

УДК 621.35

А.А. Терещенко, Л.В. Ляшок, Ю.В. Мирошниченко, Е.В. Семкина, Л.И. Скатков, В.П. Гомозов

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

Обоснованы составы растворов для получения проводящих матриц из оксида ниобия и полианилина. Установлено, что при анодном окислении ниобия в сернокислом электролите с добавлением NaF происходит формирование оксида кристаллической проводящей структуры. Определено влияние электрохимического синтеза на морфологию и структуру матриц. Установлены оптимальные технологические параметры для направленного получения композиционных электродов, применяемых как индикаторные для детектирования водорода в сенсорах амперометрического типа.

Введение

В настоящее время интенсивно развиваются исследования по разработке методов получения композиционных систем, позволяющих совместить свойства матрицы, предающей необходимые эксплуатационные качества и иммобилизованного компонента, обеспечивающего функциональные характеристики композиционного материала [1].

По области применения нанокompозиты можно разделить на конструкционные и функциональные. Для композитов первой группы введение наполнителя позволяет решать проблемы упрочнения, коррозионных свойств др.

Роль наполнителя в композитах функционального назначения гораздо важнее, поскольку электрические, магнитные, оптические и другие свойства материала, как правило, существенным образом зависят от соответствующих характеристик наночастиц.

Возможности создания функциональных композитов основаны на использовании матриц из проводящих полимеров (полианилин) и неорганических оксидов полупроводниковых и проводящих модификаций (Al_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5), а также наполнителей различной природы [2].

Большое значение имеет взаимодействие между наполнителем и матрицей на молекулярном уровне, которое может приводить к синергизму полезных свойств органического и неорганического компонентов материала. Поэтому создание наноструктурированных матриц, обеспечивающих высокоразвитую поверхность композитного материала, является актуальной задачей.

Экспериментальная часть

Полианилин (ПАН) синтезировали электрохимическим методом при циклировании потенциала электрода от 0,0 до 1,0 В (н. э. с.) в растворе 0,1М

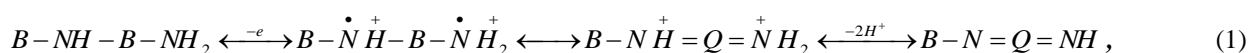
$C_6H_5NH_2 + 1M H_2SO_4$. Поляризационные измерения выполняли потенциостатом ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8. Исследования проводили в стеклянной герметичной трехэлектродной ячейке.

Электрохимический синтез анодных оксидных пленок (АОП) проводили с помощью источника постоянного тока серии Б5-50 в режиме стабилизации напряжения. Морфологию поверхности и толщину оксидных покрытий анализировали по данным сканирующих электронных микроскопов JSM-7001F и JSM-6390LV. Импедансные измерения выполняли автоматическим мостом переменного тока P5083 в диапазоне частот 0,021 – 100 кГц. Обработку результатов измерения импеданса проводили с помощью программы EIS Spectrum Analyser.

Анализ полученных результатов

Полимерная цепь электропроводящего ПАН состоит из чередующихся бензольных колец и азотсодержащих групп. Установлено, что серная кислота обеспечивает синтез пленки с глобулярной пористой структурой, а при использовании хлорной кислоты формируются пленки без крупных пор.

ПАН в зависимости от потенциала допинирования или конечного потенциала циклирования существует в трех формах: лейкоэмеральдина, эмеральдина и пернигранилина. Форма окисления влияет на электропроводность полимерной матрицы. Методом импедансной спектроскопии установлено, что в промежуточном состоянии окисления (эмеральдин) проводимость ПАН увеличивается до уровня металлического проводника. Это связано с тем, что электрохимически активным фрагментом в проводящем полианилине является двойная связь (1), отщепление электрона от которой приводит к формированию катион-радикала (полярона):



Експериментально доказано, що при анодному окисленні ніобія в розчині $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ з додаванням фторид-іона можливо формування оксидного шару кристаллическої провідної структури. На швидкість анодного окислення ніобія суттєво впливає хімічна активність електроліта, тому згідно з результатами досліджень цілесообразно додавання в сернокислий електро-

літ NaF.

Аналіз результатів СЕМ показав, що при синтезі поліаніліна формується плівка глобулярної структури (рис. 1, а), а морфологія оксидних покриттів представляє собою сукупність неправильних багатогранників конічної форми (рис. 1, б, в), які складаються з кристалів.

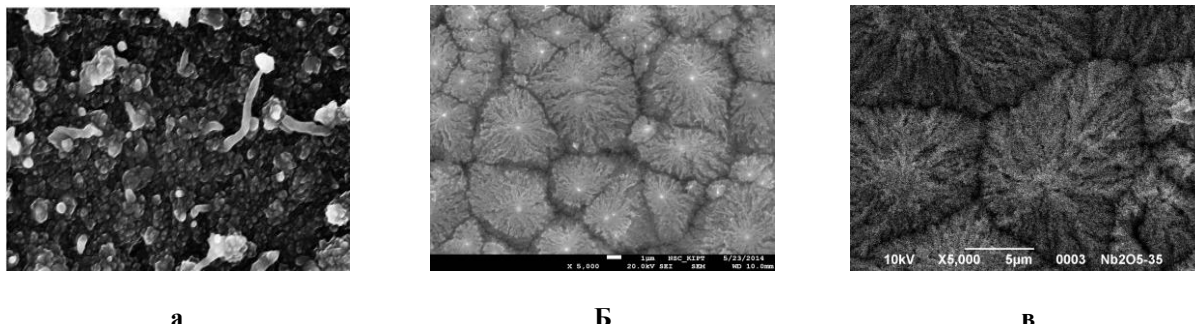


Рис. 1. СЕМ поверхні: а) протонированной эмеральдиновой формы; б) оксидных покрытий, синтезированных на ниобии при 60 В в растворе $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{M NaF}$ на протяжении 2 ч.; в) АОП на ниобии в растворе $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{M NaF}$ на протяжении 5 ч.

Среди различных методов иммобилизации композиционных компонентов в проводящие подложки наиболее целесообразным является электрохимический метод осаждения из растворов $2 \cdot 10^{-3}\text{M PdCl}_2 + 0,1\text{M C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 1\text{M H}_2\text{SO}_4$ для ПАН и PdCl_2 для оксидных покрытий. Такой способ получения электродов предусматривает формирование матрицы с включением наночастиц палладия [3]. Варьируя пористостью матриц и количеством осажденного Pd, можно изменять размер палладиевых частиц. Разработанные композиционные электроды можно применять как индикаторные для детектирования водорода в сенсорах амперометрического типа.

Заключение

Предложенные методы синтеза композиционных электродов позволяют управлять пористостью, количеством активных частиц палладия, что явля-

ется необходимым для эффективной работы электродов в сенсорной системе.

Список литературы:

1. Бабкова Т.А. Электрокаталитические свойства металл-полимерных композитов на основе поли-3,4-этилендиокситиофена с включением частиц золота и палладия: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: спец. 02.00.05 «Электрохимия» / Т.А. Бабкова. – Санкт-Петербург, 2013. – 22 с.
2. Mingliang Wang A unified thermodynamic theory for the formation of anodized metal oxide structures / Mingliang Wang, Yinong Liu, Hong Yang // *Electrochimica Acta*. – 2012. – № 62. – P. 424 – 432.
3. Компан М.Е. Электропроводящий полианILINE – молекулярный магнетик с возможностью химического управления магнитными свойствами / М.Е. Компан, И.Ю. Сапурина, В. Бабаян // *Физика твердого тела*. – 2012. – Т. 52, № 12. – С. 2275 – 2281

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED TEMPLATES FOR COMPOSITE MATERIALS

A.A. Tereshchenko, L.V. Lyashok, Y.V. Miroshnichenko, E.V. Semkina, L.I. Skatkov, V.P. Gomozyov

Substantiated solution compositions for conductive matrix of niobium oxide and polyaniline. The results of studies of regularities and features of electrochemical synthesis on niobium oxide matrix will determine that the anodic oxidation of niobium in sulfuric acid electrolyte with the addition of NaF is the formation of a conductive oxide crystalline structure. The effect of the electrochemical synthesis of the morphology and structure of the matrix. The optimal process parameters for the production of composite directional electrodes used as an indicator to detect hydrogen in amperometric sensors type.

Key words: the composite material, the surface morphology, polyaniline, niobium oxide, amperometric type sensor.