

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.65

ОКСИД ГРАФЕНА КАК ОСНОВА ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КОНСТРУКТОРА

© 2019 г. Е. Ю. Писаревская^{1, *}, О. Н. Ефимов²

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, д. 31, корп. 5, Москва, 119071 Россия

²Институт Проблем химической физики РАН,
просп. академика Семенова, 1, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: elena_pisarevska@bk.ru

Поступила в редакцию 28.09.2018 г.

После доработки 01.10.2018 г.

Принята к публикации 14.11.2018 г.

На примере трех разных видов частиц продемонстрирована возможность использования восстановленной (ВОГ) и невосстановленной (ОГ) форм оксида графена в качестве основы для “конструирования” надмолекулярных структур. Благодаря способности образовывать связи различной природы, ОГ может использоваться и как электропроводный компонент композита (Red-форма), и как накопитель различных частиц, оставаясь при этом в непроводящей Ох-форме. Также изучено электрохимическое поведение полученных композитов.

Ключевые слова: оксид графена, ОГ, электроактивные частицы, композитные материалы

DOI: 10.1134/S0044185619030215

ВВЕДЕНИЕ

Композиты на основе ОГ завоевали прочные позиции как в исследовательских проектах, так и в области получения материалов для практических целей. Значительная площадь поверхности, высокая проводимость ВОГ и низкая себестоимость делают эти материалы очень привлекательными.

Функционализирование ОГ при помощи различных электроактивных частиц (редокс-полимеров, металлокомплексов) позволяет использовать полученные материалы, например, для создания суперконденсаторов [1], где двойнослойная емкость сочетается с Фарадеевской, возникающей за счет допирования-дедопирования электроактивных составляющих композита. Каталитически активные частицы вводят в ОГ для создания селективных датчиков [2] и катализаторов [3]. Отдельной задачей является замена металл-содержащих катализаторов более экологичными на основе ОГ [4].

Одним из недостатков катализаторов на основе наночастиц металлов является их склонность к агрегированию, что снижает их доступность и постепенно уменьшает активность катализатора. Однако нанесение наночастиц металла (например Pd) на ОГ или нанотрубки, позволяет не только избежать их агрегирования, но и регулировать средние размеры, при которых каталитическая активность достигает максимальных значений [5].

ОГ является удобным объектом для моделирования и создания различных композитов благодаря наличию пористого углеродного каркаса, состоящего из графеновых наностопок с присоединенными кислородсодержащими группами. Такая морфология позволяет внедрять в ОГ реакционноспособные частицы благодаря различным типам связи, включая ковалентные и нековалентные (водородная связь, адсорбция, π - π стекнинг).

Особый интерес представляет полимеризация мономеров, инициированная взаимодействием с ОГ и последующая электрополимеризация с образованием композитов [6, 7]. Ранее мы показали, что мономер о-фенилендиамин (ОФД) реагирует с кислородсодержащими группами ОГ, частично их восстанавливая, образуя ковалентные связи, подвергаясь при этом окислению и олигомеризации, что облегчает дальнейшую электрохимическую полимеризацию в потенциодинамическом режиме ($-300 < E < 450$ мВ), которая завершается образованием электроактивного проводящего композита ВОГ с полимером о-фенилендиамина (ПФД).

В настоящей работе в качестве новых модификаторов были использованы кремнемолибденовая (SiMo) гетерополикислота (ГПК) и ионы палладия.

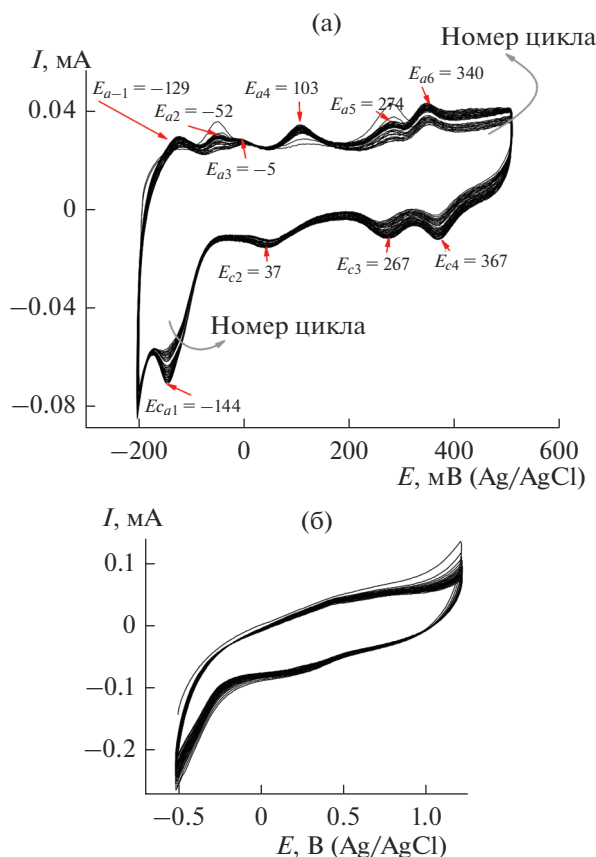


Рис. 1. ЦВА в 1 М H_2SO_4 для ($\text{SnO}_2 + \text{ОГ}$), после пропитки в течение 3 ч в 0.005 М растворе SiMo (а) и для СУ + ОГ (б).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки ОГ наносили на подложку из водной дисперсии ОГ (5 г/л, производитель — ООО «ГРАФЕНОКС» www.graphenox-gu.com), разбавленной в 7–10 раз, при помощи микропипетки, равномерно распределяли по поверхности и сушили на воздухе под лампой. Подложкой служило стекло с напыленным SnO_2 или стеклоуглерод (СУ). Для сравнения поведения SiMo на инертном углеродном материале использовали карбонизованную ткань (КТ).

Мономер (ОФД) фирмы Aldrich использовали в неизменном виде. Для получения композита с ПФД, электроды ($\text{SnO}_2 + \text{ОГ}$) выдерживали в водном растворе 0.05 М ОФД + 1 М H_2SO_4 , промывали и высушивали. Если требовалось, снимали ЦВА в 1 М H_2SO_4 , в процессе которых синтез композита продолжается. Аналогичным образом получали и другие композиты: ($\text{SnO}_2 + \text{ОГ}$) выдерживали в 10^{-3} М растворе PdCl_2 в 1 М H_2SO_4 или в 5×10^{-3} М растворе SiMo. Затем электроды неоднократно промывали и высушивали.

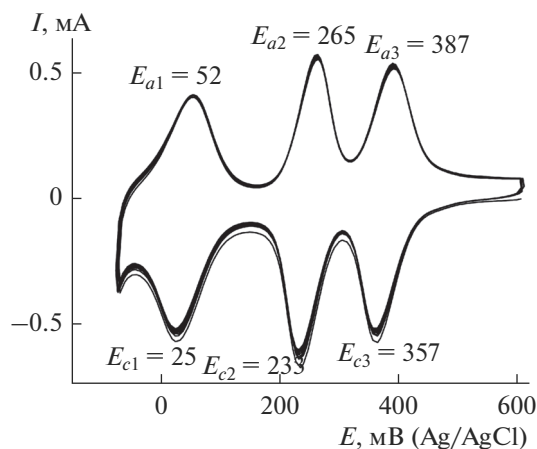


Рис. 2. ЦВА КТ в 1 М H_2SO_4 после выдерживания 4 мин в SiMo.

Электрохимические исследования проводили на потенциостате-гальваностате IPC-compact (ИФХЭ РАН, Россия) в трехэлектродной ячейке с хлорсеребряным электродом сравнения и Pt пластиной 1×1 см в качестве противоиэлектрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ГПК, в частности, SiMo, а также их соли, обладают выраженными редокс-свойствами, находящими применение в гетерогенном катализе (в каталитическом дегидрировании спиртов [8], в электрокаталитическом восстановлении нитритов и оксидов азота [9]), в органических реакциях с переносом протона, в аналитической химии для определения ряда элементов в растворе [10]. Высокая ионная проводимость и термическая стабильность ГПК позволяют использовать их в качестве добавок в полимерном электролите. SiMo также может быть сокатализатором для электрокатализатора на основе Pt/C. Система SiMo с ВОГ, восстановленного хитозаном, используется для каталитического восстановления персульфата [11]. ГПК также применяются в медицине [10]. Уникальность ГПК заключается в том, что они являются не только достаточно сильными окислителями, но также более сильными кислотами Гаммета чем H_2SO_4 [12].

Наиболее ярко эффект взаимодействия SiMo с ОГ заметен при сравнении электрохимического поведения полученного композита (рис. 1а) и SiMo, нанесенной на КТ после ее выдерживания в растворе SiMo (рис. 2).

На ЦВА SiMo-ОГ редокс-пиков существенно больше (рис. 1), и только три анодно-катодные пары (при $E > 0$) $E_{a4}-E_{c2}$, $E_{a5}-E_{c3}$, $E_{a6}-E_{c4}$ близки по расположению и обратимости к соответствующим редокс-переходам чистого SiMo (рис. 2). Некоторое искажение наблюдается в последней па-

ре пиков, где $E_{a6} < E_{c4}$. Нельзя утверждать, что эти три пика точно соответствуют SiMo, как если бы она был закреплен на ОГ исключительно за счет хемосорбции, как в случае инертных углеродных материалов. Изменения в ЦВА по сравнению с чистым SiMo свидетельствует в пользу образования композита, в котором частично сохранены электрохимические свойства SiMo. Что касается остальных пиков при $E < 0$, то они могут быть следствием суперпозиции двух фаз в композите SiMo-ОГ. Подобные соображения были ранее высказаны в работе [13] об образовании композита SiMo-ПФД. Можно предположить, что группа из трех редокс-пиков ($E > 0$) относится к молекулам SiMo, связанным с центральными участками ОГ с низким содержанием протонов (схема 1), что согласуется с обратной зависимостью адсорбции SiMo на углеродных материалах от кислотности поверхности [14], а пики при $E < 0$ могут относиться к фазе с более высокой концентрацией протонов, так как в [10] было показано, что снижение pH влечет к сдвигу редокс-пиков в анодную сторону, на что указывает в частности редокс – пара $E_{c1}-E_{c2}$, характерная для более глубокого и частично необратимого восстановления SiMo, которую мы не видим в том же диапазоне E на ЦВА чистого SiMo (сравнить рис. 1а и рис. 2).

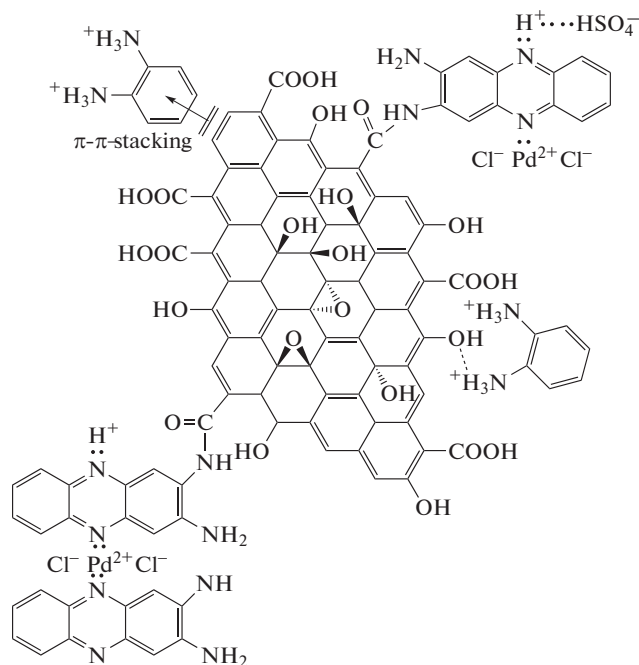


Схема 1. Структура ОГ и образование композитов ВОГ-ПФД и ВОГ-ПФД-Pd²⁺.

Сходное изменение в ЦВА наблюдается для композита ВОГ-ПФД [6, 7] (рис. 3). При верхней границе циклирования потенциала в 1200 мВ (соответствующей потенциалу синтеза ПФД) появляются новые пики, которых нет на ЦВА ПФД, присутствующие только композитному соединению [15].

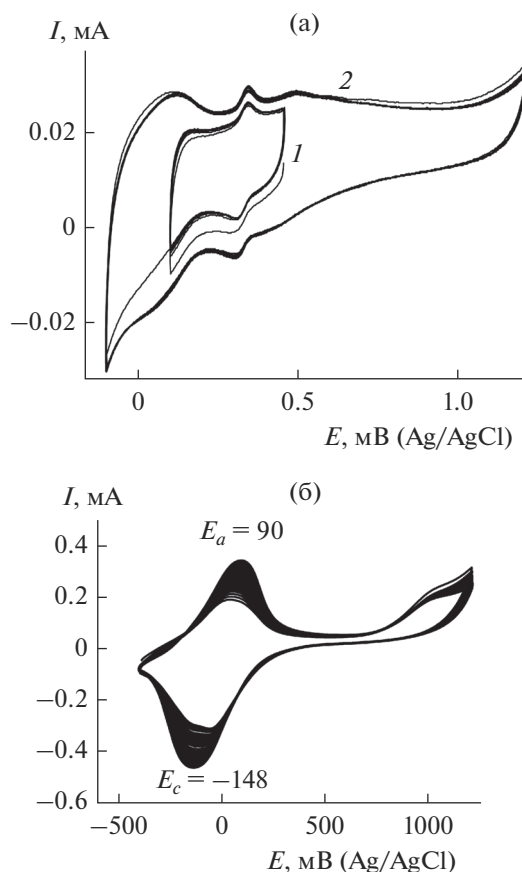


Рис. 3. а: ЦВА ОГ на стекле + SnO₂ после 4 дней в растворе ОФД (1) и дальнейший синтез при ЦВА до 1.2 В (2). б: Синтез ПФД на стекле + SnO₂.

Ранее [6, 7, 15] мы классифицировали стадии образования композита ВОГ-ПФД. Результат химической реакции между ОГ и ОФД мы обозначили как ВОГ-ПФД (характеризуется на ЦВА пиками в районе между 0 и 200 мВ); результат длительного циклирования потенциала в диапазоне от 450 до -100 (-300) мВ как (ВОГ-ПФД)1 (характеризуется приростом тока в пиках, характерных для ВОГ-ПФД), и результат циклирования потенциала до 1200 мВ как (ВОГ-ПФД)2. Мы связываем появление дополнительных пиков с образованием композита (ВОГ-ПФД)2 (сравнить рис. 3а и 3б).

Рассуждая аналогичным образом, можно предположить образования композитного соединения ОГ-SiMo. Однако в отличие от композитов типа ВОГ-ПФД, SiMo не может восстанавливать ОГ, поскольку является окислителем.

Как уже было выше сказано, не всегда требуется получить композит именно с проводящим субстратом (например, с ВОГ). Нанося водную суспензию ОГ тонким слоем на поверхности различной формы, после высушивания можно получить основу для редокс-активного композита с SiMo.

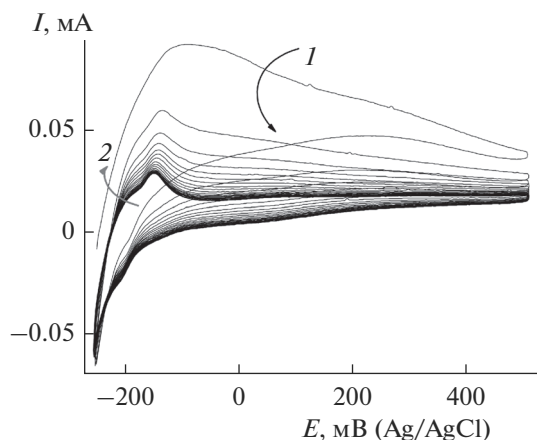


Рис. 4. ЦВА для (SnO₂ + ОГ) после выдерживания в течение 5 ч в PdCl₂. Ток сначала падает (стрелка 1), потом немного растет (стрелка 2).

Способность полиоксометаллатов со структурой Кеггина прочно закрепляться за счет хемосорбции на поверхностях углерод-содержащих материалов а также некоторых металлов хорошо известна [16, 17]. Рис. 1 показывает, что и поверхность ОГ не является исключением. Если не стоит задача многослойного нанесения (LbL), как например в [11], можно наносить ГПК непосредственно на слой ОГ. ЦВА на рис. 1 подтверждает получение редокс-активного покрытия.

Несколько иная картина возникает при попытке использовать ОГ в качестве субстрата для аккумуляции ионов палладия.

На рис. 4 показаны ЦВА после выдерживания (SnO₂ + ОГ) в течение 5 ч в растворе PdCl₂.

Гораздо более стабильные ЦВА наблюдаются, когда палладий аккумулятирован композитом (ВОГ-ПФД)1. Сначала (SnO₂ + ОГ) выдержали в 7 ч в ОФД, после чего промыли в би-дистиллированной воде и сняли ЦВА (рис. 5, 2 и 2a). После этого стекло с полученным композитом выдержали 30 мин в растворе PdCl₂. Изменения ЦВА после осаждения ионов палладия видны на рис. 5, 1.

В наших предыдущих исследованиях было доказано, что при внедрении палладия в ПФД, он находится в виде Pd(II) [18]. В той же работе мето-

Таблица 1. Атомно-ионный состав пленок ПФД при различных условиях модифицирования катионами палладия [18]

Тип пленки	Элемент, ат. %			
	Pd ⁰	Pd ²⁺	N	Cl
ПФД/Pd ²⁺	0	6.64	83.67	9.69
ПФД/Pd ²⁺ после ЦВА в 1 М Н ₂ SO ₄	6.1	4.53	78.56	10.8

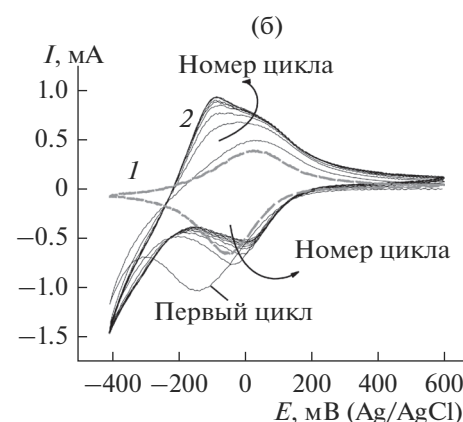
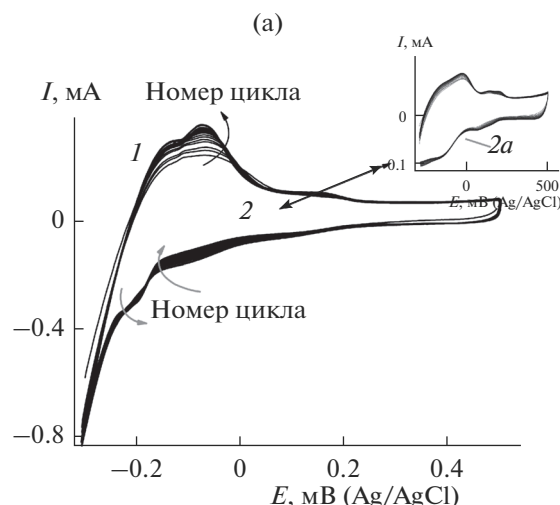


Рис. 5. ЦВА для стекла + SnO₂ с пленкой (ВОГ-ПФД)1, после выдерживания 30 мин в растворе PdCl₂ (1). (ВОГ-ПФД)1 получен при пропитке пленки ОГ, нанесенной на стекло + SnO₂ с в течение 7 ч в растворе ОФД в 1 М Н₂SO₄ с последующим циклированием потенциала (2 и 2a). ЦВА допирования-дедопирования ПФД на стекле + SnO₂ (1) и после пропитки допированного ПФД в 10⁻³ М PdCl₂ в течение 10 мин (б).

дом фотоэлектронной спектроскопии показано, что циклирование потенциала в диапазоне -400—600 мВ приводило к частичному восстановлению Pd²⁺ до Pd⁰ (см. табл. 1). На ЦВА восстановление палладия проявляется в виде резкого спада тока при движении потенциала в катодную сторону (после -0.2 В). Сопоставление ЦВА, полученных для палладия, внедренного в композит (ВОГ-ПФД)1 (рис. 5, 1) и в чистый ПФД [18], показывает, что они практически идентичны.

На основании этих данных мы также можем утверждать, что образовавшийся в результате композит (ВОГ-ПФД)1-Pd²⁺ содержит палладий в двухвалентной форме. На схеме 1 показано, каким образом палладий может быть закреплен в пленке композита (ВОГ-ПФД)1.

ВЫВОДЫ

Таким образом, на примере трех видов частиц мы продемонстрировали практическую возможность использования ОГ и ВОГ в качестве основы для “конструирования” надмолекулярных структур. Благодаря способности образовывать связи различной природы, ОГ и ВОГ могут использоваться и как активный компонент композита, и как накопитель различных частиц, оставаясь при этом в невосстановленной форме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang J., Zhao X.S. // J. Phys. Chem. C., 2012. V. 116. P. 5420.
2. Olsen G., Ulstrup J., Chi Q. // ACS Applied Materials Interfaces. 2016. V. 8(1). P. 37.
3. Ehsani A., Jaleh B., Nasrollahzadeh M. // J. Power Sources. 2014. V. 257. P. 300.
4. Hu H., Xin J.H., Hu H., Wang Xi., Kong Ye. // Applied Catalysis A: General. 2015. V. 492. P. 1.
5. Kryukov A.Yu., Davydov S.Yu., Izvol'skii I.M., Rakov E.G., Abramova N.V., Sokolov V.I. // Mendeleev Commun. 2012. V. 22. P. 237.
6. Писаревская Е.Ю., Макарычев Ю.Б., Дремова Н.Н., Гурина Г.П., Ефимов О.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. С. 25. [Pisarevskaya E.Yu., Makarychev Yu. B., Dremova N.N., Girina G.P., Efimov O.N. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. P. 421.]
7. Pisarevskaya E.Yu., Rychagov A.Yu., Gorbunov A.M., Averin A.A., Makarychev Yu.B., Efimov O.N. // Synthetic Metals. 2018. V. 243. P. 1.
8. Li L., Wu G., Ye Q., Deng W., Xu B. // Acta Phys. – Chim. Sin. 2006. V. 22(4). P. 419.
9. Wang P., Wang X., Bi L., Zhu G. // Analyst. 2000. V. 125. P. 1291.
10. Pope M.T. Heteropoly and Isopoly Oxometallates. Springer, Berlin, 1983.
11. Guo W., Tong X., Liu Sh. // Electrochimica Acta. 2015. V. 173. P. 540.
12. Kozhevnikov I.V. // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 171.
13. Писаревская Е.Ю., Овсянникова Е.В., Алиев А.Д., Алпатова Н.М. // Электрохимия. 2006. Т. 42, С. 1419–1426. [Pisarevskaya E.Yu., Ovsyannikova E.V., Aliev A.D., Alpatova N.M. // Russian J. Electrochemistry. 2006. V. 42. P. 147.]
14. Chu W.L., Yang X.G., Ye X.K., Wu Y. // Langmuir. 1996. V. 12. P. 4185.
15. Писаревская Е.Ю., Эренбург М.Р., Овсянникова Е.В., Ефимов О.Н., Андреев В.Н. // Электрохимия. 2017. Т. 53. №1. С. 80–88. [Pisarevskaya E.Yu., Ehrenburg M.R., Ovsyannikova E.V., Efimov O.N., Andreev V.N. // Russian J. Electrochemistry. 2017. V. 53. P. 70.]
16. Genovese M., Foong Y.W., Lian K. // Electrochimica Acta. 2014. V. 117. P. 153.
17. Skunik M., Baranowska B., Fattakhova D., Miecznikowski K., Chojak M., Kuhn A., Kulesza P.J. // J. Solid State Electrochem. 2006. V. 10. P. 168.
18. Pisarevskaya E.Yu., Zolotarevskiy V.I., Kazanskiy L.P., Ovsyannikova E.V., Alpatova N.M. // Synthetic Metals. 2009. V. 159. P. 304.