

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА, ДИОКСИДА МАРГАНЦА И ХИТОЗАНА

© 2013 Л. А. Земскова¹, А. В. Войт¹, Н. Н. Баринов², Т. А. Кайдалова¹

¹Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
пр. 100-летия Владивостока 159, 690022 Владивосток, Россия

²Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
пр. 100-летия Владивостока, 159, 690022 Владивосток, Россия

Поступила в редакцию 17.10.2012 г.

Аннотация. Композиты, содержащие диоксид марганца, хитозан и частицы диоксида марганца в пленке хитозана на поверхности углеродного волокна, были получены методом катодного осаждения хитозана с одновременным электросинтезом неорганических частиц с использованием углеродного волокна в качестве электрода. Полученные композиты охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии и циклической вольтамперометрии. Выполнен энергодисперсионный анализ поверхности композитов. Обсуждаются механизмы формирования пленки на поверхности углеродного волокна и электрохимические свойства композитов.

Ключевые слова: углеродное волокно, хитозан, диоксид марганца, органоминеральные композиты.

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы, в которых активная составляющая (металл, оксид металла, полимер) нанесена в виде тонкого слоя на поверхность какого-либо носителя, имеют определенные преимущества по сравнению с объемными образцами при использовании этих материалов в качестве электродных, каталитических или сорбционных. Тонкие наноструктурированные пленки на поверхности различных подложек, в том числе углеродных, могут быть получены хорошо известными методами. Для получения пленок (покрытий) применяются методы химического осаждения из паровой фазы — CVD-осаждение, методы пропитки и погружения в золь, послойного нанесения и др. [1].

Оксиды марганца с различным валентным состоянием и кристаллическими структурами, включающими шпинель, слоистые структуры и одномерные туннели, интенсивно изучаются в качестве молекулярных сит, электродных и сорбционных материалов, сенсоров. Для осаждения оксидов, в том числе оксидов марганца в виде слоев на проводящие подложки, эффективно использование

электрохимических методов. Электроосаждение реализуется с использованием методик как анодного, так и катодного осаждения в потенциостатическом или гальваностатическом режимах [2]. Последние исследования демонстрируют возможность совместного осаждения неорганических материалов и катионных полиэлектролитов для получения новых органоминеральных композитов [3—6], в том числе со слабым полиэлектролитом хитозаном (СНТ) [6—8]. Электросинтез наночастиц в присутствии полиэлектролитов способствует уменьшению размера образующихся частиц и осуществляется при обычных условиях [7, 8]. Кроме того, использование полиэлектролита, выступающего в таких композитах в качестве связующего, позволяет получать тонкие пленки, препятствуя их растрескиванию [7]. Электроосаждение неорганических частиц в присутствии полиэлектролитов может быть выполнено, в том числе на углеродный волоконистый материал, используемый в качестве катода. Так, на углеродном волокне (УВ) были получены пленки, содержащие оксид циркония в присутствии полиэтиленimina (PEI) или полиаллиламина гидрохлорида (РАН) [5], полидиаллилди-

метиламмоний хлорида (PDDA) [6] и гидроксид никеля в присутствии PDDA и PEI [9]. Показано также, что оксиды марганца, в свою очередь, соосаждаются с хитозаном на металлических электродах в условиях катодной поляризации [7, 10].

Целью работы является получение в условиях катодного осаждения в растворах электролитов, в том числе в присутствии хитозана, новых материалов на основе оксидов марганца в составе композитов с углеродным волокном и исследование их электрохимических характеристик методом циклической вольтамперометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного УВ использовали волокно в виде жгута — Актилен (марки Б), для которого удельная поверхность, определенная по адсорбции азота методом БЭТ, объем пор и средний радиус пор равны $700 \text{ м}^2/\text{г}$, $0.4 \text{ см}^3/\text{г}$ и 0.4 нм соответственно (ЛенНИИ «Химволокно»). Предварительно волокно промывали дистиллированной водой в ванне под воздействием ультразвука. Для получения композиционных материалов использовали высокомолекулярный хитозан производства ЗАО «Восток-Бор», ТУ 9289-092-00472124-99.

Электроосаждение выполняли в стандартной электрохимической ячейке с разделенным анодным и катодным пространством в потенциостатическом режиме с использованием углеродного волокна в качестве рабочего электрода, графитового стержня — вспомогательного электрода. Все измерения проводили относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Осаждение хитозана на углеродное волокно с получением хитозан-углеродного материала (ХУМ) осуществляли по методике, разработанной в [11], из раствора, содержащего 0.065 % хитозана в фоновом электролите $\sim 0.1 \text{ М NaCl}$, с выдержкой при достигнутом катодном потенциале $E = -900 \text{ мВ}$ в течение 4.5 ч. Соотношение УВ/объем раствора около 200. Образец обозначен как ХУМ(-900).

Электроосаждение пленки диоксида марганца на поверхность УВ было выполнено в потенциостатическом режиме с выдержкой 2.5 ч при достигнутом потенциале $E = -700 \text{ мВ}$ в водном растворе MnCl_2 ($C_{\text{исх}} = 280 \text{ мг/л}$), содержащем хлорид аммония с концентрацией $\sim 0.05 \text{ М}$, при продувке раствора воздухом для окисления осаждаемого гидроксида марганца по методике, аналогичной представленной в работе [12]. Образец — УВ/Мп.

Композит $\text{MnO}_2/\text{СНТ}/\text{УВ}$ был получен путем совместного электроосаждения гибридной пленки

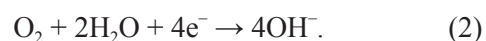
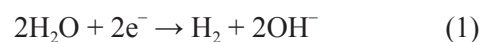
диоксида марганца и хитозана на поверхность УВ, выступающего в качестве катода из раствора, содержащего MnCl_2 ($C_{\text{исх}} = 170 \text{ мг/л}$), и хитозан (0.03 %) в электролите NH_4Cl с концентрацией $\sim 0.05 \text{ М}$ при потенциале $E = -700 \text{ мВ}$. Окисление осаждаемого гидроксида марганца также осуществляли кислородом воздуха.

Полученные композиционные материалы были изучены с использованием комплекса методов: сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) высокого разрешения (EVO 50XVP), энергодисперсионного анализа (INCA 350) для определения химического состава поверхности, метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) (потенциостат П 5848).

Циклические вольтамперограммы (I, E -кривые) полученных материалов в качестве электродов снимались как в области заряжения двойного электрического слоя в интервале $\pm 50 \text{ мВ}$ от потенциала погружения электрода со скоростью развертки потенциала в интервале от 0.04 до 2.0 мВ/с, так и в широком диапазоне потенциалов в 0.1 М растворе Na_2SO_4 . Его выбор связан с тем, что из ряда нейтральных электролитов, используемых для исследования емкостного поведения различных оксидов марганца, в растворе Na_2SO_4 наблюдается максимальная удельная емкость [13]. По кривым, снятым в диапазоне $E_{\text{погр}} \pm 50 \text{ мВ}$, были вычислены удельные емкости по уравнению $C = I/(v \cdot m)$, где I — ток, v — скорость развертки потенциала, m — масса активного материала [13, 14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе пленки оксида марганца, хитозана, а также сосаженных оксида марганца с хитозаном на поверхности углеродного волокна были получены в условиях катодной поляризации УВ и выдержки при заданном достигнутом потенциале определенное время. При катодном электросинтезе ионы металлов или их комплексы гидролизуются электрогенерируемым основанием с образованием коллоидных частиц в приэлектродном слое с последующим осаждением на катод. Катодными реакциями, которые генерируют OH^- , являются [8]:



Катионный полиэлектролит хитозан, обладающий рН-зависимой растворимостью, растворим в кислой среде:



При pH 6.5 первичные аминогруппы хитозана депротонируются, растворимый хитозан флокулирует при этом значении pH и осаждается в нерастворимой форме:



В результате этого появляется возможность осадить хитозан в нерастворимой форме (основания) на поверхность УВ при катодном потенциале -900 мВ с образованием композиционного материал ХУМ(-900) [11]. Кроме того, электросинтез неорганических частиц (оксидов и гидроксидов металлов) и катодное осаждение хитозана можно совместить с образованием гибридных пленок [6–8].

Поскольку хитозан обладает комплексообразующими свойствами, возможно формирование комплексов полимер – металл, которые также могут участвовать в образовании новых композитов [6]. Возможно, что в результате формирования таких комплексных ионов некоторые органо-неорганические композиты, основанные на хитозане, не могут рассматриваться как простая смесь хитозана и неорганических частиц оксидов и гидроксидов металлов [8].

К особенностям метода электроосаждения относится то, что продукты электросинтеза зачастую являются плохо окристаллизованными или содержат аморфные примеси [2], что, в частности, характерно для оксидов марганца в составе рассматриваемых композитов. Переосаждение хитозана также сопровождается аморфизацией полимера

[15]. Это затрудняет характеристику полученных композитов методом РФА.

На рис. 1 приведены изображения поверхности композитов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, и представлены энергодисперсионные спектры выделенных участков поверхности. Осаждение хитозана на поверхность УВ при катодной поляризации волокна происходит в виде нерастворимой пленки (рис. 1 а), толщина которой в общем случае зависит от времени осаждения, потенциала электрода и концентрации хитозана в растворе. Толщина пленки, осажденной в области катодных потенциалов, может составлять от десятков нанометров до нескольких микрон [6]. Присутствие марганца в приведенных спектрах подтверждает возможность получения композитов как с осаждением MnO_2 , так и в составе хитозан – MnO_2 на поверхности УВ.

Характерно, что осаждение частиц диоксида марганца и гибридной пленки происходит на внешней поверхности волокна (рис. 1 б, в).

Анализ поверхности модифицированных углеродных волокнистых материалов (а именно, тонких покрытий в виде слоев или частиц модификаторов, внесенных в матрицу гетероатомов) требует использования различных физико-химических методов анализа. Наиболее эффективными являются атомно-силовая и электронная сканирующая микроскопия, рентгеновские методы, ИК- и КР-спектроскопия. Вместе с тем, при анализе полученных композитов использование этих методов

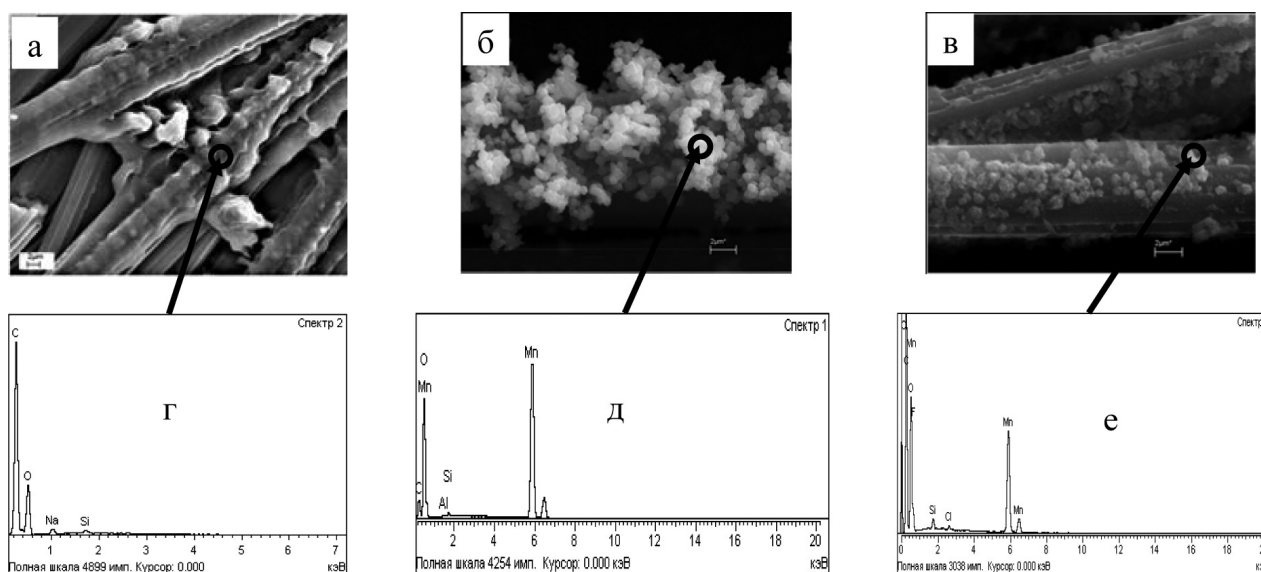


Рис. 1. Микрофотографии поверхности композитов, полученные методом СЭМ и энергодисперсионные спектры выделенных участков поверхности: а, с — ХУМ(-900); б, д — УВ/Мn; в, е — $\text{MnO}_2/\text{CHIT}/\text{УВ}$

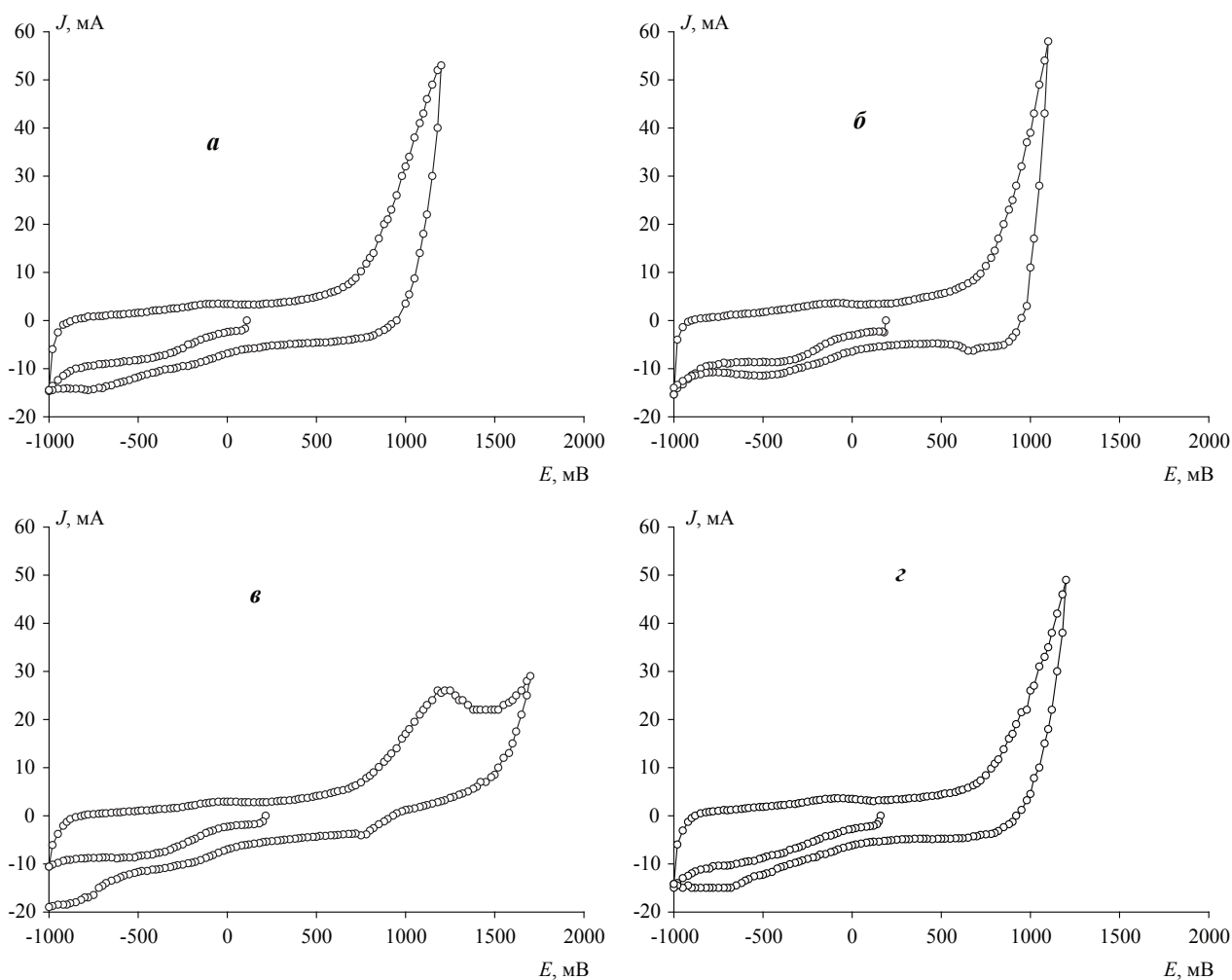


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы, полученные в 0.1 M Na₂SO₄ при скорости развертки потенциала 1 мВ/с для: *а* — ХУМ(-900); *б* — УВ/Мn; *в* — MnO₂/СНІТ/УВ; *г* — исходного волокна

является достаточно трудоемким, а иногда и малоэффективным. Для их характеристики могут быть использованы электрохимические методы. Методы циклической вольтамперометрии (ЦВА) широко применяются для исследования поверхности углеродных материалов (в т. ч. УВ), модифицированных химическим или электрохимическим окислением, сорбционно/десорбционным взаимодействием ионов металлов с поверхностью углеродного материала, распознавания их каталитических свойств [17].

Циклическая вольтамперометрия может быть успешно использована для того, чтобы охарактеризовать тонкие пленки на поверхности при исследовании полученных композитных материалов в качестве электродов [7].

На рис. 2 приведены циклические вольтамперограммы композитов на основе УВ, оксидов

марганца и хитозана, полученных катодным осаждением, снятые в растворе Na₂SO₄ в широкой области потенциалов со скоростью сканирования потенциала 1 мВ/с.

Нанесение хитозана в нерастворимой форме на УВ практически не сказывается на электрохимическом поведении модифицированного электрода: незначительно изменяется потенциал погружения от +160 до +100 мВ (рис. 2 *а*, *г*). При нанесении диоксида марганца несколько сужается окно потенциалов (разница между потенциалом выделения водорода и кислорода) по сравнению с исходным волокном, потенциал выделения кислорода смещается примерно на 100 мВ в катодную область, потенциал погружения композита совпадает с $E_{\text{погр}}$ для исходного волокна (рис. 2 *б*).

В то же время совместное осаждение оксида марганца и хитозана приводит к получению ком-

позита с характеристиками, значительно отличающимися от исходного волокна. Существенно расширяется окно потенциалов в анодную область до +1.7 В, $E_{\text{погр}}$ изменяется до +215 мВ. Кроме того, наблюдаются небольшие пики восстановления в диапазонах +700...+800 мВ и -700...-800 мВ. Образец характеризуется электрохимической активностью (рис. 2 в).

Действительно, полученный композит не может рассматриваться как простая смесь хитозана и неорганических частиц оксидов и гидроксидов марганца. Можно предположить, что такое поведение обусловлено образованием комплексов ионов марганца с хитозаном, в которых марганец выступает в качестве сшивающего агента для хитозана, что, в свою очередь, препятствует свободному доступу ионов электролита к поверхности волокна и сопровождается изменением электрохимических свойств. Подобным электрохимическим поведением в анодной области потенциалов с присутствием идентичного пика при 1200 мВ характеризуется композитный материал, в котором хитозан осажден на поверхность в присутствии сульфат-ионов, участвующих в сшивке молекул хитозана [18].

Оценить эффективность заряжения электродов из полученных композиционных материалов и, соответственно, их пористую структуру можно на основании зависимости емкости электродов от скорости сканирования потенциала, приведенной на рис. 3. Композиты ХУМ(-900) и УВ/Mn (рис. 3, кривые 1, 2) имеют примерно одинаковые удельные емкости в использованном электролите, значения которых почти не изменяются с увеличением скорости развертки потенциала. Слабое уменьшение емкости с увеличением скорости сканирования

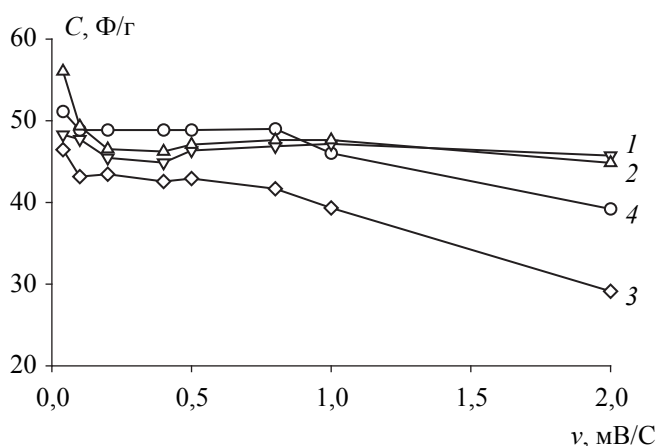


Рис. 3. Зависимость емкости от скорости сканирования потенциала: 1 — ХУМ(-900); 2 — УВ/Mn; 3 — $\text{MnO}_2/\text{СНІТ}/\text{УВ}$; 4 — исходное волокно

обычно указывает на то, что композиты обладают структурой, позволяющей осуществляться быстрой диффузии ионов [16]. В то же время в композите $\text{MnO}_2/\text{СНІТ}/\text{УВ}$, так же как и в исходном волокне (рис. 3, кривые 3, 4), наблюдается падение удельной емкости, свидетельствующее о затруднении движения ионов к поверхности волокна.

Таким образом, методом катодного соосаждения диоксида марганца и хитозана на УВ был получен новый органоминеральный композит $\text{MnO}_2/\text{СНІТ}/\text{УВ}$. По данным СЭМ рост частиц оксида происходит в пленке биополимера, что позволяет изолировать частицы друг от друга. Вместе с тем композит, как показывают данные ЦВА, имеет электрохимические характеристики, которые не могут быть получены простым сложением свойств отдельных компонентов.

ВЫВОДЫ

Получение композитов на основе углеродного волокна при катодном осаждении компонентов диоксида марганца, хитозана и их совместном соосаждении сопровождается изменением пористой структуры исходного волокна. Метод циклической вольтамперометрии может быть использован для оценки состояния поверхности композиционных электродов на основе УВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суздальев И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
2. Therese G. H. A., Kamath P. V. // Chem. Mater. 2000. V. 12. № 5. P. 1195—1204.
3. Zhitomirsky I. // Adv. Colloid Interface Sci. 2002. V. 97. P. 279—317.
4. Nakayama M., Tagashira H. // Langmuir. 2006. V. 22. № 8. P. 3864—3869.
5. Pang X., Zhitomirsky I. // Langmuir. 2004. V. 20. № 7. P. 2921—2927.
6. Zhitomirsky I. // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. № 24. P. 8186—8195.
7. Nagarajan N., Cheong M., Zhitomirsky I. // Mater. Chemistry and Physics. 2007. V. 103. P. 47—53.
8. Zhitomirsky I., Hashambhoy A. // J. Mater. Processing Technol. 2007. V. 191. № 1—3. P. 68—71.
9. Zhitomirsky I. // J. Appl. Electrochem. 2004. V. 34. P. 235—240.
10. Chen X., Zang X., Yang W., Evans D. G. // Mater. Sci. Engineering C. 2009. V. 29. P. 284—287.
11. Земскова Л. А., Шевелева И. В., Сергиенко В. И. Пат. РФ 2281160 (2006) // БИ № 22.
12. Земскова Л. А., Глуценко В. Ю., Авраменко В. А. Пат. РФ 2218209 (2003) // БИ № 34.

13. *Ragupathy P., Park D. H., Campet G., et al.* // J. Phys. Chem. C 2009. V. 113. P. 6303—6309.

14. *Devaraj S., Munichandraiah N.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 4406—4417.

15. *Piron E., Accominotti M., Domard A.* // Langmuir. 1997. V. 13. № 6. P. 1653—1658.

16. *Dong X., Shen W., Gu J., et al.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 6015—6019.

17. *Biniak S., Świątkowski A., Pakula M.* // Chemistry and physics of carbon. A series of advances / Ed. L.R. Radovic. N.Y.; Basel: Marcell Dekker, Inc, 2001. V. 27. Ch. 3. P. 125—225.

18. *Земскова Л. А., Войт А. В., Баринов Н. Н. и др.* // Материалы VI Всерос. конф. «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах — ФАГРАН 2012», 15—19 окт., Воронеж. С. 411—413.

Земскова Лариса Алексеевна — д.х.н., с.н.с., Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН); тел.: (423) 2215298, e-mail: zemskova@ich.dvo.ru

Войт Алексей Владимирович — н.с., Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН); тел.: (423)2215298, e-mail: avoit@ich.dvo.ru

Баринов Николай Николаевич — к. геол.-минерал. н., с.н.с., Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения РАН (ДВГИ); тел.: (423) 2318276, e-mail: office@fegi.ru

Кайдалова Таисия Александровна — к.х.н., с.н.с., Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН); тел.: (423) 2215246, e-mail: kaidalova@ich.dvo.ru

Zemskova Larisa A. — grand PhD (Chem.), senior researcher, Institute of Chemistry Far East Branch of RAS; tel.: (423) 2215298, e-mail: zemskova@ich.dvo.ru

Voit Alesei V. — researcher, Institute of Chemistry Far East Branch of RAS; tel.: (423) 2215298, e-mail: avoit@ich.dvo.ru

Barinov Nikolai N. — PhD (Geology), senior researcher, Far East Geological Institute Far East Branch of RAS; tel.: (423) 2318276, e-mail: office@fegi.ru

Kaidalova Taisia A. — PhD (Chem.), senior researcher, Institute of Chemistry Far East Branch of RAS; tel.: (423) 2215246, e-mail: kaidalova@ich.dvo.ru