

УДК 541.138

Б.И. Байрачный, Л.В. Ляшок, И.А. Афолина, В.О. Черановский, Т.В. Орехова

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Представлены результаты исследования процесса иммобилизации палладия в полимерную матрицу. Установлен механизм и кинетические характеристики полимерной матрицы диспергирующей частицы палладия. Для адекватного описания работы ПАН—Pd-системы в качестве индикаторного электрода водородного сенсора и прогнозирования его рабочих характеристик было рассчитано удельное содержание частичек палладия в пористой матрице, причем его дисперсность определялась характеристиками формируемой матрицы.

Одной из важных задач электрохимии является создание новых типов электродных материалов. Электропроводящие полимеры являются перспективными носителями для электрокатализаторов на основе металлов платиновой группы и могут быть использованы при изготовлении амперометрических сенсоров для определения водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В сенсоре водорода в качестве катализатора в рабочем (индикаторном) электроде использовали палладий, в высокодисперсном состоянии иммобилизованный в проводящий полимер — полианилин (ПАН), обладающий хорошей электронной и ионной проводимостью.

Этот полимер привлекает внимание исследователей ввиду сочетания у него ряда уникальных свойств, делающих его использование весьма перспективным. Благодаря высокой пористости [1] через полимерную матрицу легко диффундирует водород. Ее высокая пластичность препятствует разрушению материала из-за изменения объема при поглощении водорода палладием (полианилин в отсутствие катализатора не взаимодействует с водородом). При этом расход благородного металла резко снижается, а в качестве токоотвода можно использовать подложки из неблагородных металлов или углеродных материалов.

Палладий осаждали в полимерную матрицу методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в растворе $2 \cdot 10^{-3}$ М $\text{PdCl}_2 + 0.1$ М $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 1$ М H_2SO_4 путем циклирования потенциала электрода от 0.1 до 1.0 В со скоростью развертки 10^{-2} В/с. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод. Циклический режим поляризации реализовали с помощью потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8. В качестве материала для рабочего электрода приме-

няли образцы фиксированной площади (1 см^2) из графитизированного бутилкаучука (ГРБ). Толщины пленок достигали 250 нм—50 мкм при содержании ~ 25 —265 мкг палладия на 1 см^2 геометрической поверхности.

Такой способ получения Pd—ПАН-электродов предполагает последовательное формирование полимерной матрицы с включением наночастиц палладия, то есть достаточно равномерное распределение частиц металла по всей толщине пленки. Это достигается следующим образом. При развертке потенциала в область положительных значений на поверхности электрода происходит рост полианилинового покрытия и анион PdCl_3^- включается в состав положительно заряженной полимерной матрицы в качестве противоиона. При реверсе потенциала в катодную область комплексный ион палладия в объеме полимера восстанавливается до высокодиспергированного металла [2].

Как следует из ЦВА (рис. 1), восстановление до Pd^0 происходит при $E=0.35$ В. При реверсе потенциала в анодную область окисление до Pd^{2+} при $E=0.65$ В не происходит, поскольку при этих потенциалах с большей скоростью протекает ре-

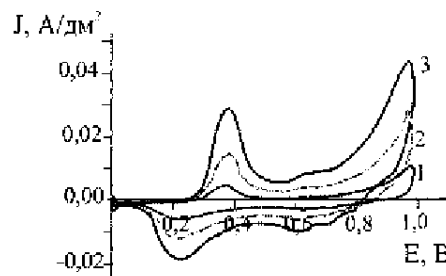


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы получения системы ГРБ—ПАН+Pd в растворе $2 \cdot 10^{-3}$ М $\text{PdCl}_2 + 0.1$ М $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 1$ М H_2SO_4 на протяжении, мин: 1 — 15; 2 — 30; 3 — 60.

акция окисления анилина до полианилина в форме эмеральдина.

Для направленного электрохимического синтеза нанокompозитного электрода необходимо определить влияние различных режимных и кинетических факторов на структуру и пористость полианилиновой матрицы и дисперсность наночастиц палладия.

Схематическое изображение структуры ПАН—Pd-электрода приведено на рис. 2. Известно [1], что частички ПАН имеют внутреннюю пористость. Беспористые частицы ПАН для простоты изображены в виде торцов цилиндрических волокон. В порах между частицами ПАН содержится раствор электролита. Принято, что волокна ПАН параллельны поверхности электрода.

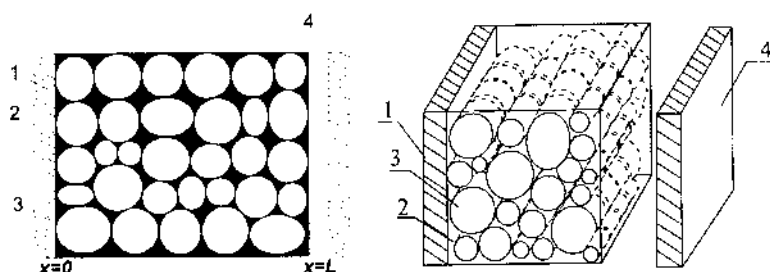
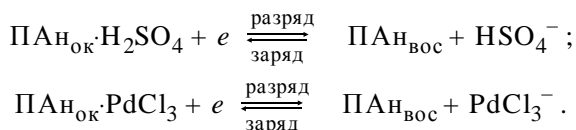
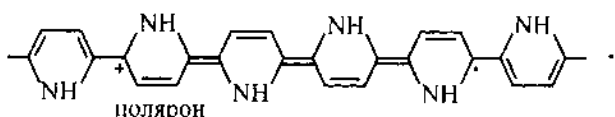


Рис. 2. Схематическое изображение ПАН-электрода: 1 — токоотвод исследуемого электрода; 2 — поры, пропитанные электролитом; 3 — частички ПАН; 4 — противозлектрод.

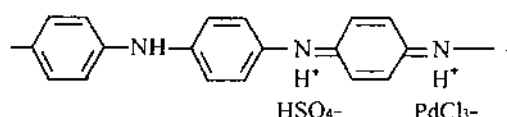
В заряженном состоянии частицы ПАН насыщены противоионами HSO_4^- и PdCl_3^- с известной начальной их концентрацией C_H . В процессе разряда противоионы (ПИ) диффундируют из глубины волокон ПАН к наружной поверхности, на которой происходят электрохимические реакции:



Особенностью ПАН является его способность к обратимым окислительно-восстановительным переходам, в которых принимают участие допирующие частицы (анионы, ионы водорода). Электрохимически активным фрагментом в проводящих полимерах является двойная связь, отщепление электрона от которой приводит к формированию катион-радикала (полярона):



Для сохранения электронейтральности полимера возникающий в полимерной цепи положительный заряд компенсируется за счет интеркаляции в полимерную матрицу анионов HSO_4^- и PdCl_3^- , что обуславливает смешанную электронно-ионную проводимость:



На основании структурных и электрохимических исследований процессов на электроде из проводящего полимера — полианилина авторами работы [3] была создана макрокинетическая модель, учитывающая зарядно-разрядные реакции на межфазной границе ПАН—раствор электролита, диффузию противоионов в фазе полимера, омические потери энергии в пористом электроде, зарядку межфазной поверхности и пористую структуру электрода. Приведенная модель позволяет определить кинетические параметры полианилинового электрода, допированного ионами HSO_4^- и PdCl_3^- , коэффициенты диффузии ионов HSO_4^- и PdCl_3^- в фазе полимера по формуле:

$$D = \frac{\bar{k} R T R_0}{S L^2 F^2 C_H} \cdot \frac{\xi}{\alpha \beta}$$

(для ионов HSO_4^- $D=10^{-19}$ см²/с, для ионов PdCl_3^- — $D=10^{-11}$ см²/с); ток обмена разрядной реакции на границе ПАН—раствор электролита

$$i_0 = \frac{\beta F C_H D}{R_0} ,$$

равный $3 \cdot 10^{-11}$ А/см²; удельную электрическую емкость межфазной поверхности

$$C_{\text{МП}} = \frac{F R_0^2 i_0}{\xi D R T}$$

(для ионов HSO_4^- $C_{\text{МП}}=10^{-3}$, для ионов PdCl_3^- $C_{\text{МП}}=2 \cdot 10^{-3}$ Ф/см²).

Для проводящих полимеров в литературе приведены значительно более высокие значения D [4]. При этом пленка полимера принималась беспористой, что неверно. Максимальный путь диффузии неправильно отождествлялся с толщиной пленки, а не с характерным размером R_0 ($R_0=1.8 \cdot 10^{-6}$ см) беспористой частички полимера, которые на несколько порядков меньше, чем тол-

щина пленки. Следует учесть, что характерное время диффузии пропорционально квадрату максимального пути диффузии.

Представляет также интерес полученное значение $C_{МП} = 10^{-3} \text{ Ф/см}^2$. Поскольку эта величина значительно больше, чем обычное значение емкости двойного электрического слоя (приблизительно 10^{-5} Ф/см^2), то ясно, что в нашем случае мы имеем дело с псевдоемкостью. В связи с этим следует отметить, что редокс-превращения проводящих полимеров сопровождаются конформационными изменениями полимерных цепей [5]. Так, при окислении полианилина увеличивается доля хиноидных структур, что приводит к изменению длины N–N-, или NH–N-связей. Этот фарадеевский процесс может быть одной из причин, ответственных за такую псевдоемкость.

Было исследовано распределение палладиевых частичек в полианилине при одновременном осаждении металла и полимера. Предполагая для простоты, что поры полианилина имеют цилиндрическую форму, а частички палладия — сферическую, можно рассчитать радиус осаждаемых металлических частиц. При этом предполагается, что радиус цилиндра много меньше его длины, то есть массообменом с торцов цилиндра можно пренебречь:

$$r_{Pd} = \frac{3m_{Pd}}{S_{Pd} \rho_{Pd}}, \quad (1)$$

где r_{Pd} — радиус палладиевых частичек, нм; m_{Pd} — масса палладиевых частичек, г; S_{Pd} — поверхность палладиевых частичек, см^2 ; ρ_{Pd} — плотность палладия, равная 12 г/см^3 .

Общее количество палладиевых частичек в полимере можно рассчитать следующим образом:

$$N_{Pd} = \frac{S_{Pd}}{4\pi r_{Pd}^2}. \quad (2)$$

С учетом пористости ПАН, которая составляет 20 % от объема полимера, рассчитываем количество Pd-частиц, которые восстановились в порах ПАН:

$$N_{Pd} = \frac{V_p}{\pi r_p^2 r_p} \quad \text{или} \quad N_{Pd} = \frac{0.2V_{пл}}{\pi r_p^2 r_p}, \quad (3)$$

где V_p , $V_{пл}$ — объем поры и пленки полианилина, см^3 ; r_p — радиус поры полианилина, нм.

Уравнение (3) справедливо для максимального заполнения пор частичками металла, когда

$r_{Pd} \ll r_p$. В случае $r_{Pd} \approx r_p$ уравнение (3) будет иметь следующий вид:

$$N_{Pd} \approx N_p \cdot \frac{h}{2r_{Pd}} = \frac{0.2V_{пл}}{2\pi r_{Pd} r_p^2}. \quad (4)$$

На основании приведенных формул (1)—(4) были рассчитаны радиус палладиевых частичек, равный 4—15 нм, их общее удельное количество в полимере ($2.6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$) и удельное количество палладия в порах — $4.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Как видно, наноразмерные палладиевые частицы осаждаются не только в порах, но и на поверхности полимерной матрицы.

ВЫВОДЫ. Изучены условия направленного электрохимического синтеза нанокompозитного электрода. Установлен механизм и кинетические характеристики полимерной матрицы диспергирующей частицы палладия. Предложена модель распределения наночастиц палладия в полимерной матрице, позволяющая создавать каталитически активный электрод с заранее заданными характеристиками, который можно использовать в сенсоре амперометрического типа для детектирования водорода в газовых средах.

РЕЗЮМЕ. Досліджено стадії направлено синтезу електропровідного полімеру поліаніліну при сумісному осадженні нанорозмірних часток палладію. Для адекватного опису роботи ПАН—Pd-системи в якості індикаторного електрода водневого сенсора та прогнозування його робочих характеристик було розраховано питомий вміст частинок палладію в пористій матриці, причому його дисперсність визначається параметрами матриці, яка формується. Запропоновано модель розподілу наночасток палладію в полімерній матриці, яка дозволяє створювати системи з керованими заздалегідь заданими характеристиками.

SUMMARY. The steps of the directed synthesis of conducting polymers of polyaniline with co-precipitation of palladium nanoparticles were investigated. For an adequate description of the PAN—Pd-system as the indicator electrode of the hydrogen sensor and prediction of its performance the specific content of palladium particles in a porous matrix has been calculated. The palladium dispersion was determined by the characteristics of the formed matrix. We proposed the model of the distribution of palladium nanoparticles in polymeric matrix, which permits us to design the systems with mediated specified characteristics.

1. Золотова Т.К., Шлепаков А.В., Вольфович Ю.М. // Электрохимия. -1993. -29, № 5, -С. 630—635.

2. Байрачний Б.І., Ляшок Л.В., Афоніна І.О. та ін. // Вісн. НТУ ХПІ. -2009. -№ 21. -С. 68—72.
3. Вольфович Ю.М., Бобе С.Л., Шлепаков А.В., Багоцький В.С. // Электрохимия. -1993. -29, № 5. -С. 647—654.
4. Rudzinski W.E., Lozano L., Walke M. // J. Electrochem. Soc. -1990. -137. -P. 3132.
5. Летучий Я.А. // Электрохимия полимеров. -М.: Наука, 1990.
6. Байрачний Б.І., Ляшок Л.В., Васильченко А.В. и др. // Журн. прикл. химии. -1999. -72, вып. 5. -С. 842—848.
7. Байрачний Б.І., Ляшок Л.В., Васильченко А.В. // Электрохимия. -1994. -30, вып. 5. -С. 694.

Национальный технический университет ХПИ, Харьков
Харьковский университет им. В.Н. Каразина

Поступила 26.04.2010

УДК 543.053

О.В. Болотін, Ю.В. Толстенко, В.В. Нечипорук, В.І. Ткач

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ОРГАНІЧНИХ КАТІОНІВ ТЕТРАЦИКЛІНОВОГО РЯДУ ТА ГЕТЕРОПОЛІАНІОНІВ СТРУКТУРИ КЕГГІНА З ВИКОРИСТАННЯМ МАТЕМАТИЧНИХ МЕТОДІВ НЕЛІНІЙНОЇ ДИНАМІКИ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ МЕТОДАХ АНАЛІЗУ

Вивчено взаємодію органічних катіонів антибіотиків тетрациклінового ряду з гетерополіаніонами структури Кеггіна. Для дослідження складу асоціатів, які утворюються, співвідношення реагуючих компонентів, а також для встановлення значень йонних добутків асоціатів використано метод амперометричного титрування з індикацією точки еквівалентності за силою дифузійного струму електровідновлення гетерополіаніона структури Кеггіна. Запропоновано математичну модель електроаналітичних реакцій, що базується на двох змінних — поверхневій концентрації Γ_X адсорбованої речовини X ($X = (\text{Cat})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) та об'ємній концентрації C_0 даної речовини біля поверхні електрода. Методами лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу показано, що при певних умовах виникають множинні стаціонарні стани та періодичні розв'язки, з чим пов'язана невідтворюваність експериментальних результатів.

ВСТУП. Антибіотики використовують не тільки для лікування і профілактики багатьох інфекційних і незаразних хвороб, але і для стимулювання росту і відгодівлі тварин, підвищення їх продуктивності [1—6].

Найбільш поширеними методами ідентифікації і кількісного визначення антибіотиків є хроматографічні методи. Високочутливі мікрометоди рідинної хроматографії дозволяють використовувати для аналізу мінімальні кількості проб [7]. Для виявлення на хроматограмах тетрациклінових антибіотиків застосовують біологічні, а також хімічні та фізичні методи, частіше — люмінесцентні. Використання реєструючого приладу, який записує інтенсивність флуоресценції, дає можливість кількісного визначення усіх компонентів суміші [8, 9]. Фармакопейні методики кількісного визначення антибіотиків тетрациклінового ряду базуються на встановленні їх біологічної активності методом дифузії в агар з тест-мікробом *Ba-*

cillus subtilis з точністю $\pm 5\%$ при $P = 0.95\%$ [10]. Основним недоліком перелічених методів є складність, висока вартість обладнання і реагентів, а також довготривалість аналізу. Тому актуальною є розробка простих, експресних, недорогих та чутливих методів аналізу вмісту тетрациклінових антибіотиків у промисловій продукції. Для вирішення цієї проблеми перспективними є електрохімічні методи аналізу (йонометрія та амперометрія), які поєднують такі аналітичні параметри, як чутливість і селективність з експресністю, доступністю та невисокою вартістю обладнання. Перспективним є використання як аналітичних реагентів гетерополіаніонів (ГПА) структури Кеггіна завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям останніх. Дослідження взаємодії ГПА з органічними катіонами (ОК) тетрациклінових антибіотиків дає змогу застосовувати дану реакцію як аналітичну з електрохімічною індикацією точки еквівалентності (амперометричне титрування); а

© О.В. Болотін, Ю.В. Толстенко, В.В. Нечипорук, В.І. Ткач, 2010