

На правах рукописи

Талагаева

Талагаева Наталия Владимировна

**ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ПЛЕНОК НАНОКОМПОЗИТОВ БЕРЛИНСКАЯ
ЛАЗУРЬ-ПОЛИПИРРОЛ И ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Специальности

02.00.04 – Физическая химия

02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

Черноголовка-2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте проблем химической физики Российской академии наук

Научные руководители:

Золотухина Екатерина Викторовна

доктор химических наук

Воротынец Михаил Алексеевич

доктор физико-математических наук

Официальные оппоненты:

Карпачёва Галина Петровна

доктор химических наук, профессор

ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени

Институт нефтехимического синтеза

им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Грибкова Оксана Леонидовна

кандидат химических наук

ФГБУН Институт физической химии и

электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования "Южный федеральный университет", Ростов-на-Дону

Защита состоится "18" декабря 2019 года в 10 ч 00 мин на заседании диссертационного
совета Д 002.082.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института проблем химической физики Российской академии наук по адресу: 142432,
Московская обл., г. Черноголовка, пр. академика Семенова, д. 1, корпус общего назначения

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБУН Института проблем
химической физики РАН: <https://www.icp.ac.ru>

Автореферат разослан "...." октября 2019 года

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор химических наук

Т.С. Джабиев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Создание композитных наноструктурированных материалов на основе проводящих полимеров с включением неорганических частиц (соли, оксиды металлов, металлы), обладающих необычными полезными свойствами, является одной из активно развиваемых областей химии полимеров. В то же время, для развития физической химии наноструктурированных материалов являются актуальными работы по определению влияния закономерностей синтеза получающихся композитов как на их строение и реакционные свойства, так и на эволюцию при внешних воздействиях. В этом отношении изучение способов получения композитных материалов "неорганические частицы-проводящий полимер" и их физико-химических характеристик является интересной и актуальной междисциплинарной задачей. Такие материалы считаются перспективными для использования в электрохимических источниках тока (суперконденсаторы, катализаторы топливных элементов), в качестве электрохромных покрытий, катализаторов, активных материалов электрохимических сенсоров^{1,2,3}.

В качестве объекта исследования в данной работе были выбраны композитные пленки берлинская лазурь-полипиррол (**РВ-РРу**). Берлинская лазурь (**РВ**) – кристаллическое вещество, способное к электрохромным переходам при его восстановлении и частичном или полном окислении и зарекомендовавшее себя как высокочувствительный сенсор на пероксид водорода и сульфит-ион^{4,5}. Главная проблема при его использовании в виде пленки на поверхности электрода – малая стабильность этой системы. Имобилизация РВ внутри проводящего полимера позволяет повысить ее механическую стабильность и сохранить проводящие и редокс-свойства. Тем не менее, попытки создать композитные материалы на основе РВ и проводящих полимеров не нашли практического применения до сих пор из-за сложности процедуры синтеза и контроля толщины и качества покрытия, а также отсутствия систематических данных о влиянии различных факторов на стабильность композитного материала.

Степень разработанности темы исследования. Известные процедуры получения композитных материалов на основе РВ в виде пленок на поверхности электрода можно разделить на многостадийные и одноэтапные. В первом случае речь идет о поочередном электрохимическом осаждении слоев полимера (обычно проводящего) и РВ из различных по составу растворов или включении наночастиц РВ в пленку композита из их коллоидного раствора в ходе электроосаждения пленки полимера. Среди одноэтапных процедур синтеза известны электрохимическое осаждение при разных режимах поляризации и редокс-реакция между компонентами будущей пленки в растворе в контакте с поверхностью электрода. Одноэтапные синтезы проводят в смешанном растворе, что упрощает процедуру синтеза, однако добиться нужных характеристик (высокой стабильности при сохранении электроактивности) пока не удавалось. В настоящее время исследования направлены на поиск аналогов РВ, отличающихся большей стабильностью.

Несмотря на многообразие предлагаемых методов получения таких композитов, до сих пор не проводилось комплексного изучения влияния условий синтеза (состав раствора,

¹ Conducting Polymer Nanocomposites: A Brief Overview / R. Gangopadhyay [et al.] // Chem. Mater. 2000. 12. P. 608-622.

² Малев В.В., Кондратьев В.В, Тимонов А.М. Полимер-модифицированные электроды: монография. СПб.: Нестор-История, 2012. 344 с.

³ Metallocene-containing conjugated polymers / M.A. Vorotyntsev [et al.] // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. 139. P. 99-149.

⁴ Sensor for hydrogen peroxide based on Prussian Blue modified electrode: improvement of the operational stability / I.L. De Mattos [et al.] // Analytical Sciences. 2000. 16 (8). P. 795-798.

⁵ Electrochemical sensor for sulfite determination based on iron hexacyanoferrate film modified electrodes / T. García [et al.] // Sensors and Actuators B. 2005. 106. P. 803–809.

концентрации его компонентов, время осаждения, природа электродной подложки) на свойства образующихся пленок. Таким образом, поиск новых подходов к синтезу стабильных композитных материалов с заданными свойствами на основе РВ и ее аналогов продолжается.

Цель работы: изучить влияние состава и концентрации компонентов раствора синтеза, природы фонового электролита на стабильность электрохромных и электрокаталитических свойств композитных пленок РВ-РРу на инертных электродах.

Задачи работы:

1. Подбор параметров и разработка методологии одноэтапного синтеза композитных пленок РВ-РРу на оптически прозрачных электродах.
2. Изучение влияния условий синтеза на морфологию, электрохимическую активность и стабильность полученных композитных пленок.
3. Изучение электрохромных свойств полученных на поверхности оптически прозрачного электрода пленок и испытание прототипа электрохромного устройства.
4. Изучение электрокаталитических свойств композитов РВ-РРу в отношении реакции восстановления пероксида водорода и окисления сульфит-ионов в модельных растворах и реальных средах.

Научная новизна основных результатов:

- Установлены закономерности одноэтапного импульсного электрохимического осаждения и одноэтапного редокс-синтеза композитных пленок берлинская лазурь-полипиррол на поверхности оптически прозрачных электродов из смешанных водных растворов, содержащих прекурсоры неорганического компонента и полимера: соли железа и мономер пиррол, - в зависимости от состава раствора и концентрации компонентов.

- Впервые показано, что анионный состав фонового электролита (хлорид, нитрат), используемого при синтезе, наряду с соотношением концентраций компонентов в растворе синтеза, особенностями и режимами осаждения определяет морфологию, адгезию и электрохимическую стабильность композитных пленок РВ-РРу. Наибольшей электрохимической стабильностью (оцененной методом потенциодинамической поляризации) отличаются композитные пленки, полученные редокс-синтезом или электрохимическим в режиме импульсов потенциала из 0.1 мМ растворов нитрата железа (III) и феррицианида калия с десятикратным избытком пиррола.

- Установлено, что анионный состав раствора (нитрат, фосфат, малат, цитрат и т.д.) оказывает определяющее влияние на стабильность электрохимических свойств композитных пленок при редокс-переходе РВ-берлинский зеленый, что связано с частичным разрушением кристаллической решетки при сорбции-десорбции анионов. Вследствие этого электрохимическая стабильность перехода РВ-берлинский зеленый оказывается ниже, чем перехода РВ-берлинский белый.

- Обнаружено, что полипиррольная матрица обеспечивает на порядки большую стабильность электрохромного перехода РВ-берлинский белый в композитных пленках по сравнению с чистой РВ, а контрастность цветоперехода композитной пленки зависит от соотношения компонентов в растворе в ходе синтеза. Наиболее высокая контрастность и стабильность цветоперехода характерна для пленок, полученных редокс-синтезом из 0.1 мМ растворов нитрата железа (III) и феррицианида калия с пяти- или десятикратным избытком пиррола.

- Впервые показано, что благодаря влиянию полипиррольной матрицы композитные пленки берлинская лазурь-полипиррол отличаются стабильным электрокаталитическим откликом на сульфиты и пероксид водорода, что позволяет количественно определять эти компоненты не только в модельных водных растворах, но и в реальных сложных системах, в том числе в коллоидных растворах (вино, молоко, сок).

Теоретическая значимость результатов работы. Методы одноэтапного редокс- и электрохимического синтеза адаптированы для получения композитных пленок РВ-РРу на поверхности инертных электродов разной природы. Установлены физико-химические закономерности формирования композитных пленок РВ-РРу на поверхности инертных электродов из смешанных водных растворов компонентов синтеза. Доказано определяющее влияние условий осаждения на стабильность электрохимического отклика, электрохромную и электрокаталитическую активность композитных пленок.

Практическая значимость результатов работы. Разработан способ получения стабильных электрохромных покрытий на основе РВ и проводящего полимерного компонента (патент RU 2614290 C2).

Показана принципиальная возможность использования композитных пленок берлинская лазурь-полипиррол в качестве электрокатализаторов для амперометрического определения сульфит-ионов и пероксида водорода в реальных объектах сложного состава и природы (на примере молока, сока, вина).

Предложен способ сравнительной количественной оценки стабильности композитных пленок «неорганический компонент-проводящий полимер» по убыли редокс-заряда, основанный на стресс-тестировании композитных пленок в потенциодинамическом режиме поляризации в области редокс-активности неорганического компонента и проводящего полимера.

Методология и методы диссертационного исследования. Методологической основой работы являлись известные закономерности синтеза нанокompозитов «неорганический компонент-проводящий полимер», теоретические и экспериментальные методы физической химии, электрохимии и химии проводящих полимеров, а также данные научно-технической литературы по определению содержания диоксида серы и пероксида водорода в реальных системах.

Для изучения морфологии и физико-химических свойств композитов и индивидуальных компонентов использовали современные физико-химические методы: рентгенофазовый анализ, сканирующую, просвечивающую и атомно-силовую микроскопию. Определение стабильности и полезных свойств композитов на основе РВ и полипиррола вели электрохимическими методами, обычно используемыми для подобных объектов, с введением количественного критерия для сравнительной оценки стабильности получаемых пленок.

Положения, выносимые на защиту:

1. Способ синтеза и условия осаждения композитных пленок РВ-РРу на поверхности инертного электрода из смешанных водных растворов компонентов-прекурсоров определяют стабильность электрохимического отклика пленок за счет изменения их морфологии и адгезии.

2. Полипиррольный компонент пленки обеспечивает повышенную устойчивость электрохимического отклика композитной пленки за счет стабилизации неорганического компонента.

3. Величины параметров, характеризующих электрохромный переход композитных пленок РВ-РРу и их электрокаталитические свойства, определяются условиями и способом синтеза пленок.

4. Сочетание проводящих свойств полипиррольной матрицы и редокс-свойств РВ обеспечивает электрокаталитическую активность композита и стабильность его электрохимического отклика как в восстановительных, так и в окислительных реакциях, не только в модельных, но и в сложных для детектирования системах.

Личный вклад автора. Постановка цели и задач и выбор методов исследования, а также интерпретация результатов и их опубликование в научных изданиях, формулировка выводов осуществлялись автором совместно с научными руководителями. Основная часть

экспериментов, обработка экспериментальных данных сделаны лично соискателем. Обработка результатов физико-химических методов анализа выполнена соискателем, а сами анализы – сотрудниками Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН и ИФТТ РАН.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов работы обеспечивается применением комплекса современных принятых для подобных систем физических, химических и электрохимических методов исследования, сопоставимостью полученных данных с приведенными в литературе для рассматриваемой и аналогичных систем.

Основные результаты работы доложены на всероссийских и международных конференциях и симпозиумах: International Conference «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes» (2015, 2017), International Workshop on the Electrochemistry of Electroactive materials (WEEM; 2015), 10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry (2015), Всероссийская молодежная конференция с международным участием "Химическая технология функциональных наноматериалов" (2015), XXIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (2016), VI Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы» (2017).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, 7 тезисов докладов на конференциях, получен патент на изобретение.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов и заключения, списка литературы. Работа изложена на 142 страницах, содержит 44 рисунка и 7 таблиц. Список литературы включает 136 библиографических наименований.

Плановый характер работы. Основные результаты работы получены в рамках тематической карты ИПХФ РАН № 01201 361853, с использованием ресурсов Центра компетенций НТИ и АЦКП ИПХФ РАН, а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-06351 А) и Министерства образования и науки РФ по Федеральной целевой программе на 2014–2020 гг., соглашение № 14.574.21.0004 (проект № 2014-14-576-0056-058).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** проведен обзор научно-технической литературы, в котором рассмотрены известные способы получения нанокомпозитов "неорганический компонент-проводящий полимер". Описаны физико-химические свойства чистой РВ, обсуждаются области ее применения. Особое внимание уделяется ее электрокаталитической активности, а также электрохромным свойствам. Даны общие представления о явлении электрохромизма, сравниваются основные типы электрохромных материалов, определяется место композита РВ-РРу в группе систем с данными свойствами. Обоснована необходимость разработки метода синтеза композитных пленок РВ-РРу, обладающих стабильными электрохимическими свойствами.

Во **второй главе** описаны объекты и методы исследования. Для получения нанокомпозита РВ-РРу применялся метод одностадийного химического (редокс-) синтеза^{6,7} путем прямой редокс-реакции между окислителем (эквимольная смесь солей Fe^{3+} и

⁶ Electrochromic properties of Prussian blue–polypyrrole composite films in dependence on parameters of synthetic procedure / N.V. Talagaeva [et. al.] // J. Solid State Electrochem. 2016. 20 (5). P. 1235-1240.

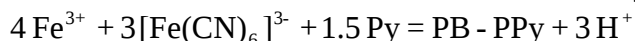
⁷ Pd–PPy nanocomposite on the surface of carbon nanotubes: synthesis and catalytic activity / K.V. Gor'kov [et. al.] // Surf. Innovatins. 2017. 5 (3). P. 121-129.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (феррицианид)) и восстановителем (пиррол, взятый в избытке) в их смешанном разбавленном водном растворе на основе нитратного и хлоридного фоновых электролитов, а также электрохимический метод двойных катодно-анодных импульсов потенциала (тока)⁸. Композитные пленки осаждали на поверхности различных инертных электродов, в основном использовались оптически прозрачные электроды в виде стеклянных пластин, покрытых проводящим слоем смешанного оксида индия и олова (ИТО-электроды). Электрохимический синтез проводился в трехэлектродной ячейке с неразделенным анодно-катодным пространством, заполненной деаэрированным раствором синтеза, под инертной атмосферой аргона на потенциостате PGSTAT30 (Autolab Eco Chimie). В качестве электрода сравнения применялся насыщенный хлоридсеребряный электрод.

Морфологию и состав синтезированных композитов изучали методами растровой (сканирующей) электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ), энергодисперсионного анализа (ЭДА), рентгенофазового анализа (РФА). Для характеристики электрохромных свойств композитного материала было изучено поглощение пленок PB-PPy на поверхности ИТО-электродов в видимой области спектра в зависимости от накладываемого внешнего потенциала.

Третья глава посвящена изучению закономерностей и условий синтеза стабильных пленок нанокompозитов PB-PPy на поверхности ИТО-электрода и анализу их свойств. Рассмотрены два одностадийных способа получения: химический (редокс-синтез) и электрохимический.

В основу метода химического осаждения композитов PB-PPy положена способность как иона Fe^{3+} , так и его комплекса $\text{Fe(III)}[\text{Fe(III)}(\text{CN})_6]$ окислять содержащийся в смешанном растворе пиррол, в результате чего одновременно образуются и глобулы проводящего полимера, и неорганический компонент в виде частиц композита $1.5/n [\text{Py}]_n \cdot \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$:



При нахождении инертного электрода внутри такого раствора синтеза во время редокс-реакции между его компонентами пленка композита осаждается на его поверхности.

Было выявлено, что на адгезию получаемых нанокompозитных пленок к электроду и их электрохимические свойства сильное влияние оказывает состав фонового электролита и концентрации компонентов реакционной смеси. Из растворов, содержащих нитрат-ионы, осаждаются однородные пленки композита PB-PPy без видимых дефектов и трещин, в то время как пленки, осажденные из хлоридных растворов, легко отслаиваются от поверхности электрода и имеют дефекты (рис. 1).

⁸ Применение метода двойных катодно-анодных импульсов потенциала (тока) для создания композитных покрытий берлинская лазурь–полипиррол на оптически прозрачных электродах / Н.В. Талагаева [и др.] // Электрохимия. 2016. 52 (1). С. 54-61.

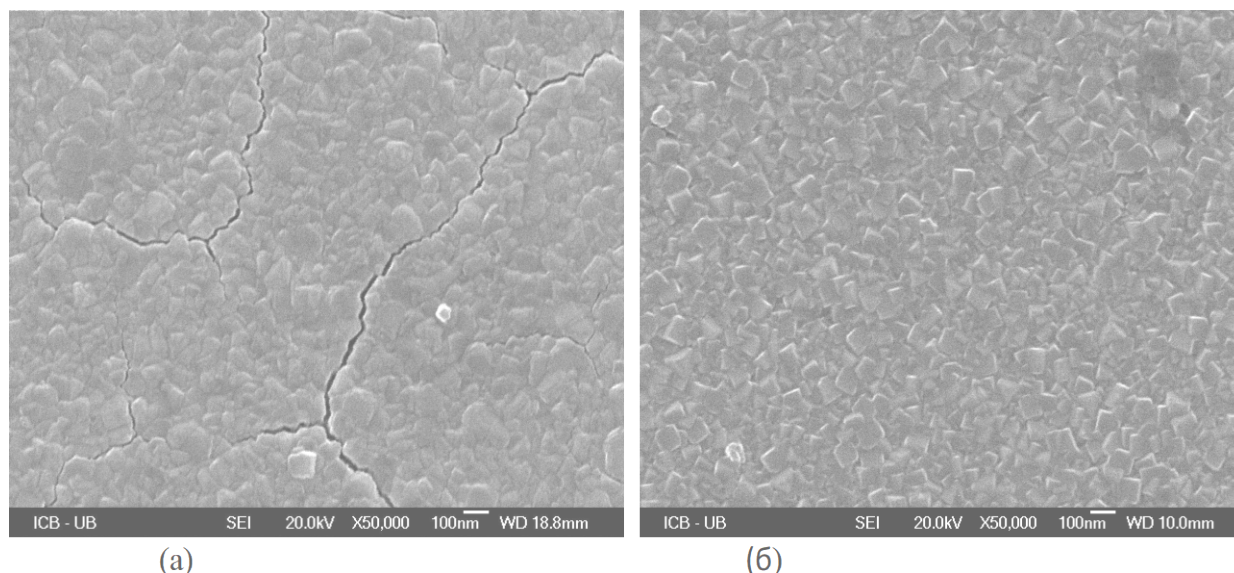


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии композитных пленок РВ-РРy, нанесенных на поверхность ИТО-электродов методом погружения в ходе редокс-синтеза в хлоридных (а) и нитратных (б) растворах

Особое внимание уделялось влиянию концентраций компонентов реакционной смеси (табл. 1) на адгезионную прочность, электрохимические свойства получаемых нанокompозитных пленок (редокс-активность) и их стабильность.

Таблица 1. Соотношение концентраций реагентов в растворе при осаждении композита РВ-РРy на поверхности инертных электродов методом редокс-синтеза.

№ системы	Раствор осаждения	
	$C_M(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})$, mM	$C_M(\text{Py})_6^{3-}$, mM
1	0.1	0.5
2		1.0
3	0.5	0.5
4		1.0
5	0.2	2.0

Редокс-активность композитных пленок РВ-РРy в области потенциалов, соответствующей обратимому переходу неорганического компонента в его восстановленную форму (берлинский белый, **PW**) в результате восстановления ионов $\text{Fe}(\text{III})$ в решетке РВ, характеризовалась методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в растворе нитратного фонового электролита. Модифицированный композитной пленкой электрод подвергался процедуре циклирования потенциала до уменьшения катодного (или анодного) заряда Q_n , пропускаемого через пленку за один цикл n , на 25-30% относительно заряда второго цикла Q_2 (рис. 2).

Для образцов композитов, полученных в различных условиях синтеза, сравнивалась скорость деградации в ходе электрохимических испытаний (рис. 3), которая вычислялась по формуле $100\% (Q_2 - Q_n) / Q_2$ для цикла n . При изменении соотношения концентраций окислителя и восстановителя в сторону повышения содержания солей железа (III) уменьшается однородность пленок, их адгезия к поверхности электрода, стабильность свойств полученных материалов.

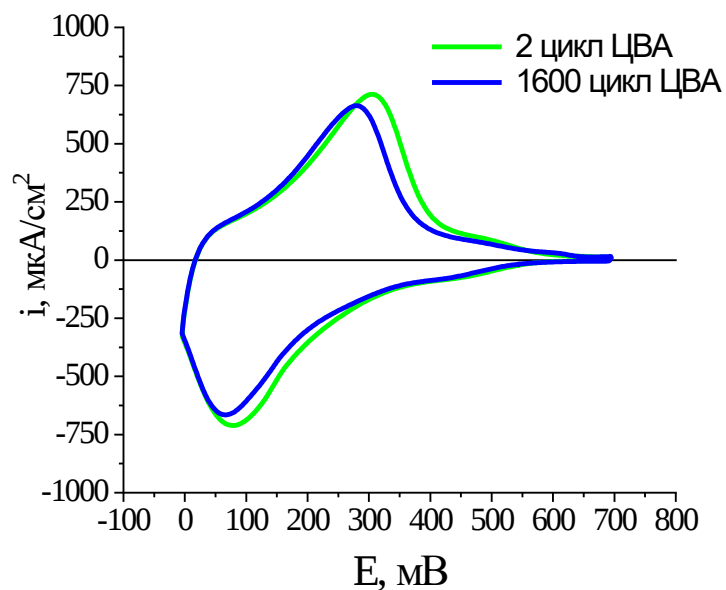


Рис. 2. ЦВА для пленки композита РВ-РРy, полученного методом редокс-синтеза (система 2), в нитратном фоновом электролите (0.1 М KNO_3 + 0.1 М HNO_3). Скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

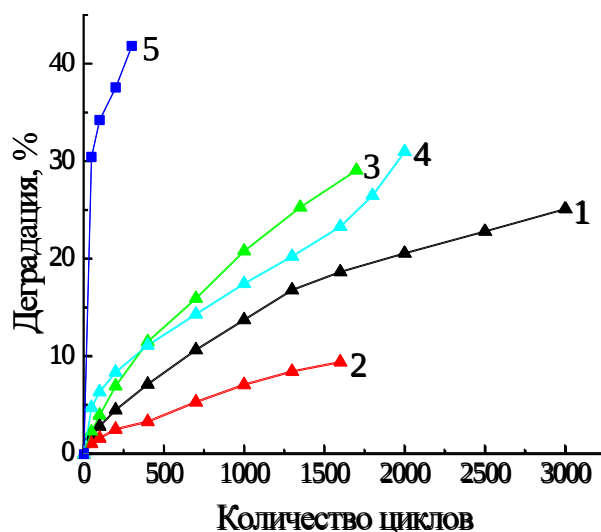


Рис. 3. Степень деградации пленки чистой РВ и композитных пленок РВ-РРy, полученных из растворов с различными концентрациями реагентов методом редокс-синтеза на поверхности ИТО-электродов. Номера кривых соответствуют системам синтеза (согласно табл. 1): кривая 1 - система 1, кривая 2 – система 2 и т.д., кривая 5 – пленка чистой РВ.

Для образцов, синтезированных химическим методом, получены ПЭМ-микрофотографии пленки, осаждающейся в ходе синтеза на стенках колбы. Из представленных микрофотографий видно (рис. 4), что пленка содержит оба компонента: РВ и полипиррол, - причем с увеличением концентрации мономера в растворе синтеза доля полимера в пленке также увеличивается.

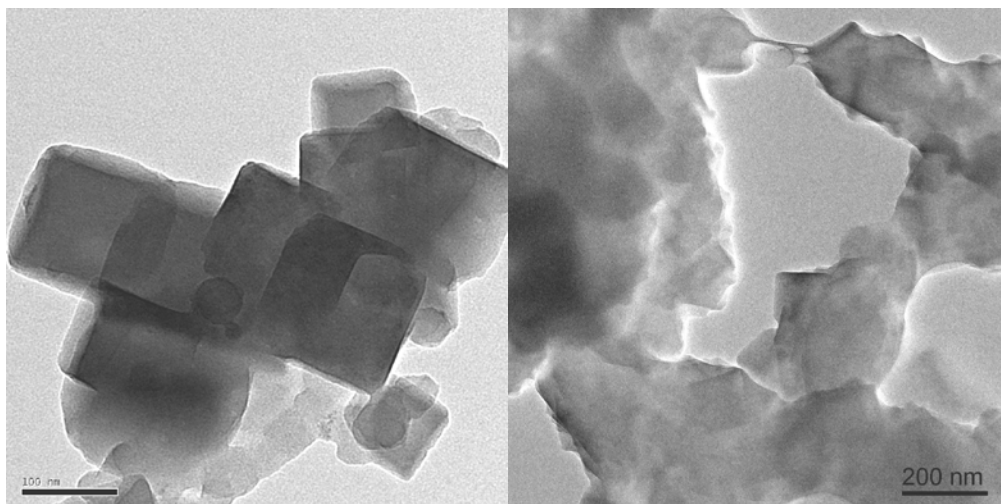
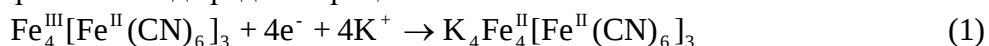


Рис. 4. ПЭМ-микрофотографии композитных пленок РВ-РРу, полученных редокс-синтезом из смешанных растворов (таблица 1, системы 1 и 2).

Сопоставление полученных данных по электрохимической стабильности пленок чистой РВ и композита РВ-РРу свидетельствует о том, что композитный материал менее подвержен деградации благодаря стабилизирующему действию полипиррольной матрицы, ограничивающей отслоение кристаллов РВ от электрода и обеспечивающей электронный к электроду. Причиной деградации в ходе многократных переходов РВ-РВ в случае и чистой РВ, и композитного материала может являться разрушение кристаллов РВ из-за сорбции-десорбции ионов электролита в ходе редокс-процесса:



Вызывает интерес стабильность второго редокс-перехода - при окислении РВ с образованием берлинского зеленого (**BG**). Предполагается⁹, что обратимое окисление РВ сопровождается сорбцией-десорбцией анионов, А:



Следует отметить, что если влияние природы и зарядов катионов фонового раствора на восстановительный переход (1) довольно хорошо изучено¹⁰, то информация о влиянии природы аниона на окислительный переход (2) практически отсутствует.

Для изучения этого вопроса проводился ряд экспериментов, в которых композитные пленки РВ-РРу, полученные редокс-синтезом в системе 1 (табл. 1), подвергались многократному циклированию потенциала в 0.05 н растворах неорганических и органических кислот, различающихся зарядом и размером аниона, а также в растворах этих кислот, частично нейтрализованных гидроксидом калия. Обнаружено, что при отсутствии в фоновом растворе ионов калия изменяется форма ЦВА-кривых, соответствующих восстановительному и окислительному редокс-переходам.

Кроме того, для редокс-перехода РВ-BG изменяется форма редокс-откликов при изменении анионного состава раствора (рис. 5) и скорость деградации неорганического компонента в пленке (рис. 6). Тем не менее, даже в случае окислительного перехода стабильность композита РВ-РРу оказывается выше, чем для чистой РВ.

⁹ Electrochemistry of Prussian Blue Modified Electrodes: An Electrochemical Preparation Method / K. Itaya // J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology. 1982. 129 (7). P. 1498-1500.

¹⁰ Spectroelectrochemistry and Electrochemical Preparation Method of Prussian Blue Modified Electrodes / K. Itaya [et al.] // J. Am. Chem. Soc. 1982. 104. P. 4767-4772.

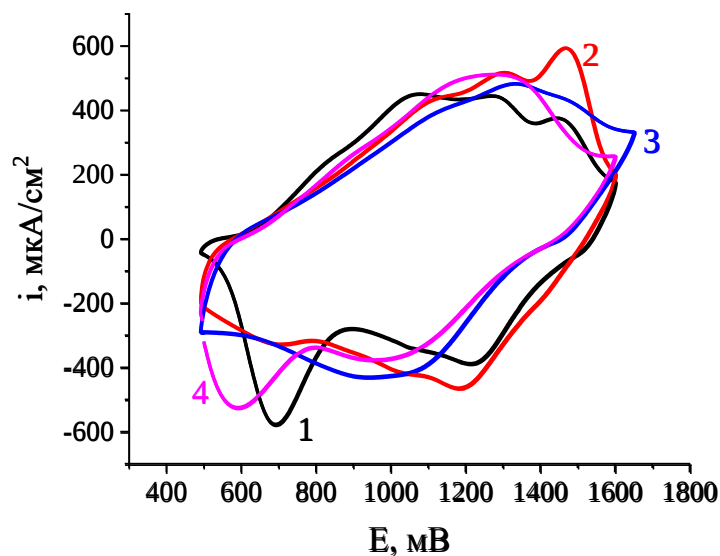


Рис. 5. ЦВА-кривые ИТО-электрода с композитной пленкой PB-PPy в различных фоновых электролитах 0.05 н.: 1 - HNO_3 , 2 - H_3PO_4 , 3 - $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$, 4 - $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

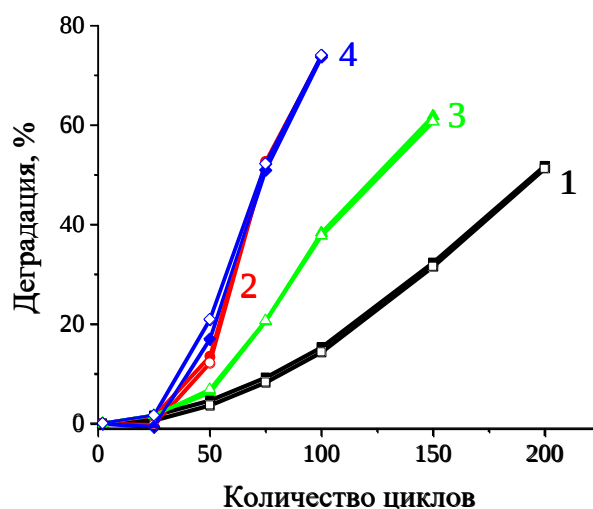


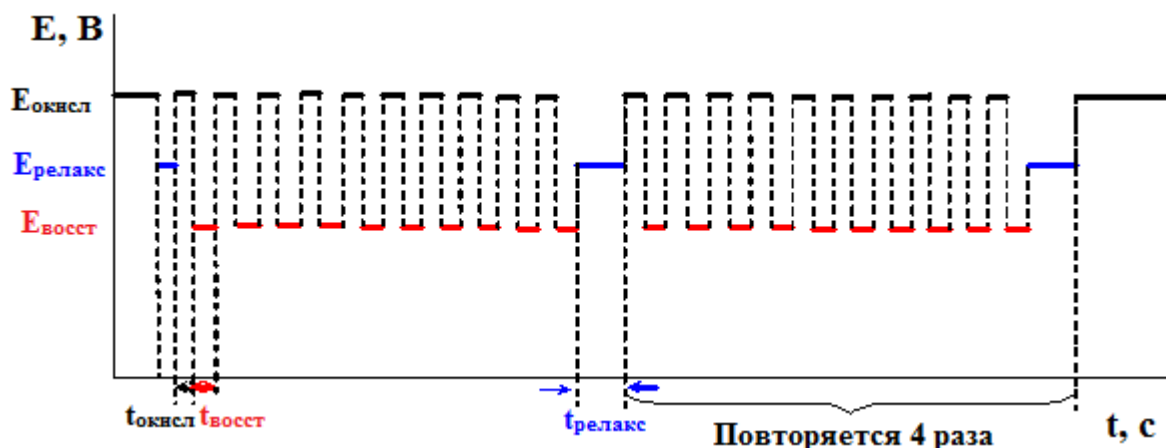
Рис. 6. Степень деградации композитных пленок PB-PPy на поверхности ИТО-электродов при исследовании стабильности их токового отклика в потенциодинамическом режиме в различных фоновых электролитах: 1 - 0.04 н. HNO_3 + 0.01 н. KNO_3 , 2 - 0.04 н. H_3PO_4 + 0.01 н. K_2HPO_4 , 3 - 0.04 н. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ + 0.01 н. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{K}$, 4 - 0.04 н. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ + 0.01 н. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\text{K}$. Заполненные точки – степень деградации пленок, рассчитываемых по убыли положительного заряда, пропускаемого через пленку за один цикл ЦВА, прозрачные точки – степень деградации пленок, рассчитываемых по убыли отрицательного заряда, пропускаемого через пленку за один цикл ЦВА.

Полученные данные указывают на то, что стабильность электрохимических свойств PB в композитном материале (как и чистой PB) выше для восстановительного редокс-перехода в сравнении с окислительным и зависит не только от состава растворов синтеза, но и от состава растворов, в которых проводятся дальнейшие испытания.

При электрохимическом методе синтеза композитных пленок подбирались режим двойных катодно-анодных импульсов (потенцио-, E-pulse, или гальваностатический, I-pulse; рис. 7), количество импульсов в серии, количество серий импульсов, концентрации

реагентов в смешанном растворе, содержащем прекурсоры обоих индивидуальных компонентов в нитратном фоновом электролите. Варьируемые параметры (варианты синтеза) приведены в таблице 2. При чередовании процессов восстановления солей железа (III) с образованием РВ в ходе катодного импульса и окисления пиррола с образованием полипиррола при анодной поляризации образуется слой нанокompозита РВ-РРу мозаичной структуры. Процедура начинается и завершается осаждением полипиррольной пленки для повышения адгезии и стабильности пленок.

(а)



(б)

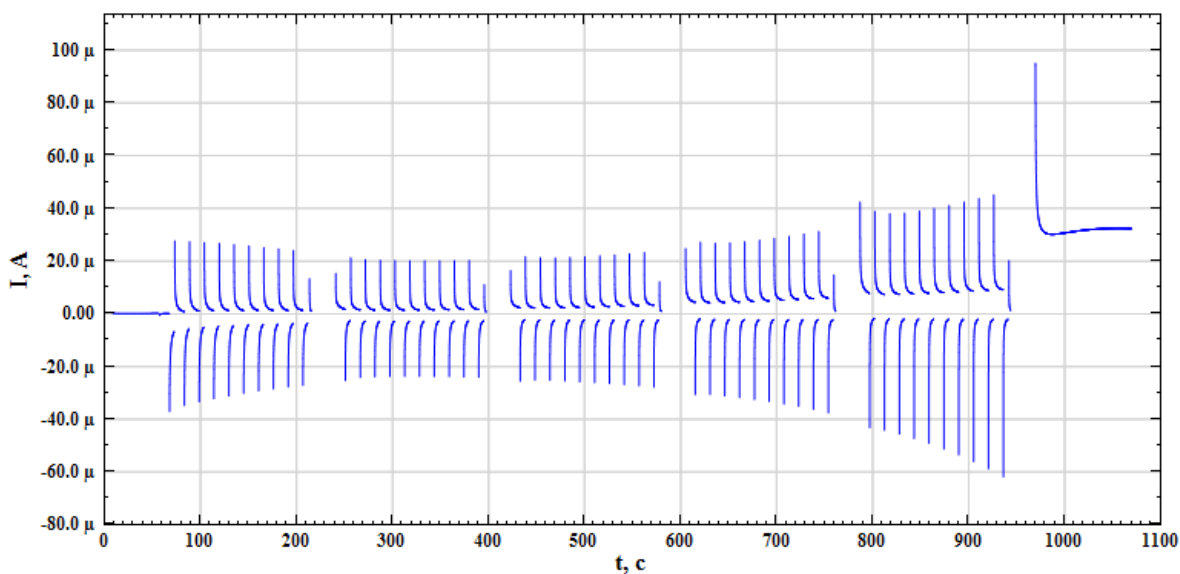


Рис. 7. (а) Вариант импульсного режима осаждения с контролем потенциала E-pulse, реализуемого наложением нескольких серий чередующихся импульсов потенциала окисления $E_{\text{окисл}}$ на период времени $t_{\text{окисл}}$ и потенциала восстановления $E_{\text{восст}}$ на период времени $t_{\text{восст}}$; серии разделены периодами релаксации $t_{\text{релакс}}$, в течение которого накладывается потенциал разомкнутой цепи $E_{\text{релакс}}$; (б) изменение токов в процессе осаждения, осуществляемого по импульсной процедуре (а). Поляризация в режиме с контролем тока проводится аналогичным образом.

Таблица 2. Условия получения образцов композита PB-PPy и индивидуальных компонентов на поверхности ИТО-электродов электрохимическим методом синтеза

№ системы	Состав образца (по компонентам)	Раствор осаждения		Режим поляризации	Число серий импульсов	Число импульсов в серии
		$C_M(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})$, мМ	$C_M(\text{Py})_6^{3-}$, мМ			
1	PB-PPy	0.1	1.0	E-pulse	2	25
2					5	10
3				I-pulse	2	25
4					5	10
5		0.5	1.0	E-pulse	2	25
6					5	10
7				I-pulse	2	25
8					5	10
9	PB	0.1	0	E-pulse	2	25
10		0.5	0		5	10
11		0.1	0	I-pulse	2	25
12		0.5	0		5	10
13		0.1	0	I-pulse	2	25
14		0.5	0		5	10
15	Py	0	1.0	I-pulse	5	10
16				E-pulse		

Было выявлено, что при увеличении количества импульсов в серии и сокращении числа серий концентрации реагентов вблизи поверхности электрода не успевают обновляться, что отрицательно сказывается на однородности осаждаемой композитной пленки и, как следствие, на ее адгезии к поверхности электрода и стабильности электрохимического отклика.

Образцы нанокомпозита PB-PPy, полученные при одинаковом количестве серий и импульсов, но в разных режимах поляризации, также имели разные свойства. Пленки, осаждаемые в режиме контроля тока, где фактически задается скорость протекания электрохимических реакций, оказались менее стабильны по сравнению с пленками, полученными в режиме контроля потенциала, что объясняется протеканием побочных процессов (сопровожаемых соответствующим смещением измеряемого потенциала) при расходовании реагентов вблизи поверхности электрода.

По аналогии с композитными пленками, осажденными методом редокс-синтеза, было оценено влияние концентраций компонентов реакционной смеси на характеристики пленок, получаемых электрохимически (рис. 8). Полученные результаты согласуются с выводами, сделанными для композитных пленок, осажденных методом редокс-синтеза: при изменении соотношения концентраций реагентов в сторону повышения содержания пиррола в растворе синтеза повышается однородность осаждаемых пленок и стабильность их свойств.

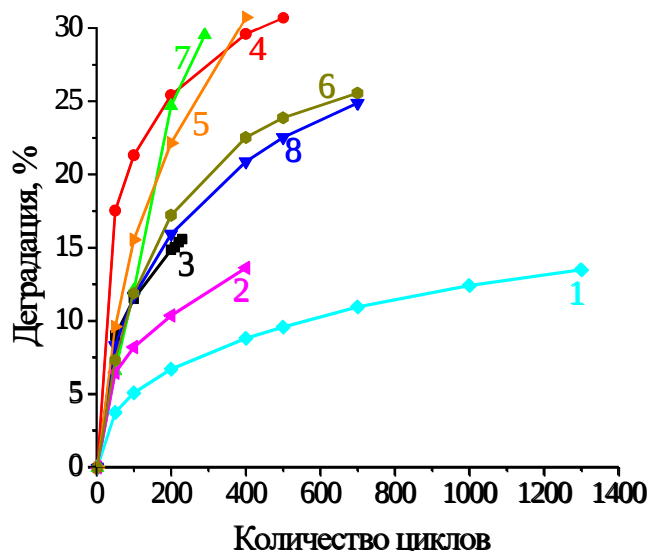


Рис. 8. Степень деградации композитных пленок PB-PPy, полученных в системах 1-8 (таблица 2) методом электрохимического синтеза на поверхности ИТО-электродов.

На основании качественного анализа адгезионной прочности пленок и электрохимической стабильности выбрана оптимальная процедура синтеза пленок, имеющих довольно плотный и равномерный рельеф (рис. 9). Получить данные ПЭМ для таких пленок не удалось из-за невозможности их снятия с поверхности электрода (даже механическим стиранием) вследствие высокой адгезии. Наилучшими характеристиками обладали пленки, полученные по процедуре E-pulse из растворов 0.1 мМ нитрата железа (III), 0.1 мМ феррицианида калия и 1.0 мМ пиррола (таблица 2, системы 1 и 2).

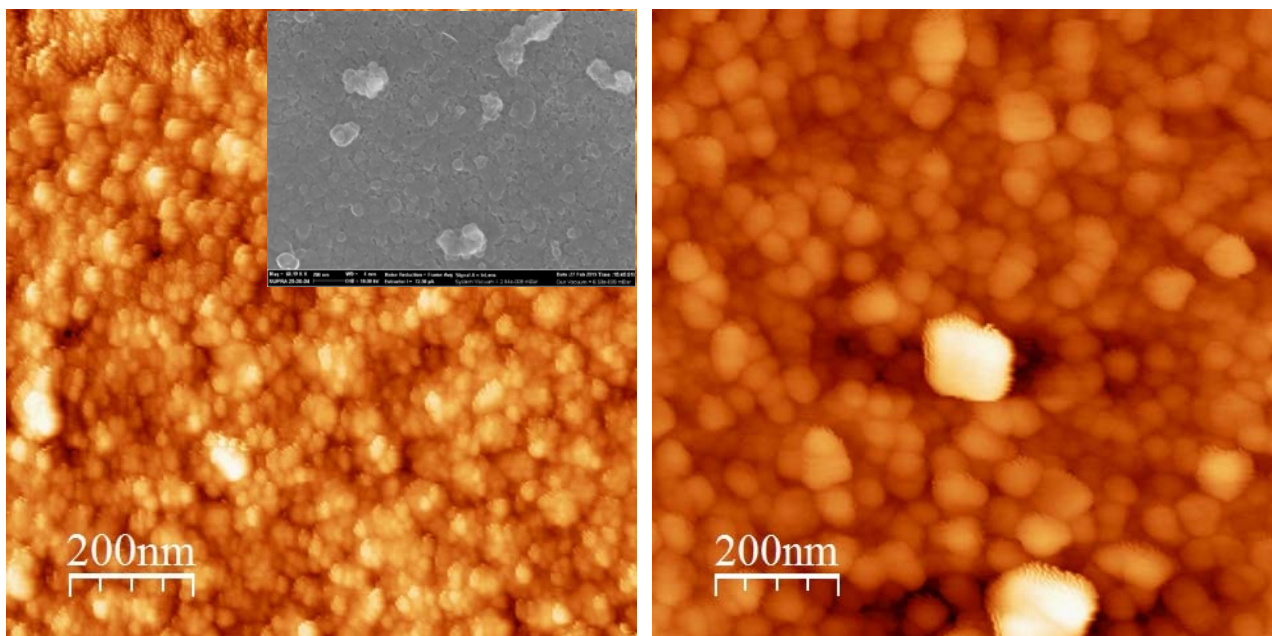


Рис. 9. АСМ-изображения поверхности пленок PB-PPy, полученных в режимах E-pulse (а) и I-pulse (б). На врезке: СЭМ-микрофотография пленки, полученной в режиме E-pulse.

Четвертая глава посвящена изучению электрохромных свойств и стабильности электрохромного перехода композитных пленок PB-PPy, а также их электрокаталитической

активности в реакциях восстановления пероксида водорода и окисления сульфитов в модельных растворах и реальных сложных системах.

Для определения электрохромных свойств проводились спектроэлектрохимические измерения методом ЦВА в пределах изменения значения потенциала от -0.100 В до 0.545 В при одновременной (синхронной) регистрации поглощения композитной пленки при длине волны 720 нм, соответствующей максимуму поглощения РВ и слабому поглощению РW, т.е. максимальной разности поглощений в видимой области спектра (рис. 10).

Спектроэлектрохимические измерения проводили до уменьшения катодного (или анодного) заряда, пропускаемого через пленку за один цикл ЦВА, на 25-30% относительно заряда второго цикла. Было обнаружено, что уменьшение редокс-заряда хорошо коррелирует с уменьшением поглощения пленки композита (рис. 11). Следовательно, метод ЦВА может применяться также для определения стабильности электрохромного перехода исследуемых пленок.

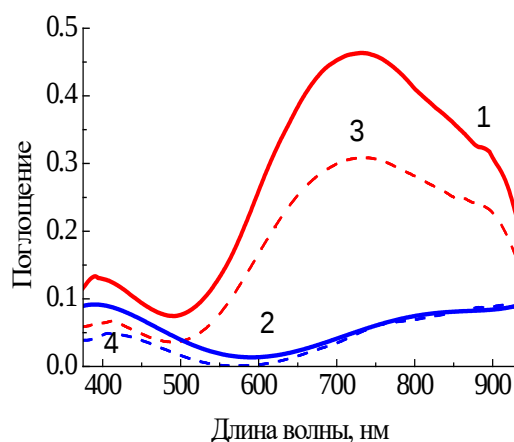


Рис. 10. Изменение поглощения композитной пленки РВ-РРy (редокс-синтез, система 2) при потенциостатической поляризации: 1, 3 - $+0.545$ В, 2, 4 - -0.100 В. Кривые 3, 4 для пленки после деградационных испытаний методом ЦВА до достижения степени деградации 10%.

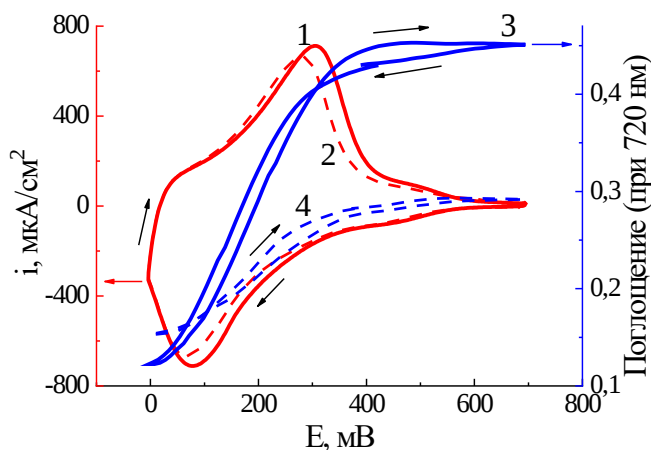


Рис. 11. Изменение токового отклика (кривые 1, 2) и оптического поглощения при 720 нм (кривые 3, 4), регистрируемых в потенциодинамическом режиме поляризации композитной пленки РВ-РРy, полученной редокс-синтезом в системе 2 (табл. 2). Кривые 1 и 3 – исходная пленка (2 цикл ЦВА), кривые 2 и 4 – пленка после 1600 циклов ЦВА. Скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

В таблице 3 сравниваются стабильность электрохромных свойств и контрастность цветоперехода композитных пленок РВ-РРу, полученных различными способами. Видно, что композитные пленки, полученные редокс-синтезом в системах 1 и 2 (табл. 1), обладают высокой контрастностью цветоперехода и стабильным электрохромным откликом. Пленки, полученные на поверхности ИТО-электродов электрохимически в системе 2 (табл. 2), также являются высокостабильными, но содержание РВ в них невелико, вследствие чего невелико значение коэффициента контрастности цветоперехода (ССС).

Были проведены также испытания модели электрохромного устройства, состоящего из ИТО-электрода со слоем композита РВ-РРу, полученного в системах 1 и 2 (табл. 1), мембраны Nafion 211 в смешанной калиево-водородной форме и второго плоскопараллельного ИТО-электрода. Испытания такого прототипа показали, что при ступенчатом наложении потенциала (пара катодно-анодных импульсов потенциала - один цикл работы электрохромного устройства) за 300 циклов работы устройства токовый отклик не снижался, что подтверждает стабильность исследуемых пленок.

Таблица 3. Основные характеристики электрохромных пленок РВ-РРу.

Состав смешанного раствора	Система	Фотография	ССС	Число циклов, i	Степень деградации, χ_i , %
Электрохимический синтез (по табл. 1)					
0.5 мМ $[\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]^*$	11		3.9	100	50
0.1 мМ $[\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] + 1.0 \text{ мМ Ру}$	1		5.6	1700	25
0.5 мМ $[\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] + 1.0 \text{ мМ Ру}$	6		3.9	1000	30
Химический (редокс-) синтез (по табл. 2)					
0.1 мМ $[\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] + 0.5 \text{ мМ Ру}$	1		8.9	3000	25
0.1 мМ $[\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] + 1.0 \text{ мМ Ру}$	2		9.2	1600	9.5
0.5 мМ $[\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] + 0.5 \text{ мМ Ру}$	3		5.3	1700	30
0.5 мМ $[\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] + 1.0 \text{ мМ Ру}$	4		6.0	2000	30

* Нанесение пленки чистой РВ из раствора, не содержащего пиррол

Проверка электрокаталитической активности наиболее стабильных композитных пленок РВ-РРу (системы 1 и 2, табл. 1) проводилась как в достаточно изученной для подобных материалов реакции электровосстановления пероксида водорода⁴, так и для

реакции окисления сульфитов, описанной наиболее полно для чистой РВ⁵. Для экспериментов использовались модельные буферные растворы с pH 6.

При проверке электрокаталитических свойств РВ в отношении окисления сульфит-ионов оказалось, что образцы системы 1 (табл. 1) являются более подходящими для количественного определения общего содержания диоксида серы в растворах.

Сопоставление стабильности амперометрического отклика композитной пленки (система 1) в 1 мМ пероксида водорода в 1 мМ сульфите натрия (рис. 12) показывает, что деградация токового отклика пленок РВ-РРу в содержащем пероксид водорода растворе наступает уже через 15 мин непрерывных измерений (при потенциале -0.05 В), тогда как для сульфитного раствора стабильность отклика гораздо выше - 35 мин (при потенциале 1.2 В). Уменьшение стабильности пленки в растворе пероксида водорода связано с образованием гидроксильных радикалов, способствующих разрушению как РВ, так и матрицы полипиррола. Необратимая деградация пленки чистой РВ при тех же условиях происходит за 1 мин.

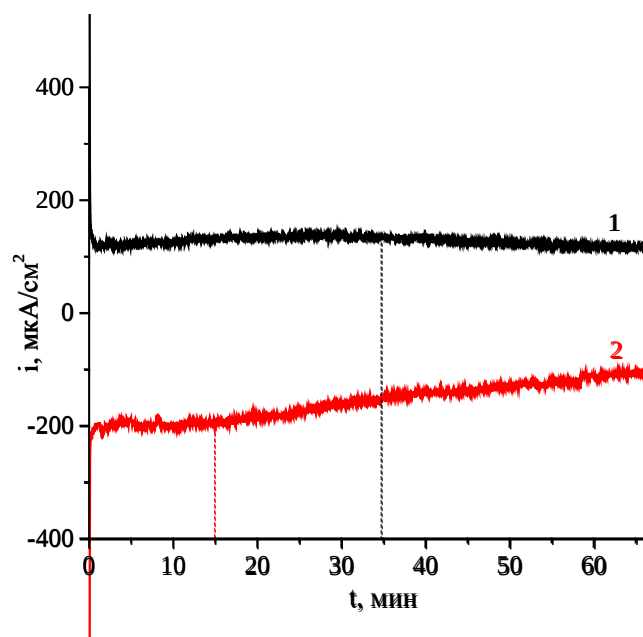


Рис. 12. Сравнение стабильности амперометрического отклика композитной пленки РВ-РРу (система 1, табл. 2) в 1 мМ сульфите натрия pH 6 (1) и 1 мМ пероксиде водорода pH 6 (2).

Для проверки работы композитных пленок в реальных объектах - системах, содержащих пероксид водорода или общий диоксид серы, в фоновый раствор вводили аликвоту (0.5-1 мл) молока или сока (с известной концентрацией пероксида водорода) или вина (белое, розовое, красное). На основании калибровочных зависимостей плотности тока от концентрации детектируемых веществ в модельных растворах определяли концентрации этих веществ в реальных сложных объектах.

Следует отметить, что количественное определение пероксида водорода в непрозрачном коллоидном растворе сложного состава, которым является молоко, впервые удалось осуществить в данной работе. Для диоксида серы в вине достоверность результатов амперометрического анализа была подтверждена сравнением с результатами титриметрического метода по ГОСТ 32115-2013. Как видно из таблицы 4, результаты двух методов являются сопоставимыми, при этом очевидными преимуществами электрохимического метода определения являются экспрессность (до 1 мин), малые объемы проб и простота процедуры пробоподготовки.

Таблица 4. Результаты определения концентрации диоксида серы в белом вине с использованием различных методов.

Концентрация SO ₂ в вине, определенная	
по методике ГОСТ 32115-2013	амперометрическим методом
146 ± 5 мг/л	141 ± 2 мг/л

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Метод одноэтапного электрохимического осаждения, состоящий в наложении серии двойных катодно-анодных импульсов потенциала или тока на электрод, погруженный в смешанный раствор компонентов синтеза, адаптирован для получения стабильных наноструктурированных композитных пленок РВ-РРу на оптически прозрачных электродах.

2. Установлено, что способ синтеза (редокс- или электрохимический) и условия осаждения: концентрация компонентов в смешанном растворе синтеза, время контакта электрода с раствором, а также продолжительность и количество катодно-анодных импульсов для электрохимического синтеза - определяют морфологию образующихся пленок и их адгезию к поверхности электрода.

3. Показано, что композитные пленки РВ-РРу, полученные методами одноэтапного редокс- и электрохимического осаждения на поверхности инертных электродов (платиновый; стеклогуглеродный; выполненный в виде стеклянных пластин, покрытых проводящим оксидным слоем), обладают электрохромной и электрокаталитической активностью и отличаются от известных аналогов повышенной стабильностью электрохимического отклика.

4. Предложен способ сравнительной оценки стабильности композитных пленок неорганический компонент-проводящий полимер путем введения количественного критерия, рассчитываемого по убыли редокс-заряда при стресс-тестировании композитных пленок в потенциодинамическом режиме поляризации в области редокс-активности неорганического компонента и проводящего полимера. Показано, что введенный критерий позволяет предсказать стабильность пленок при электрохромных и электрокаталитических испытаниях.

5. Впервые определены параметры редокс- и электрохимического осаждения, при которых формируются композитные пленки, обладающие высоким коэффициентом контрастности цветоперехода (8-9) и стабильностью электрохромного отклика.

6. Показано, что полипиррольная матрица не только способствует улучшению адгезии пленки к поверхности электрода, но и ограничивает отслоение кристаллов РВ от поверхности электрода как при катодном (РВ-РВ), так и при анодном (РВ-РВ) редокс-превращении.

7. Установлено, что РВ, стабилизированная полипиррольной матрицей, является эффективным электрокатализатором реакций восстановления пероксида водорода и окисления сульфит-ионов, и полученные электроды работают не только в модельных растворах, но и в реальных сложных системах (молоко, вино, сок).

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи

1. N.V. Talagaeva, E.V. Zolotukhina, P. A. Pisareva, M.A. Vorotyntsev. Electrochromic properties of Prussian Blue-polypyrrole composite films in dependence on parameters of synthetic procedure // Journal of Solid State Electrochemistry. 2016. V.20. Is.5. P. 1235-1240.
2. N. V. Talagaeva, E. V. Zolotukhina, P.A. Pisareva, M.A. Vorotyntsev. Nanostructured Prussian Blue-polypyrrole (PB/PPy) composite coatings with electrochromic properties // Mendelev Communications. 2016. V. 26 №.2 P. 119-120.

3. *Н. В. Талагаева, П. А. Писарева, А. К. Гребенко, М. А. Воротынцев, Е. В. Золотухина.* Применение метода двойных катодно-анодных импульсов потенциала (тока) для создания композитных покрытий берлинская лазурь–полипиррол на оптически прозрачных электродах // *Электрохимия.* 2016. Т. 52. № 1. С. 54–61. [*N.V. Talagaeva, P.A. Pisareva, A.K. Grebenko, M.A. Vorotyntsev, E.V. Zolotukhina.* The method of double cathodic-anodic potential (current) pulses for synthesis of composite coatings Prussian Blue–polypyrrole on optically transparent electrodes // *Russian Journal of Electrochemistry.* 2016. V. 52. No. 1. P. 46–52]
4. *N.V. Talagaeva, E. V. Zolotukhina, I. Bezverkhyy, D.V. Konev, Y. Lacroute, E. Yu. Maksimova, S. L. Koryakin, M. A. Vorotyntsev.* Stability of Prussian Blue-polypyrrole (PB/PPy) composite films synthesized via one-step redox-reaction procedure // *Journal of Solid State Electrochemistry.* 2015. V.19, Is.9, P. 2701-2709.
5. *K.V. Gor'kov, N.V. Talagaeva, J.C. Hierso, I.S. Bezverkhyy, P.A. Pisareva, M.A. Vorotyntsev, E.V. Zolotukhina.* Pd–PPy nanocomposite on the surface of carbon nanotubes: synthesis and catalytic activity // *Surface Innovations.* 2017. V. 5, Is. 3, P. 121-129.

Патенты

1. Патент RU 2614290 С2. Заявка 2015123279/05(036289) от 17.06.2015 Способ получения композитных пленок берлинская лазурь/полипиррол со стабильным электрохромным переходом / Золотухина Е.В., Талагаева Н.В., Воротынцев М.А. Опубликовано: 24.03.2017 Бюл. № 9

Тезисы докладов

1. *E.V. Zolotukhina, N.V. Talagaeva, P.A. Pisareva, M.A. Vorotyntsev.* Electrochromic stability of Prussian Blue-polypyrrole nanocomposite films // International Conference «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes». Сочи. 25-30 мая 2015г.
2. *E.V. Zolotukhina, N.V. Talagaeva, P.A. Pisareva, M.A. Vorotyntsev.* Electrochromic stability of Prussian Blue-polypyrrole nanocomposite films // International workshop on the Electrochemistry of Electroactive materials (WEEM). 30.05-05.06.2015. (Germany)
3. *N.V. Talagaeva, E.V. Zolotukhina, P.A. Pisareva, M.A. Vorotyntsev.* Redox and electrochromic properties of Prussian Blue-polypyrrole nanocomposite films // 10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry, October 20-23, 2015, Moscow, Russia.
4. *Талагаева Н.В., Золотухина Е.В., Писарева П.А., Воротынцев М.А.* Редокс- и электрохромные свойства композитных пленок берлинская лазурь-полипиррол // Всероссийская молодёжная конференция с международным участием "Химическая технология функциональных наноматериалов". Москва. 26-27 ноября 2015г.
5. *Талагаева Н.В., Писарева П.А.* Электрохромные свойства композитных пленок берлинская лазурь-полипиррол // XXIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва. 11-15 апреля 2016г.
6. *N. Talagaeva, E. Zolotukhina, M. Vorotyntsev.* Electrochemical properties of Prussian Blue-polypyrrole composite // International Conference «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes». Сочи. 23-27 мая 2017г.
7. *Талагаева Н.В., Золотухина Е.В., Воротынцев М.А.* Электрохимические свойства композита берлинская лазурь–полипиррол // VI Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы». Иваново. 1–4 июля 2017г.