

УДК 541.64:537.3

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН МФ-4СК С АНИЗОТРОПНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПОЛИАНИЛИНА И АСИММЕТРИЯ ИОННОГО ТРАНСПОРТА В НИХ

© 2011 г. А. А. Лысова, И. А. Стенина, Ю. Г. Горбунова, А. Б. Ярославцев

Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 11.01.2010 г.  
Принята в печать 27.05.2010 г.

Разработан метод получения мембран МФ-4СК с анизотропным распределением полианилина по толщине. Методами электронной и ИК-спектроскопии исследованы процессы полимеризации анилина в матрице сульфокатионитной мембраны МФ-4СК. С помощью импедансной спектроскопии, вольтамперометрии и потенциометрии изучены процессы ионного транспорта в полученных композиционных мембранах.

Ионообменные мембраны находят широкое применение в современных технологиях [1]. В последние годы для электрохимического синтеза и производства топливных элементов преимущественно используют перфторированные сульфокислотные протонпроводящие мембраны типа НАФИОН (российский аналог – МФ-4СК) на основе продукта сополимеризации перфторированного винилового эфира с тетрафторэтиленом. Вместе с тем растущие практические потребности определяют необходимость поиска новых материалов с улучшенными свойствами.

Полианилин (ПАНИ) привлекает внимание исследователей благодаря своим оптическим и электрохимическим свойствам, а также высокой химической стабильности [2, 3]. Некоторые катионообменные материалы с поверхностным слоем ПАНИ характеризуются повышенной селективностью переноса [4]. Для получения проводящей формы ПАНИ его допируют различными кислотами. Интересно использование растворов поликислот или пленок из них как матриц для полимеризации анилина [5].

В настоящей работе в качестве матрицы для полимеризации анилина была использована мембрана МФ-4СК. Получаемые материалы могут обладать повышенной проводимостью и улучшенными транспортными свойствами за счет формирования водородных связей между атомами азота ПАНИ и протонами сульфогрупп МФ-4СК, в которых протон смещен к азоту [5]. Вследствие этого увеличивается концентрация дефектов, играющих роль носителей электричества при протонной проводимости [6]. Вызывает интерес получение мембран с неоднородным распределением

различных частиц допантов по толщине мембраны. Подобные композиционные материалы могут обладать асимметрией транспортных свойств [7], что существенно для создания систем водоочистки, а также для разделения ионов. Использование ПАНИ, отличающегося от ранее применяемых неорганических допантов повышенной основностью, позволит обеспечить высокий градиент концентрации протонов и степень гидратации мембран, а следовательно, наибольшую асимметрию транспортных свойств.

Цель настоящей работы – исследование процессов матричной полимеризации анилина, получение материалов с анизотропным распределением ПАНИ и изучение их транспортных характеристик.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов использовали экструзионные мембраны МФ-4СК (ОАО “Пластполимер”,  $d = 80–90$  мкм, обменная емкость 0.9 мгэкв/г), персульфат аммония (“Riedel-deHaen”, Германия, 98%), гидрохлорид анилина (“Merck”, Германия, >99%). Синтез мембран с анизотропным распределением ПАНИ осуществляли полимеризацией анилина непосредственно в матрице мембраны МФ-4СК. В одном случае мембрану предварительно выдерживали в течение 2 ч в растворе персульфата аммония (метод 1), в другом – в растворе гидрохлорида анилина (метод 2). Затем одну из поверхностей мембраны обрабатывали раствором второго реагента. При этом частицы ПАНИ образовывались непосредственно в матрице мембраны, о чем свидетельствовало изменение цвета полимера на изумрудно-зеленый. Время обработки мембраны каждым

E-mail: ailyina@yandex.ru (Лысова Анна Александровна).

реагентом составляло 2–5 мин. Концентрацию растворов варьировали в интервале 0.005–1 моль/л. Полученные композиционные мембраны кондиционировали по стандартной методике [8].

Толщину мембран измеряли при помощи цифрового микрометра “Mitutoyo” с точностью 1 мкм. Электронные спектры поглощения в видимой и УФ-областях снимали с использованием спектрофотометра CARY 100 фирмы “Varian” (США) в кварцевых кюветах толщиной 2 мм. ИК-спектры исследуемых веществ в виде пленок регистрировали на ИК-Фурье спектрометре “Nexus” фирмы “Nicolet” (США) с помощью приставки МНПВО. Кондуктометрические измерения мембран проводили в деионизованной воде с помощью моста переменного тока 2В-1 в диапазоне частот  $10-6 \times 10^6$  Гц в интервале 20–100°С. Величину ионной проводимости при каждой температуре находили экстраполяцией годографов импеданса на ось активных сопротивлений. Измерение вольтамперных кривых проводили по методике, описанной в работах [9, 10].

Для определения диффузионной проницаемости в сосуды, разделенные мембраной, помещали растворы HCl или NaCl различной концентрации и деионизованную воду [11], а для исследования взаимной диффузии катионов  $H^+/Na^+$  под действием градиента химического потенциала – растворы NaCl и HCl (HCl+NaCl) с эквивалентной концентрацией аниона. Во всех экспериментах в одном из сосудов фиксировали изменение величины рН и электропроводности растворов NaCl (шаг 3 с) с помощью рН-метра “Эксперт-001” и кондуктометра “Эксперт-002” фирмы “Эконикс-эксперт” (Россия). Калибровку рН-метра осуществляли с использованием стандартных буферных растворов. Кондуктометр калибровали, применяя стандартные растворы NaCl. Время проведения эксперимента определяли выходом рН раствора на постоянные значения либо когда зависимость значений проводимости от времени переставала быть линейной. Перед каждым экспериментом мембрану переводили в водородную форму путем выдерживания ее в 5%-ном растворе HCl с последующей отмывкой деионизованной водой от хлорид-ионов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

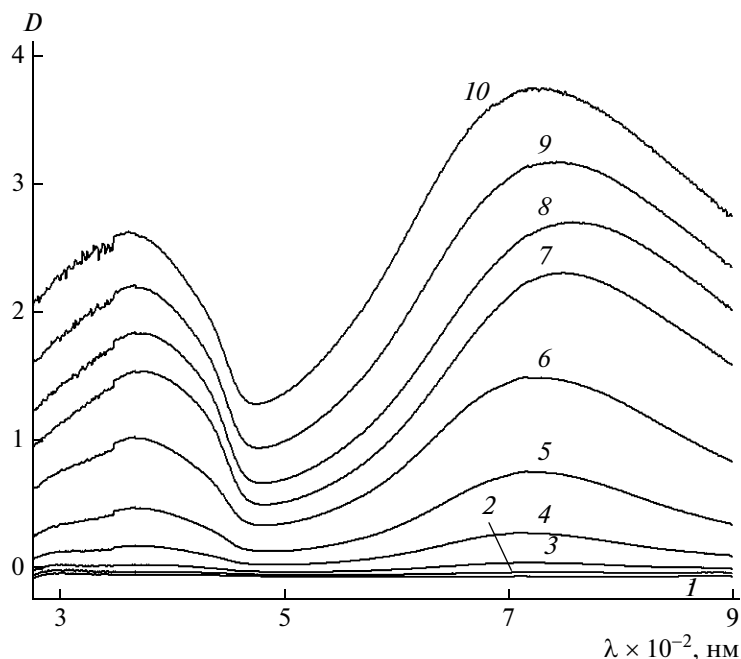
Для изучения кинетики полимеризации анилина в матрице мембраны МФ-4СК (in situ) были записаны электронные спектры поглощения. На зависимостях интенсивности полос поглощения от времени полимеризации анилина можно выделить индукционный период. Продолжительность последнего существенно зависит от концентрации растворов, соотношения реагентов, последовательности контакта растворов с мембраной.

Процесс полимеризации анилина сопровождается изменением цвета мембраны с бесцветного на сине-зеленый и увеличением оптической плотности полос поглощения в электронном спектре мембраны при 350 и 740 нм (рис. 1). Полоса при 350 нм относится к электронным переходам в аминных фрагментах цепи ПАНИ, а при 740 нм – локализованным поляронам, образующимся вследствие межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия хинониминных (акцепторных) и аминных (донорных) фрагментов [4]. При этом у полосы с максимумом при 350 нм наблюдается небольшое плечо при 420 нм, связанное с образованием катион-радикалов в результате межмолекулярного взаимодействия. Заметим, что в случае полимеризации анилина в матрице мембраны полоса при 740 нм появляется сразу в отличие от процесса, протекающего в растворе МФ-4СК. В последнем случае вначале формируется пернигранилин (максимум поглощения в области 650 нм), который восстанавливается анилином до эмеральдина, и максимум поглощения смещается в длинноволновую область [4].

При полимеризации анилина в мембране, предварительно выдержанной в растворе гидрохлорида анилина, реакция протекает даже при очень маленьких концентрациях анилина (0.005 моль/л) (рис. 2а). Было показано, что увеличение концентрации окислителя приводит к резкому сокращению времени реакции. Так, при повышении концентрации персульфата аммония в 10 раз (с 0.1 до 1 моль/л) время реакции сокращается в 3 раза (рис. 2а).

Для мембран, предварительно выдержанных в растворе окислителя, полимеризация проходит только при его высокой концентрации. Для концентрации  $(NH_4)_2S_2O_8$  менее 0.1 моль/л реакция не протекает вовсе, а для концентрации 1 моль/л необходима большая концентрация анилина (0.05 моль/л), чем в обратном случае. Для концентрации раствора персульфата аммония 0.125 моль/л минимальная концентрация анилина гидрохлорида, при которой цвет изменяется, составляет 0.1 моль/л.

На рис. 2б представлены сравнительные временные зависимости интенсивности полос поглощения при 360 и 710–740 нм для мембран, выдержанных в анилине и окислителе в такой последовательности: гидрохлорид анилина, затем персульфат аммония (кривые 1, 2), персульфат аммония, затем гидрохлорид анилина (кривые 3, 4). Даже при одинаковой концентрации растворов последовательность обработки мембраны оказывает решающее действие. Так, если мембрана предварительно выдержана в анилине, интенсивность полос поглощения на два порядка выше, чем в обратном случае. При этом также заметно сокращается время индукционного периода и



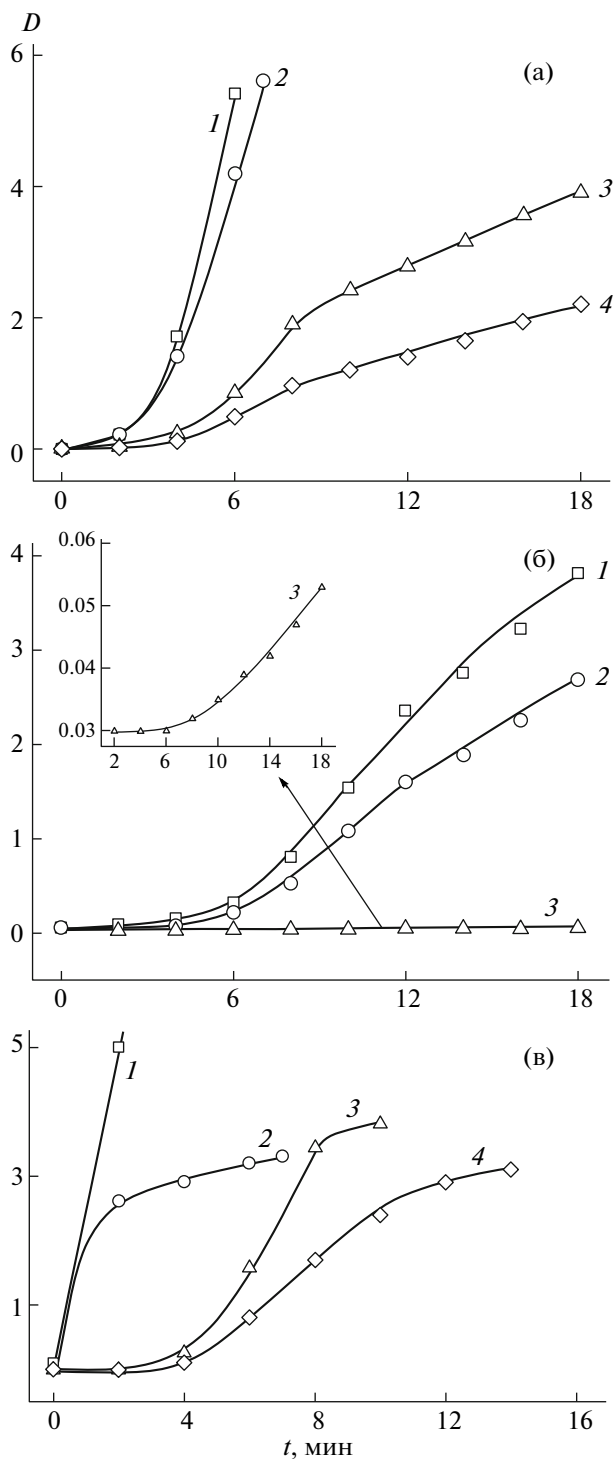
**Рис. 1.** Электронные спектры поглощения мембран, полученные при полимеризации анилина в мембране МФ-4СК, выдержанной в 0.1 М растворе гидрохлорида анилина (концентрация персульфата аммония 0.125 моль/л). 1–10 – спектры, регистрацию которых проводили каждые 2 мин в течение 20 мин.

время всей реакции. Например, при выдерживании мембраны в растворе гидрохлорида анилина с концентрацией 0.5 моль/л и последующей обработке раствором персульфата аммония (1 моль/л) полимеризация анилина проходит в течение 2–4 мин (рис. 2в). Однако при обратной последовательности обработки мембраны этими же растворами индукционный период реакции составляет 4 мин, а сама полимеризация длится около 10 мин. Исследования кинетики полимеризации анилина методом ИК-спектроскопии также показывают, что в мембране, предварительно выдержанной в 0.5 М растворе анилина и обработанной раствором персульфата аммония с концентрацией 1 моль/л, изменения ИК-спектров прекращаются уже после 4 мин взаимодействия, что свидетельствует об окончании реакции.

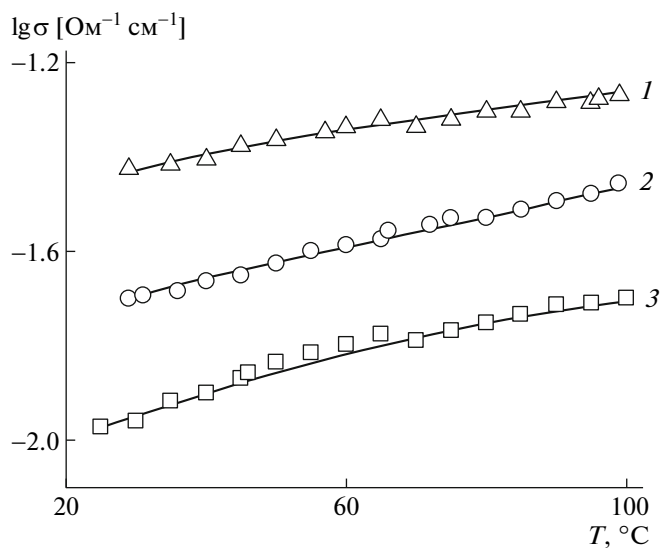
Известно, что катионообменная мембрана способна в большей степени сорбировать катионы, чем анионы. Концентрация последних в мембране оказывается существенно ниже. Соответственно и диффузия катионов в мембране протекает с большей скоростью. Таким образом, можно предположить, что с кинетической точки зрения полимеризация анилина в изучаемых системах происходит по-разному. Катионообменная мембрана сравнительно хорошо насыщается гидрохлоридом анилина (в виде катиона фениламмония), но гораздо хуже окислителем – персульфат-анионами. Как показали проведенные нами ис-

следования диффузионной проницаемости растворов реагентов через исходную мембрану МФ-4СК, диффузия даже достаточно большого катиона фениламмония протекает значительно быстрее, что определяется его положительным зарядом. Введение персульфата аммония в мембрану, насыщенную анилином, сразу приводит к протеканию окисления и полимеризации, поскольку концентрация анилина в ней достаточно высока. При этом полимеризация осуществляется в тонком поверхностном слое, в который легко диффундируют новые порции окислителя. Судя по положению длинноволновой полосы (720–730 нм), ПАНИ сразу формируется в виде эмеральдина вследствие большой концентрации анилина. С течением времени эта полоса смещается в область длинных волн (750–760 нм) из-за взаимодействия окисленных фрагментов ПАНИ с новыми порциями анилина. Однако в конце полимеризации наблюдается некоторое смещение указанной полосы снова в коротковолновую область (на ~10 нм), свидетельствуя о частичном окислении образовавшегося ПАНИ.

В мембране, насыщенной персульфатом аммония, концентрация анионов  $S_2O_8^{2-}$  гораздо меньше, и процесс полимеризации начинается не сразу. Видимо, сначала происходит формирование отдельных окисленных молекул анилина и радикалов, что обуславливает наличие более длительного индукционного периода (рис. 2б, 2в). Только после накопления достаточного их коли-



**Рис. 2.** Кинетика изменения оптического поглощения в характеристических областях спектра в процессе матричного синтеза ПАНИ в мембране МФ-4СК. а: 1, 3 – хинониминная форма ( $\lambda_{max} = 740$  нм), 2, 4 – аминная форма ( $\lambda_{max} = 360$  нм); концентрация гидрохлорида анилина 0.005 моль/л, персульфата аммония 1 (1, 2) и 0.1 моль/л (3, 4); б, в: концентрация гидрохлорида анилина и персульфата аммония составляет соответственно 0.1 и 0.125 моль/л (б), 0.5 и 1 моль/л (в). Пояснения в тексте.

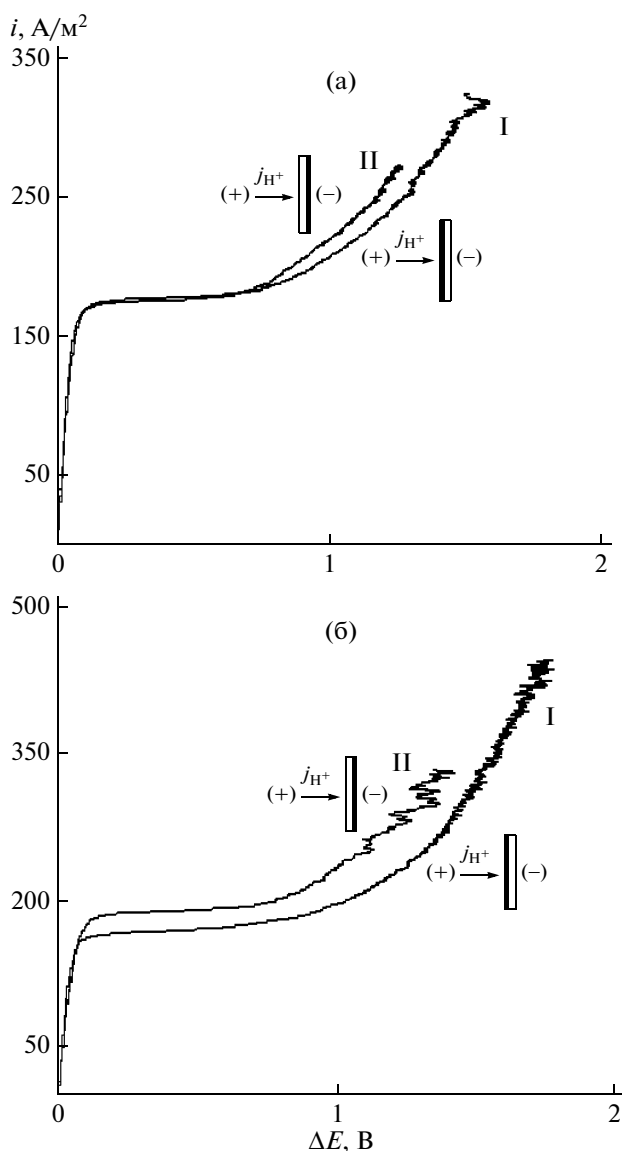


**Рис. 3.** Температурная зависимость проводимости для мембран второй (1) и первой серии (2), а также для немодифицированной мембраны МФ-4СК (3).

чества начинается собственно полимеризация, которая сопровождается изменением цвета мембраны. Вероятно, это приводит к тому, что синтезированный ПАНИ более равномерно распределен по объему мембраны. Разработанные подходы были использованы для синтеза композиционных мембран с анизотропным распределением ПАНИ по толщине. Отметим, что в связи с особенностями процессов диффузии и полимеризации можно ожидать возникновения лишь плавного градиента в распределении ПАНИ по толщине.

Для исследования транспортных характеристик мембран, синтезированных методами 1 и 2, были выбраны две серии образцов. В одном случае мембраны выдерживали в течение 2 ч в 1 М растворе персульфата аммония (первая серия), в другом – в 0.5 М растворе гидрохлорида анилина (вторая серия). Затем одну из поверхностей мембран обрабатывали раствором второго реагента (0.5 М раствор анилина гидрохлорида и 1 М раствор персульфата аммония соответственно).

На рис. 3 представлена зависимость проводимости исследуемых мембран от температуры. Модификация ПАНИ приводит к увеличению проводимости во всей области температуры. Согласно модели Гирке [11], ионообменные группы формируют в мембране поры размером несколько нанометров, содержащие сорбированную воду. В них также могут сорбироваться ионы фениламмония, которые в процессе полимеризации образуют частицы ПАНИ. За счет внедрения этих частиц появляются дополнительные центры переноса. Возможно также некоторое изменение микроструктуры мембраны, способствующее ро-



**Рис. 4.** Вольтамперные кривые для мембран первой (а) и второй серии (б), обращенных модифицированной (I) и немодифицированной (II) стороной к потоку протонов.

сту проводимости. При этом большее увеличение проводимости наблюдается в случае выдержки мембраны в гидрохлориде анилина с последующей обработкой персульфатом аммония, что, скорее всего, связано с большим количеством ПАНИ, синтезированного в мембране. Энергия активации ионной проводимости для модифицированных образцов составляет  $6.5 \pm 0.4$  кДж/моль для мембран первой серии и  $4.3 \pm 0.3$  кДж/моль для мембран второй серии, в то время как для немодифицированного образца эта величина равна  $5.4 \pm 0.4$  кДж/моль. Электронная проводимость полученных систем не превышает 0.01–0.05% от общей проводимости.

В связи с неоднородным распределением ПАНИ по толщине в полученных мембранах можно ожидать проявления асимметрии их транспортных свойств. Действительно, та часть мембраны, где происходила полимеризация анилина, по крайней мере, частично находится в солевой форме (в качестве противоиона выступает протонированная форма ПАНИ). Поэтому активность ионов водорода с этой стороны меньше. Можно ожидать, что диффузия протонов против градиента активности будет затруднена. Для понимания сущности данного эффекта уместно привести аналогию с переносом электронов через переход  $p$ - $n$  в полупроводниках.

Для исследования асимметрии электродиффузионных характеристик в рассматриваемых системах были изучены вольтамперные кривые полученных мембран в растворах соляной кислоты в зависимости от ориентации мембран к потоку протонов. В исследуемых катионообменных мембранах наиболее быстро протекает диффузия ионов водорода. Постоянная циркуляция растворов в ячейке понижает эффект разделения зарядов в данной системе при протекании постоянного тока. Поэтому проводимость системы в таких условиях определяется диффузией ионов водорода. На рис. 4 представлены вольтамперные характеристики для мембран первой и второй серий. В области малых напряжений на омическом участке кривой различие в удельной проводимости модифицированных мембран первой серии в разных направлениях незначительно ( $0.33 \pm 0.02 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-2}$ ). В то же время для мембран второй серии различие в углах наклона кривой составляет 29% и больше при ориентации мембраны модифицированной стороной к потоку протонов. Плотность предельного тока [12], когда в процессе переноса задействованы все носители (этому соответствует плато на кривых, приведенных на рис. 4), при ориентации мембран второй серии немодифицированной стороной к потоку противоионов составляет  $184 \pm 2 \text{ A/m}^2$ , в то время как в обратном направлении она на 11% меньше ( $164 \pm 2 \text{ A/m}^2$ ). Для мембран первой серии эти различия незначительны и сопоставимы с ошибкой эксперимента. Модификация мембран ПАНИ приводит к увеличению потенциала перехода системы в сверхпредельное состояние (рис. 4), когда повышение напряжения вызывает диссоциацию воды и генерирует дополнительное число носителей. При этом величина потенциала перехода мембраны в сверхкритическое состояние для мембран первой и второй серий возрастает на 16 и 35% и сопровождается увеличением протяженности плато предельного тока на 16 и 39% соответственно. Считается, что диссоциация воды происходит на ионообменных группах и потому протекает более интенсивно в том случае, если поток встречает немодифицированная сторона мембра-

Значения коэффициентов диффузионной проницаемости  $P$  и взаимной диффузии  $D$  ионов натрия и водорода для мембран второй серии

Диффундирующий раствор	$P$ и $D$ (см <sup>2</sup> /с)		$\left  \frac{X_2 - X_1}{X_1} \right  \times 100\%$
	1	2	
0.1 М NaCl	$1.32 \times 10^{-7}$	$1.42 \times 10^{-7}$	8
1 М NaCl	$4.31 \times 10^{-7}$	$3.53 \times 10^{-7}$	18
0.05 М HCl	$1.10 \times 10^{-7}$	$1.71 \times 10^{-7}$	56
0.1 М HCl	$1.18 \times 10^{-7}$	$1.65 \times 10^{-7}$	40
1 М HCl	$3.08 \times 10^{-7}$	$4.22 \times 10^{-7}$	37
0.1 М HCl//0.1 М NaCl	$8.81 \times 10^{-6}$	$8.37 \times 10^{-6}$	5
0.9 М NaCl–0.1 М HCl//1 М NaCl	$4.67 \times 10^{-6}$	$4.80 \times 10^{-6}$	3

Примечание. 1 – ориентация мембраны, при которой модифицированный слой находится со стороны соли/кислоты ( $X_1$ ), 2 – ориентация мембраны, при которой модифицированный слой находится со стороны воды/соли ( $X_2$ ).

ны. При модификации ПАНИ часть протонированных сульфогрупп оказывается вовлечена во взаимодействие с атомами азота ПАНИ, поэтому эффективная концентрация доступных анионов становится меньше. Подобный эффект наблюдали ранее при исследовании вольтамперных характеристик мембран МФ-4СК, объемно модифицированных ПАНИ при его синтезе в матрице мембраны в присутствии инициатора полимеризации  $FeCl_3$  [10, 13].

При исследовании диффузионной проницаемости мембран (диффузия солей или кислот через мембрану в деионизованную воду) процесс разделения зарядов играет ключевую роль. Быстрый перенос части катионов создает градиент электрического поля, действующий в обратном направлении, и дальнейшая их диффузия становится невозможной без параллельной диффузии анионов. Поэтому диффузионная проницаемость катионообменных мембран лимитируется существенно более медленным переносом анионов. Казалось бы, в данном случае градиент распределения ПАНИ должен быть менее значимым. Однако различие в транспортных характеристиках оказалось еще более существенным.

Диффузионные свойства мембран показаны на примере мембран второй серии (таблица). Наибольшие значения диффузионной проницаемости композиционных мембран, полученных методами 1 и 2, достигаются в случае, когда диффузия кислоты происходит с немодифицированной стороны. Анизотропия диффузионной проницаемости составляет от 56 до 77% для 0.05 М раствора HCl. При этом анизотропия диффузионной проницаемости уменьшается с ростом концентрации кислоты. Максимальное различие коэффициентов взаимной диффузии наблюдается для мембран первой серии и составляет 79%. В то же время для мембран второй серии указанное различие невелико и составляет 3–5%. Такое вли-

яние условий синтеза, возможно, определяется структурой образующихся композиционных мембран, количеством синтезируемого ПАНИ, равномерностью его распределения в модифицированном слое, а также толщиной этого слоя.

Наличие асимметрии диффузионной проницаемости можно объяснить следующими причинами. Низкая концентрация анионов хлора в катионообменной мембране делает его перенос затрудненным, особенно через соединяющие поры каналы. Наличие протонов, обладающих высокой поляризующей способностью, также может приводить к торможению переноса анионов. Поэтому их диффузия в часть мембраны с меньшей активностью ионов водорода будет протекать легче. Нельзя исключить и действия других факторов, в частности гидрофобизации поверхности. Как показано в работе [1] на примере трековых мембран, принципиальную роль могут играть и чисто стерические факторы, такие как изменение формы пор на коническую. В нашем случае происходит сужение пор за счет сорбции достаточно объемных молекул ПАНИ. Данный эффект наиболее выражен в переходной области от модифицированной к немодифицированной части мембраны.

Таким образом, полимеризацией анилина непосредственно в матрице мембраны были получены материалы, которые обладают асимметрией ионного переноса. При этом эффект асимметрии, как и полимеризация, существенно зависит от параметров синтеза образца, в частности от последовательности контакта растворов гидрохлорида анилина и окислителя с мембраной.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков В.В., Мчедlishvili Б.В., Ролдугин В.И., Иванчев С.С., Ярославцев А.Б. // Рос. нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 11. С. 21.

2. *MacDiarmid A.G., Chiang J.C.* // *Synth. Met.* 1986. V. 13. № 1–3. P. 193.
3. *Han M.G., Cho S.K., Oh S.G., Im S.S.* // *Synth. Met.* 2002. V. 126. № 1. P. 53.
4. *Иванов В.Ф., Грибкова О.Л., Чеберяко К.В., Некрасов А.А., Тверской В.А., Ванников А.В.* // *Электрохимия.* 2004. Т. 40. № 3. С. 339.
5. *Стенина И.А., Ильина А.А., Пинус И.Ю., Сергеев В.Г., Ярославцев А.Б.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2008. Т. 11. С. 2219.
6. *Maier J.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999. V. 19. № 6. P. 675.
7. *Лысова А.А., Стенина И.А., Долгополов С.В., Горбунова Ю.Г., Кононенко Н.А., Ярославцев А.Б.* // *Докл. РАН.* 2009. Т. 427. № 4. С. 508.
8. *Berezina N.P., Timofeev S.V., Kononenko N.A.* // *J. Membr. Sci.* 2002. V. 209. № 2. P. 509.
9. *Лоза Н.В., Кононенко Н.А., Шкирская С.А., Березина Н.П.* // *Электрохимия.* 2006. Т. 42. № 8. С. 907.
10. *Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P.* // *Adv. Colloid. Int. Sci.* 2008. V. 139. № 1. P. 3.
11. *Hsu W.Y., Gierke T.D.* // *J. Membr. Sci.* 1983. V. 13. № 3. P. 307.
12. *Ярославцев А.Б., Никоненко В.В., Заблоцкий В.И.* // *Успехи химии.* 2003. Т. 72. № 5. С. 438.
13. *Berezina N.P., Kononenko N.A., Sytcheva A.A.-R., Loza N.V., Shkirskaya S.A., Hegman N., Pungor A.* // *Electrochim. Acta.* 2009. V. 54. № 8. P. 2342.