are articulated cycles formed by carbon and ethanolamine structures. The walls of the pores in the zone of the sewing layer are articulated cycles formed by pentoses and ethanolamine structures. Ethanolamine groups in the pore walls bind associates of ion-conducting aquacomplexes.

Keywords: layer, carbon, ethanolamine derivatives of PVC, complexes, cobalt, nickel, bridge, conductivity

Создание электроно- и ионопроводящих сорбционно-активных каталитически активных материалов, которые могут быть использованы как электрохимические мостики в водородпроизводящих матрицах, является актуальной проблемой. В настоящее время известны H(+) и OH(-) проводящие полимерные мембраны и ткани, а также электропроводные сорбенты.

В работе [1] описывается материал, обладающий протонпроводящими свойствами. Однако такой материал не обладает сорбционными свойствами. Подобный материал описывается и в статье [2], также раскрываются возможности его применения. В [3] производится обработка тканей и придание им свойств ионообменных материалов. Материалы, описанные в ста-

тые [4] обладают также свойствами сорбентов, что повышает возможности их применения. В целом такие материалы имеют большой потенциал для использования. Например, в [5] описывается применение полимерного ионпроводящего материала для создания высококачественных гальванических элементов.

Однако ни один из вышеописанных материалов не является одновременно и проводником, и сорбентом, и люминофором. А кроме того сложно создать такой материал, который также будет проводить ионы $H(+)$ и $OH(-)$.

В [6, 7] было описано образование комплексов $Ni(2+)$ и $Co(2+)$ с этаноламиновыми производными ПВХ и восстановление ионов до $Ni(0)$ или $Co(0)$ в полостях аминных циклов. В неполяризованных мостиках из материалов из хлопковой марли со слоем из активного угля и этаноламиновых производных ПВХ (далее ЦЭ) с H_2SO_4 и $NaOH$, находящихся в газовой или в жидкой средах между растворами H_2SO_4 или $NaOH$, движение H^+ и OH^- происходит по эстафетному механизму через систему водородных связей. В катодно- или анодно-поляризованных мостиках в зоне прививки на микрочастицах угля происходит разложение аквакомплексов с образованием H_2 или O_2 . При этом в регенерации комплексов участвуют H^+ или OH^- , движущиеся в слое из раствора с анодом или с катодом [6]. Представляло интерес синтезировать материалы, аналогичные ЦЭК и ЦЭГ, не только с соединениями H_2SO_4 или $NaOH$, но и с комплексами $Ni(0)$ или $Co(0)$ (далее ЦЭКН, ЦЭКК, ЦЭГН и ЦЭГК соответственно). Можно ожидать, что центральные атомы, дислоцированные в стенках всех указанных пор вместе с углем, будут формировать каналы электронной проводимости. В порах содержание H_2SO_4 или $NaOH$ может быть больше, чем в ЦЭК и ЦЭГ, за счет координации SO_4^{2-} или OH^- . Весьма вероятно, что скорость движения ионов и скорости образования H_2 или O_2 в мостиках из ЦЭКН, ЦЭКК, ЦЭГН и ЦЭГК будет больше, чем в мостиках из ЦЭК и ЦЭГ.

Цель исследования: на основе хлопковой марли синтезировать ЦЭКН, ЦЭКК, ЦЭГН и ЦЭГК, измерить их электрическое сопротивление и сорбционную емкость при поглощении паров бензола или гексана, а также исследовать их как мостики в электрохимических матрицах.

В литературе интересующие нас данные не описаны.

Материалы и методы исследования

Исходные материалы и реактивы: материал из хлопковой марли со слоем из активного угля и этаноламиновых производных ПВХ (ЦЭ), растворы 0,5 моль/л гексаамиакатов $Ni(2+)$ или $Co(2+)$, содержащие 0,75 моль/л $(NH_4)_2SO_4$ и 0,8 моль/л NH_3 , раствор 1 моль/л $NaBH_4$, содержащий 3 моль/л $NaOH$, кислота серная, гидроокись натрия (квалификация «хч», «чда» или «ч»). ЦЭ был синтезирован по методике [7]. Состав: марля – 86,11 %, в слое производных ПВХ – 49,73 %, угля – 50,27 %, содержание этаноламиновых групп 0,86 ммоль/г.

Измерения сопротивления слоя в отрезках материала длиной 5 см проводили с помощью мультиметра MS8233E.

Измерение сорбционной емкости слоя при поглощении паров бензола и гексана проводили весовым методом [7].

Исследование тканей как мостиков в электрохимических матрицах проводили согласно [6]. При определенном напряжении (E) измеряли ток (I) с точностью до 0,1 мА в цепи с неполяризованным мостиком из материалов между двумя сосудами с 3 моль/л растворами H_2SO_4 или с 3 моль/л растворами $NaOH$ с платиновыми электродами в каждом, находящимися на расстоянии 5 см. Затем к участку ткани, находящемуся на воздухе, присоединяли проводник от клеммы (–) или от клеммы (+) и повторяли измерения в катодно и анодно поляризованном мостиках.

Результаты исследования и их обсуждение

Синтез ЦЭКН, ЦЭКК, ЦЭГН и ЦЭГК материалов проводили по следующей методике. Образцы ЦЭ пропитывали в растворе аммиакатов, отжимали фильтровальной бумагой, помещали в раствор боргидрида натрия и выдерживали в условиях выделения водорода до прекращения выделения аммиака, отмывали водой, сушили, выдерживали в 3 моль/л растворе H_2SO_4 или 3 моль/л растворе $NaOH$, споласкивали водой и сушили. Содержание металлов было определено по ходу синтеза до восстановления ионов путем титрования Трилоном Б. Содержание H_2SO_4 и $NaOH$ было определено кислотно-основным титрованием и весовым методом. Параллельно в тех же условиях были синтезированы ЦЭК и ЦЭГ. Данные приведены в табл. 1. В той же таблице приведены значения сопротивления и сорбционной емкости слоев.

Характеристики слоя в материалах

Материал	Содержание, ммоль/г		Сопротивление, Ом	Сорбционная емкость, ммоль/г	
	металл	H ₂ SO ₄ /NaOH		бензол	гексан
ЦЭКН	0,244	3,29	22,4	0,98	0,85
ЦЭКК	0,249	3,32	21,9	0,84	0,63
ЦЭК	–	3,00	28,4	1,25	1,09
ЦЭГН	0,244	5,71	15,3	2,44	2,36
ЦЭГК	0,249	5,70	14,9	≈ 0,14	1,22
ЦЭГ	–	5,18	22,2	5,14	4,71

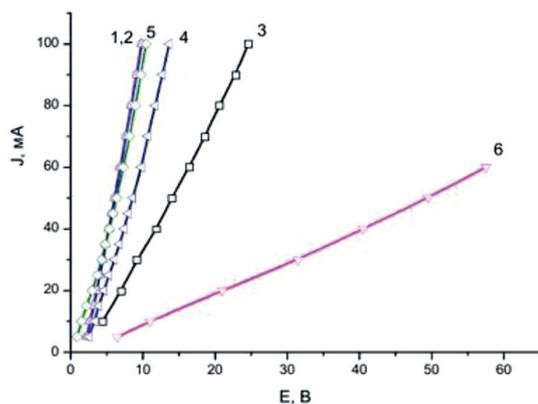


Рис. 1. Вольтамперные кривые для неполяризованных мостиков: 1 – ЦЭКН, 2 – ЦЭКК, 3 – ЦЭК, 4 – ЦЭГН, 5 – ЦЭГК, 6 – ЦЭГ

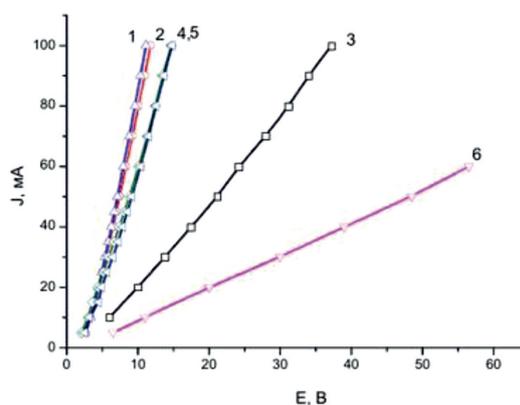


Рис. 2. Вольтамперные кривые для катодно-поляризованных мостиков: 1 – ЦЭКН, 2 – ЦЭКК, 3 – ЦЭК, 4 – ЦЭГН, 5 – ЦЭГК, 6 – ЦЭГ

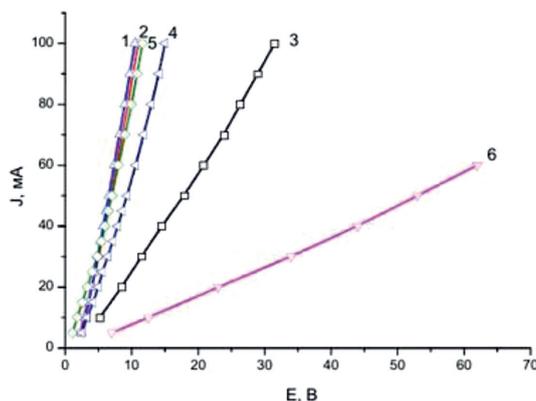


Рис. 3. Вольтамперные кривые для анодно поляризованных мостиков: 1 – ЦЭКН, 2 – ЦЭКК, 3 – ЦЭК, 4 – ЦЭГН, 5 – ЦЭГК, 6 – ЦЭГ

Зависимости тока от напряжения в цепи с мостиками приведены на рис. 1–3. Из кривых (рис. 1) рассчитывали напряжение начала движения ионов в неполяризованном мостике ($E_{дв}$), константы скорости и ($K_{1дв}$) и константы ускорения, возникающего вследствие изменения структурной организации водородных связей в поле движущихся заря-

дов ($K_{2дв}$), используя уравнение $I/F = K_{1дв}(E - E_{дв}) + K_{2дв}(E - E_{дв})^2$, где F – число Фарадея, согласно [6]. Из зависимостей (рис. 1 и 2) рассчитывали напряжение начала образования H₂ или O₂ (E_B и E_K), констант скорости (K_{1B} и K_{1K}) и констант ускорения этих реакций (K_{2B} и K_{2K}), используя аналогичные уравнения [1]. Данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики мостиков в электрохимических матрицах

Материал	Неполяризованный мостик			Катодно-поляризованный мостик			Анодно-поляризованный мостик		
	$E_{дв}, В$	$K_{1дв} \cdot 10^5$ г-ЭКВ/ $V_{*сек}$	$K_{2дв} \cdot 10^7$ г-ЭКВ/ $V_{*сек}^2$	$E_{в}, В$	$K_{1в} \cdot 10^5$ г-ЭКВ/ $V_{*сек}$	$K_{2в} \cdot 10^7$ г-ЭКВ/ $V_{*сек}^2$	$E_{к}, В$	$K_{1к} \cdot 10^5$ г-ЭКВ/ $V_{*сек}$	$K_{2к} \cdot 10^7$ г-ЭКВ/ $V_{*сек}^2$
ЦЭКН	1,87	12,4	12,4	2,25	11,26	12,44	2,19	11,2	4,12
ЦЭКК	2,01	11,6	34,2	2,47	10,04	14,4	2,18	9,98	4,80
ЦЭК	2,25	4,6	0,24	2,77	3,12	2,84	2,58	1,74	0,44
ЦЭГН	1,12	7,04	29,6	1,72	6,6	27,5	1,29	6,72	24,6
ЦЭГК	1,0	7,46	24,3	1,21	6,22	10,3	1,2	6,84	19,6
ЦЭГ	1,36	1,05	5,18	1,80	1,1	4,71	1,56	0,96	7,67

Заключение

Выше отмечалось, что окружение этаноламинными лигандными группами в комплексах Ni (0) или Co (0) такое же, как в комплексах Ni (2+) и Co(2+) до восстановления. В нашем случае отношение содержания этаноламинных группировок к содержанию металлов для комплексов никеля равно 3,53, а кобальта – 3,45. Это означает, что в слоях имеются примерно одинаковое число сфер, в которых с центральным атомом связаны три или четыре этаноламинных группы.

Содержание H_2SO_4 в ЦЭН(H_2SO_4) и в ЦЭК(H_2SO_4), как видно из табл. 1, на 0,29 и на 0,32 ммоль/г больше, чем в ЦЭ(H_2SO_4), а содержание NaOH в ЦЭН(NaOH) и в ЦЭК(NaOH) на 0,53 и на 0,53 ммоль/г больше, чем в ЦЭ(NaOH). Отношение этих разностей к содержанию металлов отвечает числу анионов, координированных к центральным атомам. Следовательно, к Ni (0) или Co(0) координированы примерно один SO_4^{2-} или два OH⁻.

Сопrotивление ЦЭН(H_2SO_4) и ЦЭК(H_2SO_4), как видно из табл. 1, на 21,1% и на 22,8% больше, чем ЦЭ(H_2SO_4), а ЦЭН(NaOH) и ЦЭК(NaOH) на 31,1% и 32,9% меньше, чем в ЦЭ(NaOH). Это можно объяснить тем, что Ni (0) или Co (0) в порах переходной зоны контактируют как с углеродными структурами, так и с атомами из других пор. В результате этого в слоях имеется разветвлённая система электронной проводимости.

Сорбционная емкость ЦЭН(H_2SO_4) и ЦЭК(H_2SO_4), а также ЦЭН(NaOH) и ЦЭК(NaOH), как видно из табл. 1, меньше чем у ЦЭ(H_2SO_4) и ЦЭ(NaOH). Это указывает на то, что за счет атомов металлов вместе с координированными анионами уменьшается объем сорбционного пространства, в котором находятся молекулы бензола и гексана.

Напряжение, при котором начинается движение ионов или образование H_2 и O_2 в мостиках из ЦЭН(H_2SO_4) и ЦЭК(H_2SO_4) и в мостиках из ЦЭН(NaOH) и ЦЭК(NaOH), как следует из табл. 2, меньше, чем в мостиках из ЦЭ(H_2SO_4) и ЦЭ(NaOH). Величины, на которые уменьшается $E_{дв}$, $E_{в}$ и $E_{к}$ коррелируют со значениями, на которые увеличивается содержание H_2SO_4 или NaOH. Это можно объяснить тем, что координация анионов приводит к уменьшению энергии перехода H_2SO_4 или NaOH из раствора в слой, а так энергии активации реакций электрохимического восстановления или окисления аквакомплексов.

Скорость и ускорение движения ионов, а также скорость и ускорение образования H_2 и O_2 в мостиках из ЦЭН(H_2SO_4), ЦЭК(H_2SO_4), ЦЭН(NaOH) и ЦЭК(NaOH) в несколько раз больше, чем в мостиках из ЦЭ(H_2SO_4) и ЦЭ(NaOH). Это подтверждает наше предположение о возможности движения электронов с частиц угля на атомы металлов и наоборот. В этом случае реакций электрохимического восстановления или окисления аквакомплексов происходят не только в зоне прививки производных ПВХ к микрочастицам угля, но и в порах со стенкам из производных ПВХ.

Список литературы / References

1. Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. Low- and intermediate-temperature proton-conducting electrolytes. *Inorganic Materials*. 2017. V. 53. № 3. P. 253–262. DOI: 10.1134/S0020168517030104.
2. Добровольский Ю.А., Волков Е.В., Писарева А.В., Федотов Ю.А., Лихачев Д.Ю., Русанов А.Л. Протонообменные мембраны для водородно-воздушных топливных элементов // *Российский химический журнал*. 2006. Т. 50. № 6. С. 95–104.
3. Dobrovolsky Yu.A., Volkov E.V., Pisareva A.V., Fedotov Yu.A., Lihachev D.Yu., Rusanov A.L. Proton exchange membranes for hydrogen-air fuel cells // *Russian Journal of General Chemistry*. 2007. V. 77. № 4. P. 766–777. DOI: 10.1134/S1070363207040378.

3. Myriam Chehida, Mohamed Ben Amor, Gerald Pourcelly. Phosphoric acid purification by a membrane process: Electrodeionization on ion-exchange textiles. *Separation and Purification Technology*. 2006. V. 51 (3). P. 285–290. DOI: 10.1016/j.seppur.2006.02.009.

4. Вольфович Ю.М., Кононенко Н.А., Черняева М.А., Кардаш М.М., Шкабара А.И., Павлов А.В. Исследование пористой структуры, гидрофильно-гидрофобных и сорбционных свойств волокнистых ионообменных мембран «поликон» и их влияния на ионную селективность // *Мембраны*. 2008. № 3. С. 8–19.

Volfkovich Yu.M., Kononenko N.A., Chernyaeva M.A., Kardash M.M., Shkabara A.I., Pavlov A.V. Investigation of porous structure, hydrophobic-hydrophilic and sorption properties of ion-exchange membranes «POLYCON» and their influence on ion selectivity // *Membrany*. 2008. № 3. P. 8–19 (in Russian).

5. Rohan R., Pareek K., Chen K., Cai W., Zhang Y., Xu G., Gao Z., Cheng H. A high performance polysiloxane-based single ion conducting polymeric electrolyte membrane for application in lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. № 3 (40). P. 20267–20276. DOI: 10.1039/C5TA02628H.

6. Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Волощук А.М., Морозова Е.М., Соколова Н.П., Бардышев И.И., Горбунов А.М., Новиков А.К., Петухова Г.А., Полякова И.Я., Титова В.И.,

Явич А.А. Реакционные электрохимические матрицы на основе электропроводных ионопроводящих адсорбционно-активных тканей // *Электрохимия*. 2017. Т. 53. № 1. С. 46–55.

Tsivadze A.Yu, Fridman A.Ya, Voloshchuk A.M., Morozova E.M., Sokolova N.P., Bardyshev I.I., Gorbunov A.M., Novikov A.K., Petukhova G.A., Polyakova I.Ya., Titova V.I., Yavich A.A. Electrochemically reactive matrices based on electron-ion conducting and adsorption-active tissues // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2017. V. 53. № 1. P. 39–48. DOI: 10.1134/S1023193517010153.

7. Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Волощук А.М., Морозова Е.М., Соколова Н.П., Петухова Г.А., Бардышев И.И., Дорохов А.В., Горбунов А.М., Полякова И.Я., Шапохина О.П., Никитин Е.В. Сорбционно-активные нанопленки полиядерных этанолицикламных комплексов никеля (2+) и никеля (0) на поверхности поливинилхлоридного покрытия на ткани // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2010. Т. 46. № 5. С. 478–482.

Tsivadze A.Yu., Fridman A.Ya., Voloshchuk A.M., Morozova E.M., Sokolova N.P., Petukhova G.A., Bardyshev I.I., Dorokhov A.V., Gorbunov A.M., Polyakova I.Ya., Shapokhina O.P., Nikitin E.V. Sorption-active nanofilms of polynuclear Ni(2+) and Ni(0) ethanol-cyclam complexes on the surface of polyvinyl chloride coating on cotton // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2010. T. 46. № 5. P. 550–554. DOI: 10.1134/S2070205110050084.