

УДК 544.77

КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ И ХИТОЗАНОМ

Л.А. Земскова *, Ю.М. Николенко, А.В. Войт, Т.А. Кайдалова, В.И. Сергиенко

*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
просп. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022, Россия*

Композиционные материалы на основе углеродного волокна, содержащие на поверхности оксиды, гидроксиды и частицы металла в пленке хитозана, получены методом катодного осаждения с использованием волокна в качестве электрода. Получение композитов осуществляли в двух вариантах: одновременное осаждение хитозана и металлосодержащих частиц, а также электроосаждение металлосодержащих частиц на предварительно модифицированный хитозаном углеволокнистый электрод. Полученные композиты исследованы методами рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что в составе композитов оксид металла/хитозан/углеродное волокно никель присутствует в виде металла и аморфного гидроксиды, а медь – в виде металла и оксидов. Кроме того, возможно образование комплекса $Cu(II)$ с хитозаном на поверхности углеродного волокна.

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды переходных металлов в наноразмерном состоянии имеют большой практический интерес. Наночастицы металлов и их оксидов проявляют уникальные свойства, отличные от свойств массивных объектов. При уменьшении размера частиц изменяются тепловые, магнитные, адсорбционные, электрохимические и каталитические характеристики таких материалов, что связано с влиянием размерного фактора [1]. Из указанных оксидов следует особо выделить оксиды никеля и меди. Частицы наноразмерного оксида никеля представляют интерес как материалы для электродов в источниках тока, анодах топливных элементов и как магнитные материалы [2–4]. На основе меди и ее оксидов получают катализаторы, которые применяются во многих химических процессах [5–8]. Широкое использование медьсодержащих катализаторов определяется их высокой активностью, благодаря легкости электронных переходов между состояниями меди в различных степенях окисления [8].

Одним из эффективных подходов в создании новых материалов является нанесение оксидов металлов на поверхность различных носителей, что позволяет создать большое число потенциальных центров каталитических, сорбционных и электрохимических реакций [1]. Для получения наноразмерных частиц оксидов применяют различные методы: темплатный синтез, соосаждение, термодеструкцию, пиролиз,

CVD-синтез и др. [9]. Электрохимический синтез оксидов металлов позволяет контролировать состав, скорость роста пленки или покрытия путем изменения температуры, концентрации, состава раствора электролита, потенциала и времени осаждения [10]. Показана возможность контроля структуры и морфологии осадка гидроксида никеля на поверхности электрода введением в состав электролита поверхностно-активных веществ (ПАВ) в качестве структурно-направляющих агентов [11]. В зависимости от режима осаждения, состава электролита, прекурсоров можно добиться осаждения частиц оксида меди(I) различной морфологии [5, 12, 13].

Формирование пленок на поверхности проводящей подложки может быть выполнено как в потенциостатическом, так и в гальваностатическом режимах [10]. Кроме того, керамические пленки на поверхности электрода могут быть получены в электрофоретическом режиме, когда формирование покрытия идет из суспензии, содержащей наночастицы оксида, либо электролитическим осаждением из раствора, содержащего ионы электролита, с образованием наночастиц оксида [14]. Особый интерес представляет формирование композитных материалов методом электросинтеза на катоде в присутствии полиэлектролитов. Возможность осуществления такого способа получения композитов гидроксид Ni /полиэлектролит (полидиаллилдиметиламмоний хлорид и полиэтиленимин) продемонстрирована при осаждении пленок на поверхность

* контактный автор zemsanova@ich.dvo.ru

платины, графита или углеродного войлока [15]. Наряду с этими полиэлектролитами для формирования органо-неорганических композитов используют природный биополимер хитозан [16]. Электроосаждением были получены сложные керамические пленки, содержащие оксиды металлов (Ni, Zr, Y) и хитозан в качестве связующего [17]. Хитозан рассматривают также как подходящую матрицу для получения нанокompозитов Cu_2O /хитозан, в которых осаждение частиц Cu_2O осуществляется электрохимически, растворением медного анода и осаждением оксида меди на хитозан, выступающий в роли носителя [6].

Целью работы являлось исследование композитов на основе углеродного волокна (УВ), полученных методами электрохимического осаждения и имеющих в своем составе металлсодержащие частицы, осажденные в присутствии полиэлектролита хитозана при использовании УВ в качестве электрода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Одновременное осаждение гидроксида металла (Ni, Cu) и хитозана проводили электрохимическим методом при использовании УВ в качестве катода. Получение органо-минеральных композитов осуществляли в потенциостатическом режиме в термостатированной ячейке с разделенным пространством. Рабочий электрод погружали в раствор электролита, содержащий соль металла и хитозан.

Другой способ синтеза состоял в осаждении гидроксида металла на предварительно модифицированный хитозаном углеродный волокнистый электрод ХУМ-900, полученный путем катодного электроосаждения хитозана на поверхность УВ по методике, описанной в [18]. Осаждение проводили из водных растворов хлоридов металлов на фоне 0,1н. NaCl при поляризации электродов до заданного значения потенциала относительно электрода сравнения Ag/AgCl при комнатной температуре.

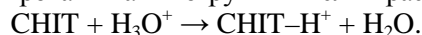
Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия) с использованием CuK_α -излучения в режиме шагового сканирования. Интервал измерения 2θ от 2 до 90° с шагом сканирования $0,05^\circ$ и временем экспозиции в точке 5 с. Расчет значений межплоскостных расстояний осуществляли автоматически по программе EVA, входящей в комплект математического обеспечения прибора.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) исходного УВ, хитозана и синтезиро-

ванных композитов были получены на электронном спектрометре ЭС-2401 (ФГУП ЭЗАН, Черноголовка, Россия) с использованием немонхроматизированного AlK_α -излучения. Вакуум в энергоанализаторе спектрометра поддерживался на уровне $6 \cdot 10^{-8}$ Торр. Энергия связи ($E_{\text{св}}$) C1s исходного проводящего волокна отсчитывалась от уровня Ферми материала спектрометра. $E_{\text{св}}$ остовных электронов полученных композитов приводились к $E_{\text{св}}$ C1s исходного УВ (284,8 эВ). Спектры хитозана калибровались по линии $1s$ -электронов поверхностных насыщенных углеводородов (285,0 эВ). Точность определения $E_{\text{св}}$ остовных электронов находилась в пределах воспроизводимости результатов ($\pm 0,1$ эВ). Для обработки экспериментальных спектров использовалась программа XPSPEAK 4.1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимический метод получения композитов позволяет формировать однородные пленки как на субстратах сложной формы, так и на пористой проводящей подложке [14]. Кроме того, этим методом можно получить сложные органо-минеральные композиты, в которых неорганические частицы включены в полимерные матрицы. Хитозан, использованный нами для получения композитных пленок на углеродном волокне, является слабым катионным полиэлектролитом. Выбор хитозана обусловлен pH-зависимой растворимостью биополимера. Механизм формирования "пленки" полимера на поверхности УВ можно представить следующим образом. Водорастворимый и положительно заряженный хитозан (рис. 1) получается при протонировании аминогрупп в кислых растворах



При pH выше 6,5 первичные аминогруппы хитозана депротонируются (рис. 1). В результате уменьшения заряда с возрастанием pH растворенный хитозан флокулирует ($\text{pH} \approx 6$). Протонированный хитозан нейтрализуется катодно генерируемым OH^- с образованием нерастворимого осадка биополимера на поверхности катода

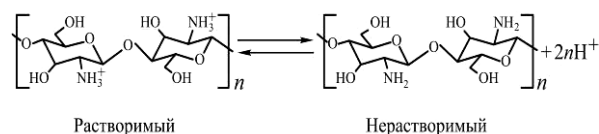
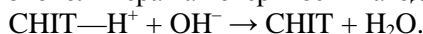


Рис. 1. Структуры растворимой и нерастворимой форм хитозана

Толщина хитозановых пленок может изменяться в зависимости от времени осаждения, потенциала электрода и концентрации хитозана в растворе [16]. Следует отметить, что хитозан в процессе формирования органоминеральных пленок на поверхности УВ выполнял две функции: ограничивал рост частиц оксидов и выступал в качестве связующего, улучшая адгезию пленки к поверхности волокна.

Табл. 1. Условия формирования и состав композитов оксид Ni, Cu/СНГТ/углеродное волокно

№	Состав композита, способ получения*	Установленный состав активного компонента**
композиты оксид никеля/СНГТ/УВ		
219	одновременное осаждение Ni(OH) ₂ и хитозана, 40 °С, 1 ч, 2,5 ч без нагрева, E = -900 мВ, Ni(OH) ₂ на поверхности высушен на воздухе, окончательно сушили 100 °С, 6 ч, металлич. Ni (РФА)	4,08 % Ni в УВ Ni(OH) ₂ на поверхности (РФЭС)
224	одновременное осаждение Ni и хитозана, 70 °С, 5 ч 20 мин, E = -700 мВ, высушен на воздухе, прогрет 100–120 °С, 4 ч	1,5 % Ni в УВ Ni(OH) ₂ на поверхности (РФЭС)
227	осаждение Ni на модифицированный электрод из ХУМ(-900), E = -700 мВ, высушен на воздухе, прогрет 100 °С 3 ч. C(Ni) _{исх} = 310 мкг/мл	3,36 % Ni в УВ основной карбонат Ni на поверхности (РФЭС)
композиты оксид меди/СНГТ/УВ		
264	одновременное осаждение хитозана и Cu (II) на УВ, 25 °С, 3 ч E = -940 мВ, высушен на воздухе	0,77 % Cu в УВ Cu ₂ O, комплекс СНГТ+Cu(II) (РФЭС)
258	одновременное осаждение хитозана и Cu (II) на УВ, 25 °С, 3 ч E = -700 мВ, высушен на воздухе	0,77 % Cu в УВ Cu ₂ O, комплекс СНГТ+Cu(II) (РФЭС)
263	осаждение Cu(II) на модиф. электрод ХУМ(-900), 25 °С, 3 ч E = -700 мВ, высушен на воздухе	1,11 % Cu в УВ Cu ₂ O, комплекс СНГТ+Cu(II) (РФЭС)

* C_{хит} – концентрация хитозана в электролите, C(M)_{исх} – концентрация Ni, Cu в растворе

** Содержание металла в композите рассчитано по его убыли в исходном растворе, определяемой атомно-абсорбционным методом

Металлсодержащие наночастицы в полимерной матрице были сформированы в результате электролитического процесса, в котором ионы металлов или комплексы гидролизуются катодно генерируемым основанием с осаждением на поверхность подложки гидроксидов, оксидов либо других нерастворимых фаз (в зависимости от присутствующих в составе электролита ионов). Состав композитов оксид Me/хитозан/УВ, где Me – Ni или Cu, условия их получения и основные результаты применения методов РФА и РФЭС приведены в табл. 1.

По данным РФА в композитах NiO/СНГТ/УВ осажденный на поверхность УВ гидроксид/оксид Ni является рентгеноаморфным. Как известно [10], электросинтез часто приводит к получению недостаточно упорядоченных или аморфных продуктов, что затрудняет их структурную идентификацию. Тем не менее в образце 219, полученном при совместном осаждении оксида Ni и хитозана, присутствует и металлический никель.

Табл. 2. Возможные химические реакции на катоде [13, 19]

Восстановление	Нормальный окислительно-восстановительный потенциал E, В
2H ₂ O + 2e = H ₂ + 2OH ⁻	-0,828
Cu ₂ O + H ₂ O + 2e = 2Cu + 2OH ⁻	-0,361
Cu(OH) ₂ + 2e = Cu + 2OH ⁻	-0,22
2Cu(OH) ₂ + 2e = Cu ₂ O + 2OH ⁻ + H ₂ O	-0,08
CuCl ₂ + 2e = Cu + 2Cl ⁻	0,190
CuCl ₃ ²⁻ + e = Cu + 3Cl ⁻	0,178

В случае медьсодержащих композитов для объяснения состава продуктов, образующихся при осаждении металлсодержащих частиц на поверхность УВ, необходимо рассмотреть совокупность реакций (табл. 2), которые могут протекать в системе. Помимо перечисленных реакций возможно протекание реакции рекомбинации между Cu⁰ и Cu²⁺, которая также может приводить к образованию Cu₂O в нейтральных средах [20].

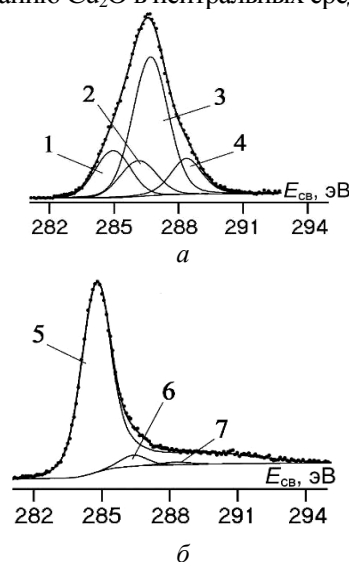


Рис. 2. РФЭ-спектры C1s-электронов: а – хитозана, б – углеродного волокна; 1 – поверхностные углеводороды, 2 – углерод хитозана, связанный с аминогруппой, 3 – с гидроксилом, 4 – с двумя атомами кислорода, 5 – углерод УВ, 6 – углерод УВ, образующий одинарную связь с кислородом, 7 – двойную связь с кислородом

Таким образом, в пленках, полученных электроосаждением на поверхность УВ, наряду с хитозаном присутствуют продукты электрохимических реакций, имеющие сложный состав. Их анализ методом РФА затруднен, поскольку плохо окристаллизованные продукты содержат аморфные компоненты.

На рис. 2 приведены рентгеновские фотоэлектронные спектры C1s хитозана и исходного волокна. Спектр хитозана аппроксимирован компонентами, отвечающими углероду различных функциональных групп, соответствующих идеализированной структуре полностью дезацетилированного хитозана (рис. 1). В спектре C1s УВ можно выделить линии углерода, образующего одинарную и двойную связи с кислородом. Сигнал C1s в спектрах композитов сформирован линиями углерода УВ и хитозана (рис. 3, 4).

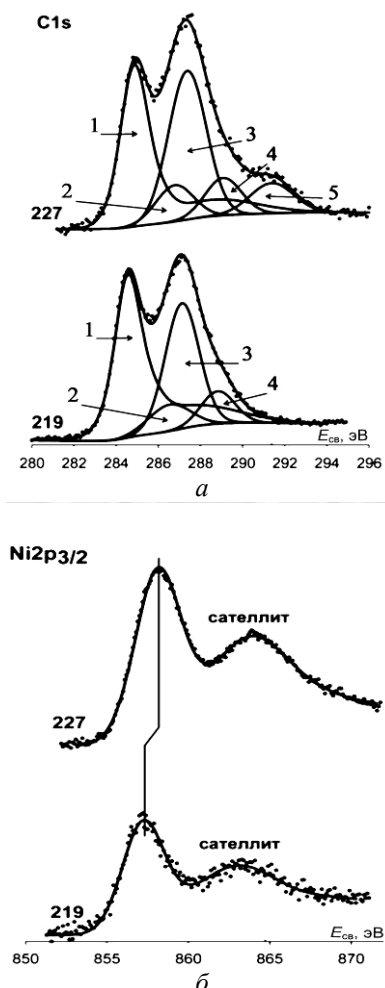


Рис. 3. РФЭ-спектры C1s (а) и Ni2p_{3/2} (б) электронов Ni-содержащих композитов, образцы 219 и 227; 1 – углерод УВ, 2 – углерод хитозана, связанный с аминогруппой, 3 – с гидроксильной, 4 – с двумя атомами кислорода, 5 – углерод группы CO₃²⁻

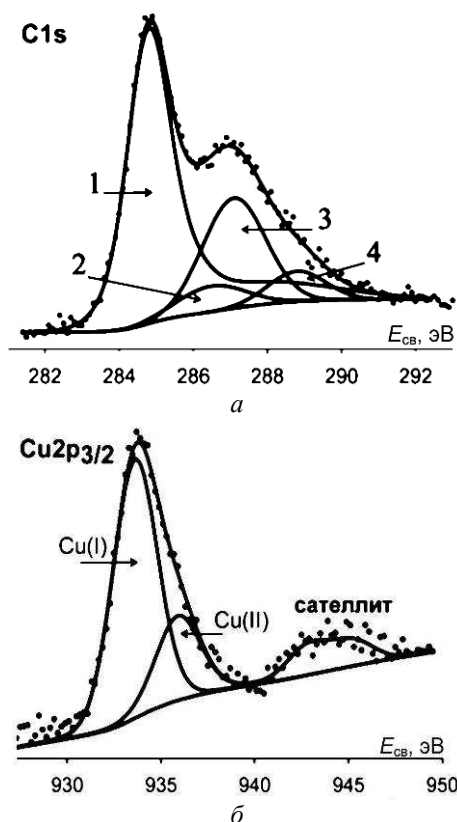


Рис. 4. РФЭ-спектры C1s (а) и Cu2p_{3/2} (б) электронов медьсодержащего композита, образец 263; 1 – углерод УВ, 2 – углерод хитозана, связанный с аминогруппой, 3 – с гидроксильной, 4 – с двумя атомами кислорода

Анализ спектров металла никельсодержащих композитов (рис. 3) показывает, что при всех использованных методиках электроосаждения никель на поверхности композитов находится в двухвалентном состоянии. В сглаженных спектрах Ni2p-электронов композитных материалов, сформированных при одновременном осаждении никеля и хитозана (образцы 219 и 224), интенсивность и положение максимума огибающей сателлитной структуры относительно 2p_{3/2}-компоненты спин-орбитального дублета ($\Delta E_{\text{сат}}$) свидетельствуют о том, что металл на поверхности образцов присутствует в форме гидроксида [21]. $E_{\text{св-Ni2p}_{3/2}}$ и $\Delta E_{\text{сат}}$ в этих композитах близки в пределах воспроизводимости результатов измерений, указывая на одинаковый характер связи Ni–O. В случае осаждения Ni на предварительно модифицированное хитозаном УВ (образец 227) линии спектра Ni2p уширены и смещены в сторону больших $E_{\text{св}}$. При этом в спектрах C1s-электронов, кроме сигналов от

углерода волокна и хитозана, наблюдается линия "сильно окисленного" углерода с $E_{св} = 291,4 \pm 0,1$ эВ (рис. 3). На основании этого можно предположить, что в состав полученного композита входит основной карбонат никеля.

Приведенные данные РФЭС соединений оксид меди/хитозан/УВ (рис. 4) свидетельствуют о том, что в образцах 258, 263 и 264 большая часть меди присутствует в виде Cu_2O . При этом интенсивная спутанная структура в спектрах $Cu 2p$ показывает, что в состав композитов входит также медь в степени окисления (+2). Величина $E_{св}$ $Cu 2p(II)$ в исследованных композитах существенно больше таковой в "объемных" образцах CuO , но согласуется с данными для комплексов меди с $H_2msalpn-1,3$ [22], тетраоктиламония бромидом и поливинилпирролидоном [23]. Это позволяет предположить, что двухвалентная медь образует комплексы с хитозаном как при соосаждении с ним на поверхность УВ, так и при электроосаждении на поверхность электрода из УВ, предварительно модифицированного хитозаном.

ВЫВОДЫ

Композиционные наноматериалы на основе углеродного волокна, модифицированного оксидами металлов и хитозаном, получены методом катодного электроосаждения в двух вариантах: соосаждением металлсодержащих частиц и хитозана на поверхность УВ, а также осаждением металлсодержащих частиц на предварительно полученный хитозан-углеродный материал.

Совокупностью различных методов установлен состав органоминеральных пленок на поверхности волокна. В никельсодержащих композитах, полученных путем соосаждения, большая часть металла осаждается в форме гидроксида; при осаждении на ХУМ-900 на поверхности присутствует основной карбонат никеля. В медьсодержащих композитах в состав органоминеральной пленки на поверхности УВ входит в основном оксид $Cu(I)$, а также $Cu(II)$ в комплексе с хитозаном.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. № 2194666 РФ, МПК⁷ C 01 B 13/34. Наноструктурные окиси и гидроокиси и способы их синтеза / Т.Д. Ксиао и др. – № 98115315/12; Заявл. 18.11.97; Опубл. 20.12.02, Бюл. № 35.
2. Chen J., Bradhurst D.H., Dou S.X., Liu H.K. Nickel hydroxide as an active material for the positive electrode in rechargeable alkaline batteries // J. Electrochem. Soc. – 1999. – V. 146, N 10. – P. 3606–3612.
3. Fu G.-R., Hu Z.-A., Xie L.-J. et al. Electrodeposition of nickel hydroxide films on nickel foil and its electrochemical performances for supercapacitor // Int. J. Electrochem. Sci. – 2009. – V. 4. – P. 1052–1062.
4. Ahmad T., Ramanujachary K.V., Lofland S.E., Ganguli A.K. Magnetic and electrochemical properties of nickel oxide nanoparticles obtained by the reverse-micellar route // Solid State Sci. – 2006. – V. 8. – P. 425–430.
5. Zhang X., Song J., Jiao J., Mei X. Preparation and photocatalytic activity of cuprous oxides // Solid State Sci. – 2010. – V. 12. – P. 1215–1219.
6. Chen J.-Y., Zhou P.-J., Li J.-L., Wang Y. Studies on the photocatalytic performance of cuprous oxide/chitosan nanocomposites activated by visible light // Carbohydr. Polym. – 2008. – V. 72. – P. 128–132.
7. Kuchеров A.V., Kramareva N.V., Finashina E.D. et al. Heterogenized redox catalysts on the basis of the chitosan matrix. 1. Copper complexes // J. Mol. Catal. A. – 2003. – V. 198. – P. 377–389.
8. Кальчук Н.С., Стрижак П.Е., Космамбетова Г.Р., Диденко О.З. Влияние способа приготовления нанодисперсных катализаторов CuO/MgO на их активность в окислении CO // Теорет. эксперим. химия. – 2008. – Т. 44, № 3. – С. 165–169.
9. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / под ред. Ю.Д. Третьякова. – Москва: Физматлит, 2010. – 456 с.
10. Therese G.H.A., Kamath P.V. Electrochemical synthesis of metal oxides and hydroxides // Chem. Mater. – 2000. – V. 12, N 5. – P. 1195–1204.
11. Tan Y., Srinivasan S., Choi K.-S. Electrochemical deposition of mesoporous nickel hydroxide films from dilute surfactant solutions // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – V. 127. – P. 3596–3604.
12. Wijesundera R.P., Hidaka M., Koga K. et al. Growth and characterization of potentiostatically electrodeposited Cu_2O and Cu thin films // Thin Solid Films. – 2006. – V. 500. – P. 241–246.
13. Zhao W., Fu W., Yang H. et al. Shape-controlled synthesis of Cu_2O microcrystals by electrochemical method // Appl. Surf. Sci. – 2010. – V. 256, N 7. – P. 2269–2275.
14. Zhitomirsky I. Ceramic films using cathodic electrodeposition // JOM-e. – 2000. – V. 52, N 1. – DOI: 1019745774–24607.
15. Zhitomirsky I. Composite nickel hydroxide – polyelectrolyte films prepared by cathodic electrosynthesis // J. Appl. Electrochem. – 2004. – V. 34. – P. 235–240.

16. Zhitomirsky I. Electrophoretic deposition of organic-inorganic nanocomposites // J. Mater. Sci. – 2006. – V. 41. – P. 8186–8195.
17. Tondo E., Boniardi M., Cannoletta D. et al. Electrodeposition of NiO/YSZ from hydroalcoholic solutions containing chitosan // Surf. Coat. Technol. – 2009. – V. 203. – P. 3427–3434.
18. *ВЗВ*. 2281160 РФ, МПК⁷ В 01 J 20/32. Способ получения композитных сорбционных материалов / Л.А. Земскова и др. – № 2004132597/15; Заявл. 09.11.04; Опубл. 10.08.06, Бюл. № 22.
19. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – Москва: Химия. 1979. – 480 с.
20. Исаева Е.И., Горбунова В.В., Бойцова Т.Б. Фотохимический синтез наночастиц меди в водных дисперсиях полистирола // Журн. общей химии. – 2009. – Т. 79, № 11. – С. 1761–1765.
21. Diplas S., Knutsen T., Jorgensen S.A. et al. An experimental study of the electronic structure of anodically grown films on an amorphous Ni₇₈Si₈B₁₄ alloy // Surf. Interface Anal. – 2008. – V. 40. – P. 826–829.
22. Борисов А.Н., Щукарев А.В., Шагисултанова Г.А. О новом проводящем полимере на основе Cu(II) с N,N'-бис(3-метоксисалицилиден)-1,3-пропилендиамином // Журн. прикл. химии. – 2009. – Т. 82, № 7. – С. 1147–1154.
23. Nikesh V.V., Mandale A.B., Patil K.R., Mahamuni S. X-ray photoelectron spectroscopic investigations of Cu₂O nanoparticles // Mater. Res. Bull. – 2005. – V. 40. – P. 694–700.

Поступила 16.05.2011, принята 06.06.2011

Композиційні наноматеріали на основі вуглецевого волокна, модифікованого оксидами металів і хітозаном

Л.О. Земскова, Ю.М. Николенко, О.В. Войт, Т.О. Кайдалова, В.І. Сергієнко

Інститут хімії Далекосхідного відділення Російської академії наук
просп. 100-річчя Владивостока, 159, Владивосток, 690022, Росія, zemskova@ich.dvo.ru

Композиційні матеріали на основі вуглецевого волокна, що містять на поверхні оксиди, гідроксиди та частинки металу в плівці хітозану, одержані методом катодного осадження з використанням волокна як електрода. Здійснено два варіанти синтезу: одночасне осадження хітозану та металовмістних частинок, а також електроосадження металовмістних частинок на попередньо модифікований хітозаном вуглеволокнистий електрод. Отримані композити були досліджені методами рентгенівської дифракції та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Показано, що в складі композитів оксид металу / хітозан / вуглецеве волокно нікель присутній у вигляді металу й аморфного гідроксиду, а мідь – у вигляді металу й оксидів. Крім того, можливе утворення комплексу Cu(II) з хітозаном на поверхні вуглецевого волокна.

Composite nanomaterials based on carbon fiber modified with metal oxides and chitosan

L.A. Zemskova, Yu.M. Nikolenko, A.V. Voit, T.A. Kaidalova, V.I. Sergienko

Institute of Chemistry, Far-East Branch Russian Academy of Sciences
159 Stoletiya Vladivostoka Prospect, Vladivostok, 690022, Russia, zemskova@ich.dvo.ru

Composite materials based on the carbon fiber containing surface oxides and hydroxides as well as metal particles in chitosan film have been obtained by cathode deposition method with the fiber as an electrode. Preparation of the composites has been carried out in two ways: simultaneous deposition of chitosan and metal-containing particles or electrodeposition of metal-containing particles on the carbon fibrous electrode pre-modified with chitosan. The composites have been studied by the X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy methods. It has been shown that the composites of metal oxide/chitosan/carbon fiber includes metallic nickel and amorphous hydroxide whereas copper is presented as metal and oxides. Moreover, formation of Cu(II) complexes with chitosan on the carbon fiber surface is also possible.