

УДК 621.3.049.77

Е.Е. Шумская¹, Х.А. Новик¹, Т.В. Жидко¹, Ж.В. Игнатович¹,
Михалко А.М.², А.А. Рогачев^{1,2},

¹Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

²Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины,
Гомель, Беларусь

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТОКОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ И МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Введение. Композиционные материалы на основе металлических наночастиц и проводящих полимеров привлекают внимание как в академических кругах, так и в промышленности из-за их структурного разнообразия, гибкости и устойчивости, а также высокой пористости и развитой поверхности. Полимеры, такие как полипиррол (PP) и полианилин (PANI), сочетаются с различными неорганическими материалами, включая металлические наночастицы (Ag, Au, Cu и Pd), образуя нанокомпозиты с высокими проводимостью, каталитической активностью, термоэлектрическими свойствами [1]. Такие нанокомпозиты (НК) активно исследуются, т.к. потенциально могут иметь разнообразные применения: электрокатализ, защита от коррозии, материалы для производства сенсоров [2, 3].

Активно изучается включение магнитных оксидов железа в такие полимерные матрицы, поскольку материалы, обладающие как высокой проводимостью, так и высокой магнитной восприимчивостью, могут использоваться в нелинейной оптике, для электрического и магнитного экранирования, а также в качестве поглотителей микроволн. В последние несколько лет рассматриваются различные методы включения наночастиц Fe₃O₄, α-Fe₂O₃, γ-Fe₂O₃ в полимерные PANI и PP матрицы [4]. Подготовленные нанокомпозиты представляли собой объемные материалы, отдельные микро-/наночастицы или тонкие слои, в зависимости от способа приготовления. В работе предлагаются способы синтеза полимерных матриц на основе PANI и PP с включенными в них наночастицами магнетита и серебра.

Приборы и методы. Получение композита PP+ Fe₃O₄ осуществлялось в две стадии.

Получение PP. В 200 мл дистиллированной воды растворили 0,3 г. метилоранжа. К этому раствору добавили 0,7 мл пиррола (раствор А). В отдельном стакане в 25 мл дистиллированной воде растворили 2,7 г гексагидрата FeCl₃ (раствор В). К раствору А при перемешивании

на магнитной мешалке по каплям добавляли раствор В. Перемешивали 24 часа. Полученный осадок отфильтровали на фильтре Шотта с промывкой дистиллированной водой до бесцветного фильтрата, затем промыли этанолом и высушили.

Модификация PP магнетитом. Получение композита магнетит-серебро осуществлялось в две стадии. На первой стадии получили наночастицы магнетита путем соосаждения солей железа в водно-аммиачной среде. Приготовили 2 раствора. Первый содержал: 0,04н HCl; 0,15 М FeSO₄; 0,3 М FeCl₃. Второй – 0,1М гидразин солянокислый; 2,2 М аммиак и дистиллированную воду (до 2,5 мл). Охладили. В УЗ-ванне в раствор 2 добавили 0,3 мл раствора 1 и обрабатывали 2 часа. Отчистку от реакционной среды осуществляли центрифугированием (6000 об./мин., 20 мин.) с последующей промывкой дистиллированной водой и этанолом. 200 мг PP респупендировали в 100 мл воды, добавили 5 мл 1 М водного раствора FeCl₃·6H₂O и 5 мл 0.5 М водного раствора FeSO₄·7H₂O. Реакционную смесь медленно нагрели до 60 °С при перемешивании на магнитной мешалке. Добавили 5 мл 25% раствора NH₄OH. Продолжили перемешивать 5 ч., убрав нагревание. Полученный композит отчищали центрифугированием с последующей промывкой дистиллированной водой и этанолом.

Получение композита PANI-Ag-Fe₃O₄ осуществлялось в две стадии.

Получение композита PANI -Ag. К 200 мл. дистиллированной воды добавили 1,8 мл анилина при перемешивании на магнитной мешалке. К полученной эмульсии добавили 0,272 г. AgNO₃ и продолжали перемешивать на свету в течение 6 ч. Композит центрифугировали (6000 об./мин., 20 мин), 2 раза промыли дистиллированной водой.

Модификация композита PANI-Ag магнетитом. Процесс осуществляли аналогично стадии 2 синтеза PP -Fe₃O₄: к суспензии композита PANI -Ag добавили 5 мл 1 М водного раствора FeCl₃·6H₂O и 5 мл 0.5 М водного раствора FeSO₄·7H₂O. Реакционную смесь продули аргоном в течение 10 минут и нагрели до 60 °С при перемешивании на магнитной мешалке. Добавили 5 мл 25% раствора NH₄OH. Продолжили перемешивать 5 ч., убрав нагревание. Полученный композит отчищали центрифугированием с последующей промывкой дистиллированной водой и этанолом.

Определение морфологии и элементного состава композитов проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЕМ, JEOL JEM-4000) и энергодисперсионного рентгеновского

анализа (ЭДА, Bruker XFlash MIN SVE) на поверхности конгломератов наночастиц.

Результаты и обсуждения. Синтезированные по предложенной методике РР и композит на его основе представляют собой суспензии, которые при высушивании образуют на поверхности тонкие равномерные пленки (рисунок 1). Частицы магнетита равномерно распределены по РР и в зависимости от концентрации могут располагаться в полимерной матрице либо отдельными частицами, либо конгломератами (в нашем случае), либо сплошной пленкой. По данным ЭДС количество магнетита в композите до 50%, наночастиц серебра – до 5%.

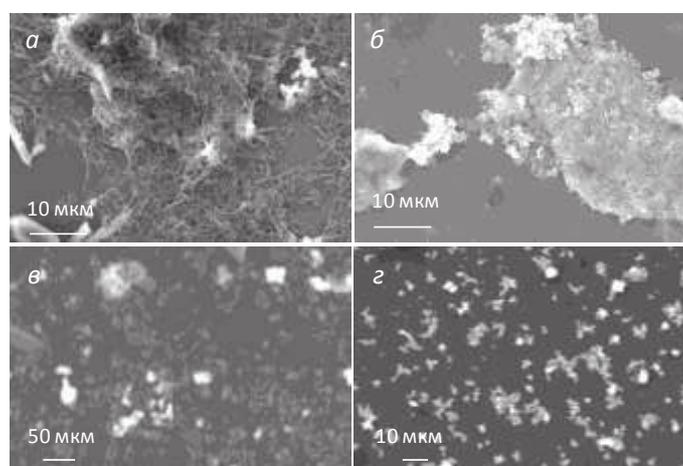


Рисунок 1 – Полипиррол (а), полипиррол, модифицированный магнетитом (б), полианилин (в), полианилин, модифицированный магнетитом (г)

Пленки PANI и композита на его основе имеют выраженный темно-зеленый цвет. Частицы магнетита равномерно распределены по PANI (рисунок 1г) и в зависимости от концентрации располагаются в полимерной матрице отдельными частицами/ конгломератами либо сплошной пленкой. ЭДС анализ показал наличие магнетита в композите до 50%.

Физические свойства проводящих композитов зависят от степени их легирования. Окислительно-восстановительные реакции, происходящие в композите при воздействии на такие покрытия различных веществ, в том числе газов, могут вызвать изменения сопротивления и работу выхода такого чувствительного материала. Для пленок РР и PANI анализируемыми газами могут быть NH_3 , NO_2 , I_2 , H_2S и другие газы, которые будут участвовать в окислительно-восстановительных реакциях. На рисунке 2 представлена

принципиальная схема простого газового сенсора на основе предложенных PP и PANI композитов.

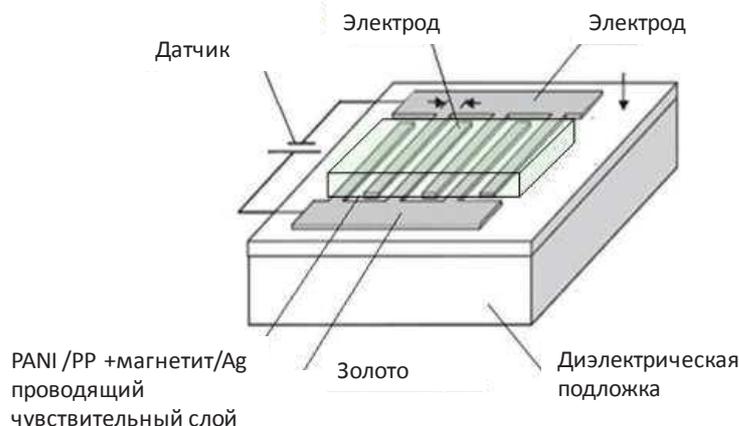


Рисунок 2 – Принципиальная схема газового сенсора

Миниатюрный датчик может использоваться как отдельно, так и в виде набора нескольких (десятков) датчиков и могут служить в качестве чувствительных систем обнаружения опасных и технологических газов [5]. На основе предложенных композитов может быть разработана «умная упаковка» - этикетка для упаковок, показывающая процесс изменения качества продуктов питания.

ЛИТАРАТУРА

1. Ultra-sensitive polyaniline-iron oxide nanocomposite room temperature flexible ammonia sensor / V. A. Online et al. // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5. – P. 68964–68971.
2. Gas Sensors Based on Conducting Polymers / H. Bai and G. Shi // 2007. – P. 267–307.
3. Biosensors and Bioelectronics Polymer thin films embedded with metal nanoparticles for electrochemical biosensors applications / S. Prakash et al. // Biosens. Bioelectron. – 2012. – P. 1–11.
4. Application of Nanoparticles in Electrochemical Sensors and Biosensors / X. Luo et al. // 2005. – P. 319–326.
5. Molecular structure, optical, electrical and sensing properties of PANI-based coatings with silver nanoparticles deposited from the active gas phase / A. A. Ragachev et al. // Appl. Surf. Sci. – 2015. – Vol. 351. – P. 811–818.
6. Влияние добавки меди на термоэлектрические свойства слоистого кобальтита кальция, полученного горячим прессованием / А.И. Клындюк [и др.] // Неорган. матер.– 2020.– Т. 56, № 11.– С. 1263–1270.
7. Woermann, E. Phase equilibria in the system CaO–cobalt oxide in air / E. Woermann, A. Muan // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1970. – V. 32.– P. 1455–1459.