

УДК 541.133/.133.1

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН МФ-4СК/ПОЛИАНИЛИН, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАТРИЧНОГО СИНТЕЗА ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ¹

*Кононенко Н. А.², Долгополов С. В.³, Гнусин Н. П.⁴, Березина Н. П.⁵,
Демина О. А.⁶, Литвинов С. А.⁷*

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF COMPOSITE MEMBRANES MF-4SC/POLYANILINE, PREPARED BY METHOD OF MATRIX SYNTHESIS IN EXTERNAL ELECTRICAL FIELD

Kononenko N. A., Dolgoplov S. V., Gnusin N. P., Berezina N. P., Demina O. A., Litvinov S. A.

The electrochemical properties of composite materials on the base of perfluorinated membrane and polyaniline are investigated. The samples were prepared by matrix synthesis in the external electrical field. This method is more economic and ecologically clean in consequence of using less concentrated sulphuric acid and aniline solution in comparison with polyaniline synthesis in static conditions. Composite membranes have enough high electroconductivity and limiting current values, therefore these materials are perspective for the electromembrane processes.

Keywords: perfluorinated sulfocationic membrane, polyaniline, current-voltage characteristics, electroconductivity.

Введение

Получение и исследование композитных материалов, обладающих ионной и электронной проводимостью, является в настоящее время весьма актуальным, так как связано с работами по созданию топливных элементов и различных сенсорных устройств, а также с потребностями электродиализа и электрохимических производств, которые нуждаются в применении более совершенных материалов для разделительных диафрагм. В качестве базового полимерного материала для получения композитов наиболее перспективны перфторированные сульфокатионитовые мембраны типа Нафион (Дюпон де Немур,

США) и МФ-4СК (ОАО Пластполимер, Россия), обладающие высокой термической и химической стабильностью, а также высокой ионной проводимостью. Для придания электронной проводимости в мембрану вводят электропроводящие полимеры (полианилин, полипиррол, политиофен и др.) [1, 2]. Наиболее интересным и удобным для исследования электроактивным полимером является полианилин (ПАН) благодаря его высокой проводимости, химической и механической стабильности и способности быстрого и обратимого переключения между проводящим и непроводящим состоянием [3].

Процесс формирования композитов обычно производится путем синтеза ПАН в

¹Работа выполнена при поддержке РФФИ (12-08-01092).

²Кононенко Наталья Анатольевна, д-р хим. наук, профессор кафедры физической химии Кубанского государственного университета; e-mail: kononenk@chem.kubsu.ru.

³Долгополов Сергей Владимирович, аспирант кафедры физической химии Кубанского государственного университета; e-mail: svd888@mail.ru.

⁴Гнусин Николай Петрович, д-р хим. наук, профессор кафедры физической химии Кубанского государственного университета; e-mail: gnusinpr@gmail.com.

⁵Березина Нинель Петровна, д-р хим. наук, профессор кафедры физической химии Кубанского государственного университета; e-mail: ninel_berezina@mail.ru.

⁶Демина Ольга Алексеевна, канд. хим. наук, вед. науч. сотр. кафедры физической химии Кубанского государственного университета; e-mail: demina_389@mail.ru.

⁷Литвинов Сергей Александрович, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии Кубанского государственного университета; e-mail: litv@chem.kubsu.ru.

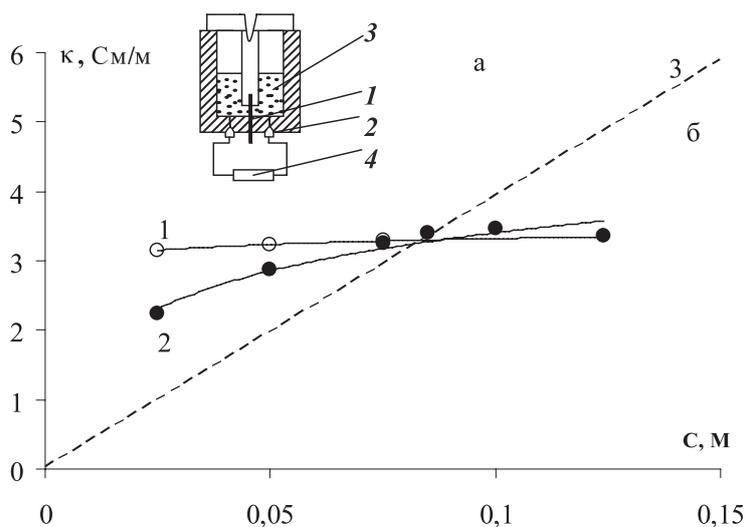


Рис. 1. Схематическое изображение ячейки для измерения электросопротивления мембраны (а) и концентрационная зависимость удельной электропроводности (б): а) 1 — мембрана, 2 — электроды, 3 — ртуть, 4 — импедансметр; б) 1 — мембрана МФ-4СК, 2 — МФ-4СК/ПАн, 3 — раствор HCl

полимерной матрице мембраны. В результате получается полимерная пленка с наноразмерными включениями модифицирующего компонента, который распределен либо в объеме, либо в поверхностных слоях мембраны. В научно-технической литературе описаны способы получения таких композитных мембран путем встречной или последовательной диффузии растворов мономера и химического окислителя (инициатора полимеризации) через мембрану [4–10]. При получении композитных мембран с ПАн в статических условиях используются концентрированные растворы мономера ($1 \div 0,01$ М анилина), инициатора полимеризации ($1 \div 0,01$ М FeCl_3), фонового раствора кислоты ($0,5$ М H_2SO_4), длительность процесса полимеризации составляет от нескольких часов до 30 сут. Представляло интерес изучение возможности получения таких материалов в условиях внешнего электрического поля и оценка их электрохимических свойств, что являлось целью настоящей работы.

1. Экспериментальная часть

Проведены исследования перфторированных сульфокатионитовых мембран МФ-4СК. Синтез ПАн в полимерной матрице этой мембраны осуществлялся во внешнем электрическом поле в две стадии. На первой стадии под действием внешнего электрического поля проводилось насыщение мембраны противоионами анилина, на второй

стадии в таких же условиях проводился процесс полимеризации анилина в мембране под действием инициатора полимеризации — катионов Fe^{3+} . Экспериментально были найдены интервалы плотности тока ($40\text{--}100$ А/м²), времени осуществления процессов на каждой из стадий (от 15 мин. до 3 ч), необходимых концентраций используемых растворов $0,01\text{--}0,001$ М анилина или $0,01$ М FeCl_3 на фоне $0,005$ М H_2SO_4 .

Для сравнения интенсивности окраски полученных композитных мембран были сняты спектры поглощения на спектрофотометре модели UV — 2401PC фирмы SHIMADZU (Япония) в УФ и видимой области спектра, которые подтвердили присутствие ПАн в форме эмеральдина [11]. Окраска композитных мембран, полученных электрохимическим способом, существенно интенсивнее, чем окраска образцов, полученных в статических условиях. Таким образом, в условиях внешнего электрического поля эффективность модифицирования мембраны МФ-4СК полианилином выше (измерения выполнены в УНПК «Аналит»).

Важнейшими электротранспортными характеристиками ионообменных мембран являются удельная электропроводности (κ , См/м) и величина предельного тока ($i_{\text{пр}}$, А/м²) на вольтамперной характеристике (ВАХ) [12]. Удельная электропроводность полученных композитов определялась на основании измерения их электросопротивления ртутно-контактным методом (рис. 1а) на

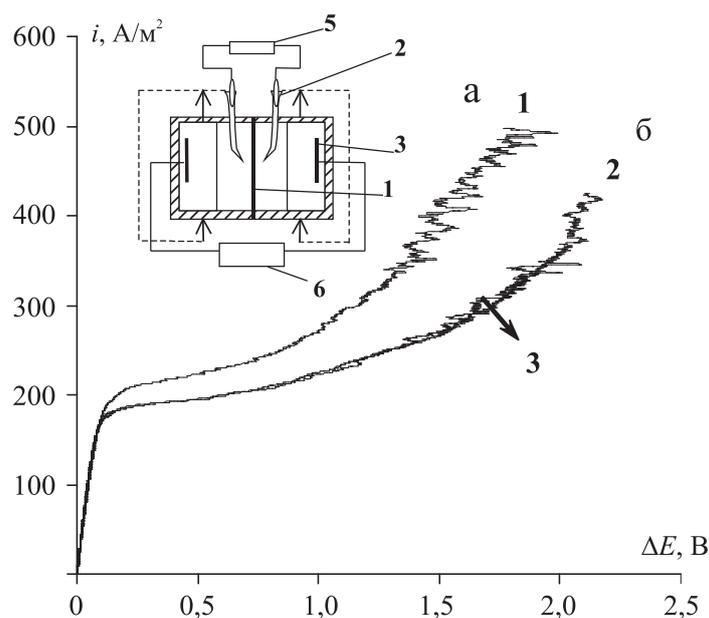


Рис. 2. Ячейка для измерения ВАХ (а) и вольтамперные кривые мембран в растворе 0,05 М НСl (б): а) 1 — мембрана; 2 — хлорсеребряные электроды; 3 — поляризующие платиновые электроды; 4 — рН-метр-иономер; 5 — потенциостат; б) 1 — мембрана МФ-4СК, 2, 3 — МФ-4СК/ПАН при различной ориентации мембраны к потоку противоположноионов

частоте переменного тока примерно 200 кГц. Для измерения ВАХ применялась ячейка, состоящая из двух приэлектродных и двух при-мембранных камер (рис. 2а), через которые с постоянной скоростью циркулировал раствор электролита [13]. Постоянный электрический ток подавался с заданной скоростью развёртки на платиновые поляризующие электроды с помощью потенциостата. Регистрация падения напряжения на мембране (ΔE , В) осуществлялась рН-метром-иономером с помощью зондов, подведённых к исследуемой мембране. Подключение иономера к персональному компьютеру позволило регистрировать значение измеряемой величины ΔE в режиме реального времени с частотой дискретизации 1 раз в секунду.

Оценка метрологических характеристик измерительной установки была проведена на ячейке, учитывающей поляризацию системы электрод/раствор с обеих сторон от мембраны и необходимость гальванической изоляции цепи для регистрации разности потенциалов. Параметры вольтамперной кривой: величина предельного тока, наклон омического участка, потенциал перехода электро-мембранной системы в предельное и сверх-предельное состояние определялись графическим методом с помощью программы Microsoft Excel.

2. Результаты и обсуждение

Результаты исследования удельной электропроводности исходной мембраны МФ-4СК, а также композитной мембраны МФ-4СК/ПАН представлены на рис. 1. В связи с гомогенной структурой исходной мембраны, её электропроводность слабо зависит от концентрации кислоты. Введение полианилина в мембрану приводит к понижению ее электропроводности в области разбавленных растворов. В точке изоэлектропроводности, где электропроводность мембраны равна электропроводности равновесного раствора, электропроводность исходной мембраны и композита на ее основе практически одинаковы. В то же время электропроводность образцов МФ-4СК/ПАН, полученных в статических условиях, меньше на 10 % после 5 ч синтеза и в 3 раза меньше после 30 сут. синтеза ПАН. Таким образом, композитные мембраны, полученные во внешнем электрическом поле, имеют достаточно высокую электропроводность порядка 3 См/м.

Концентрационная зависимость удельной электропроводности мембраны использована для оценки параметров объединённой трёх-проводной и микрогетерогенной модели, характеризующих пути протекания тока через ионообменную мембрану [14, 15]. Доли тока, протекающего по гелевым участкам, меж-

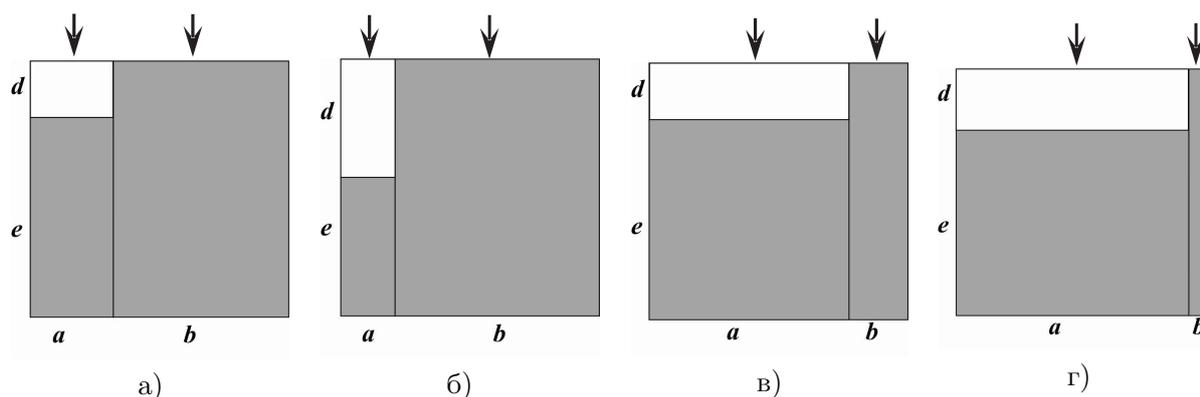


Рис. 3. Схематическое изображение путей протекания тока через исходную мембрану МФ-4СК (а) и композиты МФ-4СК/ПАн (б-г), полученные в течение 5 ч (б) и 30 сут. (в) синтеза полианилина в мембране в статических условиях и 2 ч во внешнем электрическом поле (г). Стрелками показано направление электрического тока

гелевому раствору, а также по смешанному каналу гель-раствор, характеризуются параметрами b , c и a соответственно ($a+b+c=1$). Доли раствора и геля в смешанном канале характеризуются параметрами d и e соответственно ($d+e=1$). Параметр f представляет собой долю гелевой фазы в объёме мембраны, параметр $(1-f)$ — долю межгелевого раствора. Параметр α учитывает пространственное расположение фаз относительно протекающего тока ($\alpha=+1$ для параллельного соединения проводящих фаз, $\alpha=-1$ для последовательного соединения проводящих фаз). В таблице представлены результаты расчета модельных параметров для композитной мембраны, полученной во внешнем электрическом поле, а также литературные данные для исходной мембраны МФ-4СК и композитных мембран, полученных в статических условиях в течение 5 ч и 30 сут. [15]. Схематическое изображение путей протекания тока через эти образцы представлено на рис. 3.

Как видно из таблицы и рисунка, параметр c , который отражает долю тока, переносимого только по раствору, для всех образцов настолько мал, что его вкладом можно пренебречь. Для исходной мембраны доля тока, переносимого через фазу геля (параметр b), является преобладающей, что связано с высокой долей геля в мембране (параметр f). Свободный раствор содержится только в канале со смешанной проводимостью и обеспечивает перенос половины тока через этот канал. Параметр α , равный 0,44, показывает, что в исходной мембране преобладает параллельное соединение проводящих фаз.

После синтеза полианилина в мембране во внешнем электрическом поле доля гелевой фазы уменьшается по сравнению с исходной мембраной и образцами, полученными в статических условиях. Это указывает на перестройку проводящих каналов и формально означает, что кластерные зоны в исходной мембране уплотняются за счет дополнительной сшивки полианилином. Межкластерные участки, заполненные свободным раствором, образуют смешанный канал проводимости, что приводит к увеличению параметра a . Вследствие этого пространственное расположение проводящих фаз становится более хаотическим ($\alpha \rightarrow 0$). Как видно из таблицы и рис. 3, модельные параметры композитной мембраны, полученной во внешнем электрическом поле, наиболее близки к параметрам мембраны после 30 сут. синтеза полианилина в статических условиях. Таким образом, полимеризация анилина в фазе мембраны в условиях внешнего электрического поля в течение 2 ч позволяет получить материал с такими же параметрами для протекания тока, как в образце, полученном при полимеризации анилина в мембране в статических условиях в течение 30 сут. Следовательно, данный способ получения композитных мембран является не только более экономичным и экологически чистым из-за использования менее концентрированных растворов серной кислоты (в 100 раз) и анилина (в 10 раз), но и экспрессным вследствие сокращения времени процесса в 10–100 раз по сравнению с получением аналогичных образцов в статических условиях.

Модельные параметры мембран МФ-4СК и МФ-4СК/ПАн, полученных в различных условиях

Мембраны	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	α
Исходная мембрана	0,21	0,79	$5,34 \cdot 10^{-3}$	0,46	0,54	0,90	0,44
Композитная мембрана, полученная в статических условиях (5 ч)	0,32	0,68	$8,35 \cdot 10^{-7}$	0,22	0,78	0,93	0,19
Композитная мембрана, полученная в статических условиях (30 сут)	0,77	0,23	$3,23 \cdot 10^{-8}$	0,19	0,81	0,85	0,11
Композитная мембрана, полученная во внешнем электрическом поле	0,93	0,07	$4 \cdot 10^{-7}$	0,25	0,75	0,77	0,10

На рис. 2 представлены ВАХ исходной мембраны и композитной мембраны, полученной во внешнем электрическом поле. Как видно из рисунка, наклон омического участка кривой, характеризующий проводимость электромембранной системы, практически одинаков для обоих образцов, что согласуется с независимым определением их электропроводности ртутно-контактным методом (рис. 1). Величина предельного тока в случае композитной мембраны меньше примерно на 10 %, следовательно, данный образец можно с достаточно высокой эффективностью использовать в электромембранных процессах разделения. Для образца МФ-4СК/ПАн наблюдается также увеличение протяженности плато предельного тока. Подобный эффект всегда имел место для композитных мембран, полученных в статических условиях полимеризации анилина [10, 12]. Анализ параметров ВАХ, а также отсутствие асимметрии вольтамперной кривой при реверсировании тока (кр. 2, 3, рис. 2б) подтверждают объемный характер модифицирования мембраны полианилином во внешнем электрическом поле. Таким образом, в описанных условиях эксперимента получены композитные материалы с равномерным распределением полианилина по толщине мембраны, обладающие достаточно высокими электро-транспортными характеристиками.

Заключение

Исследованы удельная электропроводность и вольтамперная характеристика композитных материалов на основе перфторированной мембраны и полианилина, полученных путем проведения матричного синтеза

во внешнем электрическом поле. Данный метод является более экономичным и экологически чистым из-за использования менее концентрированных растворов серной кислоты (в 100 раз) и анилина (в 10 раз) по сравнению с получением аналогичных образцов в статических условиях. На основании исследования удельной электропроводности композитных мембран МФ-4СК/ПАн в рамках объединённой трёхпроводной и микрогетерогенной модели оценены пути протекания тока через образцы, полученные в различных условиях. Анализ модельных параметров показал, что полимеризация анилина в фазе мембраны в условиях внешнего электрического поля в течение 2 ч позволяет получить материал с такими же параметрами протекания тока, как в образце, полученном при полимеризации анилина в мембране в статических условиях в течение 30 сут. На основании анализа параметров вольтамперной кривой подтверждено равномерное распределение полианилина в объеме мембраны. Полученные композитные мембраны обладают достаточно высокой электропроводностью и величиной предельного тока, что делает их перспективными для использования в электромембранных процессах, относящихся к ресурсо- и энергосберегающим технологиям, включенным в перечень критических технологий РФ.

Литература

1. Ярославцев А.Б., Кононенко В.В. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение // Российские Нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 3–4. С. 44–65.

2. Волков В.В., Мчедlishvili Б.В., Ролдугин В.И., Иванчев С.С., Ярославцев А.Б. Мембраны и нанотехнологии // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 11. С. 21–53.
3. Электрохимия полимеров / Под ред. М.Р. Тарасевича, С.Б. Орлова, Е.И. Школьников и др. М.: Наука, 1990. 238 с.
4. Aldebert P., Audebert P., Armand M., Bidan G., Pineri M. New chemical synthesis of mixed conductivity polymers // J. of the Chemical Society – Chemical Communications. 1986. Vol. 22. P. 1636–1638.
5. Fabrizio M., Mengoli G., Musiani M.M., Paolucci F. Electrochemical characterization of PANI-Nafion membranes and their electrocatalytic activity // J. of Electroanalytical Chemistry. 1991. Vol. 300. P. 23–34.
6. Hsu C.-H. Novel preparation and properties of conductive polyaniline/Nafion film // Synthetic Metals. 1991. P. 671–674.
7. Tan S., Bélanger D. Characterization and transport properties of Nafion/Polyaniline composite membranes // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 23480–23490.
8. Березина Н.П., Кубайси А.А.-Р., Алтатова Н.М., Андреев В.Н., Грига Е.И. Химический темплатный синтез композитных мембран ПАН/МФ-4СК и их сорбционные и проводящие свойства // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 3. С. 333–341.
9. Сапурина И.Ю., Компан М.Е., Забродский А.Г., Стейскал Я., Трахова М. Нанокompозиты со смешанной электронной и протонной проводимостью для применения в электрокатализе // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 5. С. 554–562.
10. Berezina N.P., Kononenko N.A., Sytcheva A.A.-R., Loza N.V., Shkirskaya S.A., Hegman N., Pungor A. Perfluorinated Nanocomposite Membranes Modified by Polyaniline: Electrotransport Phenomena and Morphology // Electrochimica Acta. 2009. Vol. 54. P. 2342–2352.
11. Иванов В.Ф., Кучеренко Ю.А., Некрасов А.А., Ваньников А.В. Спектральные характеристики полианилиновых плёнок при периодическом изменении потенциала // Электрохимия. 1992. Т. 28. № 1. С. 44–49.
12. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure // Advances in Colloid and Interface Sci. 2008. Vol. 139. P. 3–28.
13. Лоза Н.В., Кононенко Н.А., Шкирская С.А., Березина Н.П. Поляризационные характеристики ионообменных мембран МФ-4СК в зависимости от метода их модифицирования // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 8. С. 907–915.
14. Гнусин Н.П., Березина Н.П., Кононенко Н.А., Демина О.А., Анникова Л.А. Трехпроводная модель и формула Лихтенекера в расчетах электропроводности ионообменных колонок // Журнал физическая химия. 2009. Т. 83. № 1. С. 122–125.
15. Березина Н.П., Гнусин Н.П., Демина О.А., Анникова Л.А. Влияние полианилина на перенос тока через структурные фрагменты ионообменных сульфокатионитовых смол и мембран // Электрохимия, 2009. Т. 45. № 11. С. 1325–1332.

Ключевые слова: перфторированная сульфокатионитовая мембрана, полианилин, вольтамперная характеристика, электропроводность.

Статья поступила 27 января 2011 г.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

© Кононенко Н. А., Долгополов С. В., Гнусин Н. П., Березина Н. П., Демина О. А., Литвинов С. А., 2012