

МАТЕРИАЛ ИЗ НИКЕЛЕВОЙ ТКАНИ С ПРИВИТЫМ СЛОЕМ ИЗ АКТИВНОГО УГЛЕРОДА И АМИНОПРОИЗВОДНЫХ ПВХ

© 2024 г. М. Р. Кобрин^{a, b, *}, А. Ю. Цивадзе^{a, b}, А. Я. Фридман^a, В. Н. Титова^a, А. А. Явич^a, Р. А. Баринов^a

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки,
Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

^bФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“МИРЭА – Российский технологический университет”, Москва, Россия

*e-mail: kobrin92@ya.ru

Поступила в редакцию 30. 10. 2023 г.

После доработки 30. 10. 2023 г.

Принята к публикации 15. 11. 2023 г.

Обосновано и проведено включение карбонатных групп в поверхностных слоях нитей никелевой ткани и на ее базе синтезированы материалы из привитого к металлу слоя активного углерода с этаноламиновыми, либо натрий- или калийглицинатными производными ПВХ. Измерены их сорбционная емкость при поглощении паров бензола и гексана и их потенциалы как сорбционных электродов в щелочных растворах. Материал со слоем с этаноламиновыми производными ПВХ исследован как мостиковый биполярный электрод и как водород- или кислородпроизводящая матрица.

Ключевые слова: слой, углерод, этаноламиновые производные ПВХ, никель, карбонатные группы

DOI: 10.31857/S0044453724080206, **EDN:** PHUYNN

ВВЕДЕНИЕ

Материалы из сплетенной в ткань никелевой сетки со слоями на основе активного углерода используются как катализаторы, сенсоры, щелочные полуэлементы и сорбционные электроды [1–5]. Их синтезируют прессованием смеси активного углерода и полимеров, магнетронным напылением углерода на металлы или его осаждением с помощью электрического разряда в среде углеводородов [1–7]. Эти методы не обеспечивают химическую пришивку слоя к металлу, из-за чего материалы неустойчивы при растяжении и изгибе, а также при выделении на них газообразных продуктов, в частности водорода и кислорода и в процессе эксплуатации. Чтобы пришить слой на основе активного углерода и полимера к металлу, в частности к никелю, необходимо связать его с атомами поверхностных слоев металла, способными взаимодействовать с полимерным компонентом слоя. Согласно [8] на поверхности никелевых нитей, изготовленных холодным вытягиванием, имеется множество продольных пор и раковин. Их поверхность формируют атомы с дефицитом электронной плотности, способные координировать анионы. Для травления такой поверхности используют композиции калиевых солей комплексонов и солей с анионами, с которыми ионы

никеля образуют малорастворимые соединения [9]. В случае с карбонатом калия фронт травления могут составлять группы типа $\text{Ni} \cdot \text{Ni}^{q+} \text{CO}_3\text{H}^-$. Через них можно пришить полимеры с $\text{Cl}-\text{CH}<$ группами, используя реакции типа $\text{Ni}^{q+} \text{OCO}-\text{OH} + \text{ClCH}< \rightarrow \text{Ni}^{q+} \text{OCO}-\text{O}-\text{CH}<$. Для синтеза материалов целесообразно пришить гель из частиц активного углерода с привитым ПВХ, который можно превратить в сорбционно-активный электропроводящий слой из активного углерода с этаноламиновыми, натрий- или калийглицинатными производными ПВХ.

Цель настоящей работы. Работа направлена на решение проблемы химической пришивки слоя к материалам из сплетенной в ткань никелевой сетки, обеспечивающих их устойчивость в процессах практического применения. Для этого целесообразно включить карбонатные группы в поверхностные слои никелевой сетки и синтезировать материалы с пришитым к металлу слоем активного углерода с этаноламиновыми, натрий- или калийглицинатными производными ПВХ, измерить их сорбционную емкость при поглощении паров бензола и гексана, а также исследовать их как щелочные сорбционные электроды, как мостиковые биполярные электроды и как водород- или кислородпроизводящие матрицы.

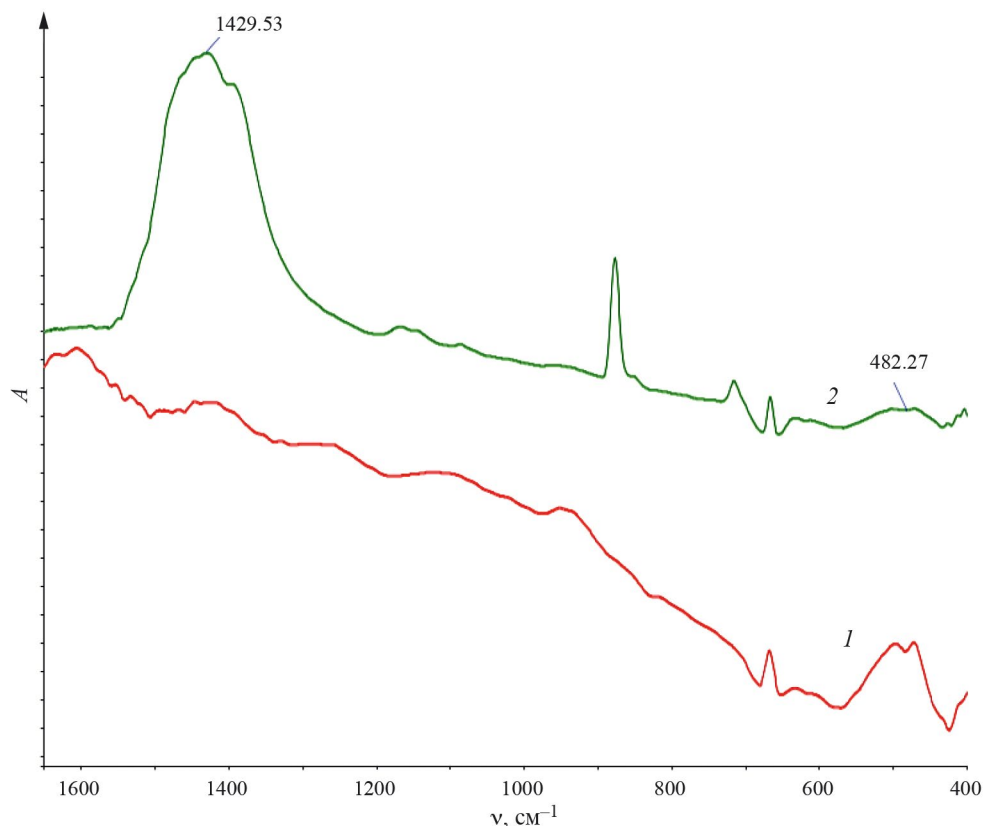


Рис. 1. ИК-спектры изначальной поверхности никеля (1) и после травления (2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы: никелевые нити, диаметр 0.5 мм, сплетенные в ткань по ГОСТ 6613–86.

Реактивы: суспензия частиц углерода размером 0.5–5 мкм с сорбированным ПВХ в смеси ТГФ, бензилового спирта и триэтаноламина (содержание углерода – 5%, ПВХ – 5%) [8]. Раствор травления: 0.05 моль/л тетракалийевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, 0.3 моль/л трикалийевой соли нитрилотриуксусной кислоты и 0.05 моль/л калия углекислого [10,11], моноэтаноламин, глицинат натрия, глицинат калия, гидроокись натрия, (квалификации “ч.” или “х.ч.”)

Методы исследования: химический анализ, ИК-спектроскопия диффузного отражения (ИК-фурье-спектрометр PerkinElmer 2000), оптическая микрофотография (микроскоп Motic DMBA 300), измерение напряжения и тока (мультиметр MS8233E).

Поверхность никеля была подготовлена путем выдерживания образцов в растворе травления при 60°C в течении 3 мин с последующей промывкой водой. Контроль включения карбонатных групп проводили методом ИК-спектроскопии. На рис. 1

приведены ИК-спектры диффузного отражения поверхности исходной никелевой ткани и после травления. Видно, что в ее спектре появились широкая интенсивная полоса с максимумами при 1429 и 1380 см^{-1} , а также полоса при 980 см^{-1} относящиеся к частотам валентных и деформационных колебаний CO_3H -групп [12].

Синтез материалов проводили по методикам [10, 11]. Образцы ткани с карбонатными группами и без них выдерживали в суспензии, обрабатывали потоком воздуха с температурой 50–60°C до испарения ТГФ и превращения суспензии в гель, выдерживали при 110°C в течение часа, после чего обрабатывали в течение часа в 15 моль/л растворе моноэтаноламина, либо в 4 моль/л растворе глицината натрия или калия при 110°C. На последней стадии с образцов, в которых не было карбонатных групп, отслоился гель, а в образцах с карбонатными группами гель превратился в слой. Он удерживается на ткани при ее растяжении и изгибе. Образцы материала отмывали в кипящей воде и сушили. Материал со слоем этаноламиновых производных обозначен как МЭ, с натрийглицинатными производными как ГН, а с калийглицинатными производными – как ГК.

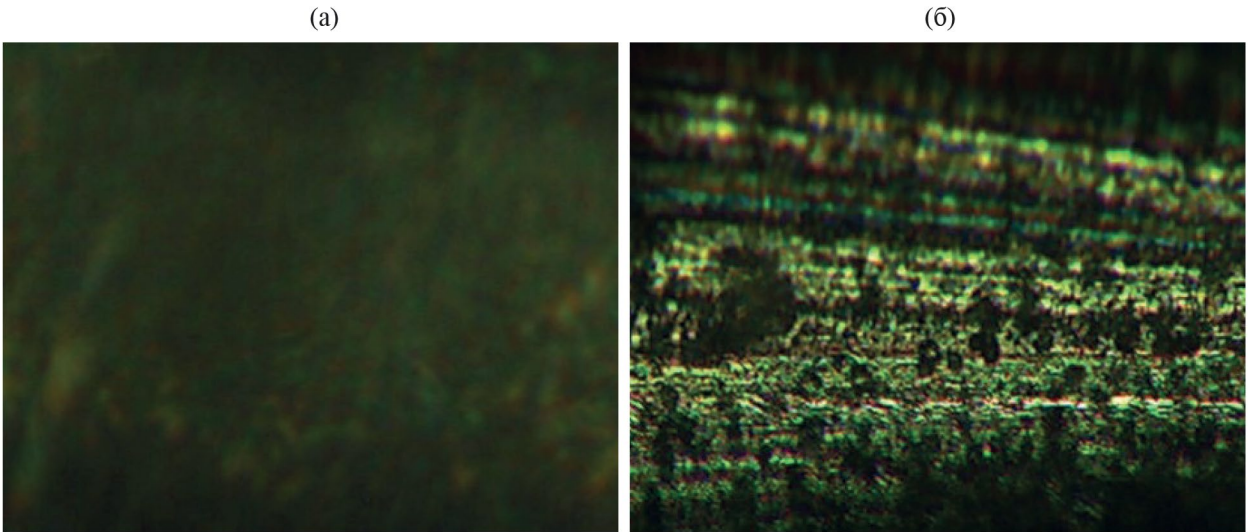


Рис. 2. Микрофотографии ткани без карбоксильных групп, после отслоения геля при действии этаноламина (а) и поверхности слоя, полученного после действия этаноламина на гель и на ткань с карбоксильными группами (б).

Таблица 1. Скорость образования водорода и кислорода в мостиковом биполярном электроде

<i>E</i> , В	<i>v</i> , г-экв/с 10 ⁷			
	1 моль/л	2 моль/л	3 моль/л	4 моль/л
3.7	—	2.2	3.2	3.35
3.8	2.7	3.7	5.2	5.55
3.9	3.6	5.5	7.5	7.9
3.95	—	—	—	9.5
4.0	4.5	7.7	10.1	—
4.1	5.5	9.7	—	—
4.2	6.5	—	—	—
4.3	7.5	—	—	—
4.4	8.8	—	—	—
4.5	10.2	—	—	—

Массовые доли слоя в материале (*W*_{сл}) и углерода в слое (*W*_{уг}) были определены путем измерения массы исходных образцов по ходу синтеза с учетом состава суспензии. *W*_{сл} = 5.8, 6.0 и 5.4%, а *W*_{уг} = 2.8, 2.8 и 2.7% для МЭ, ГН и ГК соответственно.

Микрофотографии приведены на рис. 2 на примере МЭ.

Сорбционная емкость (*G*) слоев была измерена весовым методом, согласно [10,11]. *G*_{бенз} = 9.31, 19.7 и 17.4, а *G*_{гекс} = 6.55, 7.5 и 15.0 ммоль/г для МЭ, ГН и ГК соответственно.

Исследование материалов как щелочных сорбционных электродов проводили на примере МЭ. Потенциалы (*φ*) измеряли относительно хлорсеребрянного электрода с погрешностью 1 мВ. Установлено, что электрод отрицательно заряжен.

φ = −0.426, −0.443, −0.471 и −0.493 В в 1, 2, 3 и 4 моль/л растворах NaOH.

Исследование синтезированных материалов как электродов проводили на примере МЭ в цепи [13], состоящей из двух сосудов с платиновыми электродами (катод и анод) и с растворами NaOH (катодит и анолит соответственно). Сосуды находились на расстоянии 2 см друг от друга и соединялись воздушным мостиком из синтезированного материала длиной 5 см, предварительно выдержанного в растворе NaOH. Задавали напряжение (*E*), измеряли ток (*J*) с погрешностью 0.05 мкА. Было установлено, что мостик работает как биполярный электрод: конец мости мостика, погруженный в катодит работает как анод, а конец, опущенный в анолит — как катод. При напряжении более 3.5 В из слоя в мостике в растворе с катодом начал выделяется кислород, а в растворе с анодом — водород. Скорость их образования рассчитывали по формуле:

$$v = J/F, \tag{1}$$

где *F* — число Фарадея. Данные измерений приведены в табл. 1.

При выделении кислорода и водорода разрушение материала не наблюдалось. Из зависимостей *v* от *E* находили напряжение *E*_п, при котором начинались соответствующие процессы, а константы скорости *k*₁ и ускорения *k*₂ находили, используя уравнение [13]:

$$v = k_1(E - E_{\text{п}}) + k_2(E - E_{\text{п}})^2. \tag{2}$$

Найдено, что во всех случаях процесс начинается при *E*_п = 3.5 В, *k*₁ = 0.8×10^{−6}, 1.2×10^{−6}, 1.3×10^{−6}

и 1.38×10^{-6} г-экв/(с В), а $k_2 = 0.7 \times 10^{-8}$, 1.0×10^{-8} , 1.3×10^{-8} и 1.6×10^{-8} г-экв/(с В²) для 1, 2, 3 или 4 моль/л растворов NaOH.

Исследование материалов как водород и кислородпроизводящих матриц проводили на примере МЭ. Использовали матрицу с поляризованным воздушным мостиком длиной 5 см, предварительно выдержанным в растворе NaOH [13], и двумя сосудах с раствором NaOH, в одном из которых был платиновый электрод. В центре мостика был закреплен проводник. Платиновый электрод соединяли с клеммой “плюс” или “минус”, а проводник — с клеммой “минус” или “плюс”. Задавали напряжение (Е), измеряли ток (J) и рассчитывали скорость образования водорода или кислорода. Данные приведены в табл. 2, 3.

Величины E_n , k_1 и k_2 определяли по методике, описанной выше. Для водородпроизводящей матрицы $E_n = 1.68$ В вне зависимости от концентрации NaOH, $k_1 = 0.58 \times 10^{-6}$, 1.25×10^{-6} , 1.75×10^{-6} , 2.0×10^{-6} г-экв/(с В), $k_2 = 0.48 \times 10^{-8}$, 1.12×10^{-8} , 2.36×10^{-8} и 2.69×10^{-8} г-экв/(с В²) для 1, 2, 3 и 4 моль/л растворов NaOH. Для кислородпроизводящей матрицы $E_n = 2.25$, 1.9, 1.88 и 1.85 В, $k_1 = 0.9 \times 10^{-6}$, 2.0×10^{-6} , 2.15×10^{-6} и 2.5×10^{-6} г-экв/(с В), $k_2 = 1.0 \times 10^{-8}$, 1.09×10^{-8} , 2.33×10^{-8} и 4.5×10^{-8} г-экв/(с В²) для 1, 2, 3 или 4 моль/л растворов NaOH.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования показали, что включение карбоновых групп в поверхность никелевых нитей позволило синтезировать материалы с пришитыми к никелю слоями из активного углерода и производных ПВХ. Материалы устойчивы к механической деформации при их использовании как биполярных электродов и кислород- и водородпроизводящих матриц.

На нитях без карбоксильных групп после отслоения в этаноламе видны продольные поры и раковины. Поверхность материала, как видно из рис. 2, состоит из ячеек. В некоторых из них видны просветы. На первой стадии синтеза в обоих случаях гель заполняет все поры и раковины. При термообработке происходит прививка ПВХ к углероду, а в случае металла с карбонатными группами — сшивание металла с гелем. Процесс превращения ПВХ в сетки сопровождается выдавливанием бензилового спирта из слоя [13]. В случае сшивок бензиловый спирт может двигаться к поверхности по каналам, которые превращаются во внешние поры.

Стенки внешних пор полученных материалов сформированы из циклических аминов. От них в фазу полимера распространяются внутренние поры с такими же стенками, к которым добавляются поры со стенками из углеродных групп

Таблица 2. Скорость образования водорода в матрице

E, В	v, г-экв/с 10 ⁷			
	1 моль/л	2 моль/л	3 моль/л	4 моль/л
1.7	—	0.93	1.24	—
1.75	—	1.65	2.07	2.48
1.85	1.03	3.31	3.83	4.63
1.9	—	5.08	5.69	7.87
2	1.96	7.25	8.29	12.28
2.1	—	9.53	11.81	17.30
2.2	3.84	10.36	15.44	22.90
2.3	—	—	19.58	29.53
2.35	—	15.75	—	31.4
2.4	6.11	—	24.66	—
2.45	—	19.17	29.94	—
2.5	—	22.49	31.60	—
2.6	9.53	—	—	—
2.7	—	30.10	—	—
2.8	11.34	—	—	—
3	17.61	—	—	—
3.2	22.80	—	—	—
3.35	25.90	—	—	—

Таблица 3. Скорость образования кислорода в матрице

E, В	v, г-экв/с 10 ⁷			
	1 моль/л	2 моль/л	3 моль/л	4 моль/л
1.95	—	—	2.9	3.0
2.0	—	2.3	4.4	4.8
2.05	—	3.4	5.9	6.7
2.1	—	4.5	7.5	9.3
2.15	—	5.6	9.3	11.5
2.2	—	7.0	11.0	—
2.3	—	9.75	—	—
2.4	1.4	—	—	—
2.5	2.3	—	—	—
2.6	3.2	—	—	—
2.7	4.3	—	—	—
2.8	5.2	—	—	—
2.9	6.2	—	—	—
3.0	7.3	—	—	—
3.1	8.3	—	—	—
3.2	9.4	—	—	—
3.3	10.4	—	—	—

поверхностных слоев углерода и групп из атомов никеля. Поры в зоне прививки состыкованы с порами в частицах углерода. Циклы в полимерах и в переходных зонах связывают молекулы бензола и гексана в комплексы “хозяин-гость” [13]. Через них бензол и гексан эстафетно переходят в углерод. Примерно при одном и том же содержании углерода сорбционная емкость по бензолу или гексану зависит от природы заместителя. Это может

проявляться в том, что этаноловая группа может затруднять переход молекул в углерод, а глицинатная — способствовать этому переходу.

Объяснить поведение материала как сорбционного электрода и биполярного мостика можно следующим образом. Согласно [13], при поглощении NaOH из водных растворов в слое образуются многоядерные комплексы $[(\text{NaLOH}(\text{H}_2\text{O})_p)]_n \cdot [(\text{NaOH}(\text{H}_2\text{O})_q)]_m$, где L — циклическая лигандная группа из стенок пор. В стенках внешних пор Na^+ координирует OH^- из раствора. Слой с избыточными OH^- становится отрицательно заряженным, а материал в растворе NaOH — сорбционно-активным и электродом. С ростом концентрации NaOH, в слое возрастает плотность избыточных OH^- и, соответственно, величина ϕ . Зависимость ϕ от активности a_{NaOH} отвечает уравнению Нернста $\phi = \phi^0 - (0.059/n) \lg a_{\text{NaOH}}$, где $\phi^0 = -0.402 \text{ В}$, $n = 0.4$.

Очевидно, что в ячейке с биполярным электродом до включения тока потенциал на платиновых электродах одинаковый. При включении тока потенциал участка мостика в растворе с катодом становится более положительным, а в растворе с анодом — более отрицательным по сравнению с платиновым электродом. При $E = 3.5 \text{ В}$ в каждом сосуде начинается электролиз раствора NaOH: на платиновом аноде выделяется кислород, а на участке мостика, погруженного в анолит — водород и наоборот, а в слое начинается эстафетное движение OH^- из раствора с катодом к раствору с анодом. Согласно [13], электролиз растворов NaOH начинается при E около 0.8 В . Вероятно, начало процессов в биполярном электроде лимитируется движением OH^- в слое. В таком случае значения k_1 и k_2 характеризуют лимитирующую стадию. С увеличением концентрации NaOH возрастает скорость движения OH^- и, соответственно, скорость электролиза.

В матрице при поляризации мостика никель и частицы углерода в слое становятся электродом. На них в зоне пришивки и в зоне прививки происходит разложение аквакомплексов. Процессы начинаются при $E_{\text{п}}$, меньшем, чем $E_{\text{п}}$ начала процесса

в биполярном электроде. Разложение аквакомплексов инициирует движение OH^- в порах из растворов к никелю и к частицам углерода для регенерации разлагаемых комплексов. Значение $E_{\text{п}}$ образования водорода или кислорода уменьшаются, а константы скорости и ускорения всех процессов возрастают с увеличением концентрации NaOH.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bard S., Schönf F., Demleitner M., Altstäd V. // Polymers. 2019. V. 11. P. 823.
2. Chen S. // Advanced Functional Materials. 2021. V. 31. № 24. P. 2101199.
3. Qiu Y., Yang H., Ma L. et al. // J. of Colloid and Interface Science. 2021. V. 581. P. 783.
4. Gurrath M., Kuretzky T., Boehm H.P., Okhlopkova L. // Carbon. 2013. V. 38(8). P. 1241.
5. Guiza M., Abdedayem A., Ghouma I., Ouederni A. // J. of Chemical Technology and Metallurgy. 2017. V.52. P. 836.
6. Ruan C. et al. // Progress in Organic Coatings. 2020. V. 139. P. 105455.
7. Адамчук Ю.О., Богуславский Л.З., Синчук А.В. // Электронная обработка материалов. 2017. Т 53(6). С. 1.
8. Фетисов Г.П. Материаловедение и технология металлов. М.: Высш. школа, 2000. С. 638.
9. Крестов Г.А., Фридман А.Я., Мясоедова В.В. Неводные растворы в технике и технологии. / М.: Наука, 1991. С. 232.
10. Shabanov M.P., Tsivadze A.Yu., Fridman A.Ya., et al. // Chemical Science Review and Letters. 2018. 1. 27. P. 824.
11. Shabanov M.P., Tsivadze A.Yu., Fridman A.Ya., et al. // Carbon — Science and Technology. 2018. V. 10. № 3. P. 1.
12. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. / Пер с англ. М.: Мир, 1991. С. 536.
13. Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Волощук А.М., и др. // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 1. С. 46.