

Многофункциональные композиционные наноматериалы с активным кислородом.

Новоторцев В.М., Трипольская Т.А., Михайлов А.А., Медведев А.Г.,
Приходченко П.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия
tatri@igic.ras.ru

В стратегию развития Арктической зоны в качестве одной из основных задач входит сохранение баланса между промышленным освоением Арктики и экологической безопасностью. Использование многофункциональных композиционных материалов на основе пероксидных соединений может внести существенный вклад в решение этой задачи.

Экологически чистые пероксидные материалы, как твердые источники кислорода и его активных форм, имеют широкое применение: для систем регенерации и очистки воздуха, воды, ремедиации, в том числе, нефтезагрязненной почвы, а также в качестве исходных соединений для получения компонентов новых источников энергии. Пероксидные соединения могут эффективно применяться для нейтрализации токсичных органических и неорганических веществ, поддержания и восстановления кислородного баланса в природных водоемах и для решения других экологических задач. Проведенные нами в последнее время исследования показали эффективность использования пероксидных прекурсоров для формирования наноразмерных стабильных пероксидсодержащих частиц с высоким содержанием активного кислорода – высокоэффективных компонентов композиционных наноматериалов для энергетики, медицины, косметики, пищевой промышленности, сельского хозяйства и др. Таким образом, исследования, направленные на разработку и использование материалов на основе пероксидных соединений, необходимы для решения актуальных задач, связанных с освоением и развитием Арктической зоны.

В ходе выполнения проекта впервые проведены исследования композиционных материалов на основе пероксидсодержащих соединений, оксидов, сульфида олова(IV) и неорганических минералов, графена и других компонентов.

Разработка материалов для натрий-ионных аккумуляторов – одно из новых направлений в химии материалов, актуальность которого определяется необходимостью создания дешевых и экологически безопасных источников тока. По данным Web of Science за 2013 год опубликовано более 110 работ, посвященных натрий-ионным аккумуляторам, что составляет более двух третей от общего количества публикаций по этой теме.

В данной работе проведено электрохимическое исследование композитного материала на основе восстановленного оксида графена и сульфида олова(IV) (rGO-SnS₂), полученного "пероксидным" методом с использованием пероксидсодержащего прекурсора, в качестве анодного материала в натрий- и литий-ионных аккумуляторах.

Пропусканием сероводорода через суспензию материалов GO-SnOOH в этаноле и последующей температурной обработкой в вакууме при 300°C получен композит, в котором наноразмерные кристаллы сульфида олова(IV) образует покрытие на поверхности восстановленного оксида графена (рис.1) [1].

Испытанный композиционный наноматериал показывает высокие значения удельной электрохимической емкости и эффективности цикла и обладает улучшенными скоростными характеристиками. При токе 50 мА/г экспериментальная

величина удельной анодной (обратимой) емкости в натрий-ионном аккумуляторе составляет 600 мАч/г и сохраняется в течение 50 циклов.

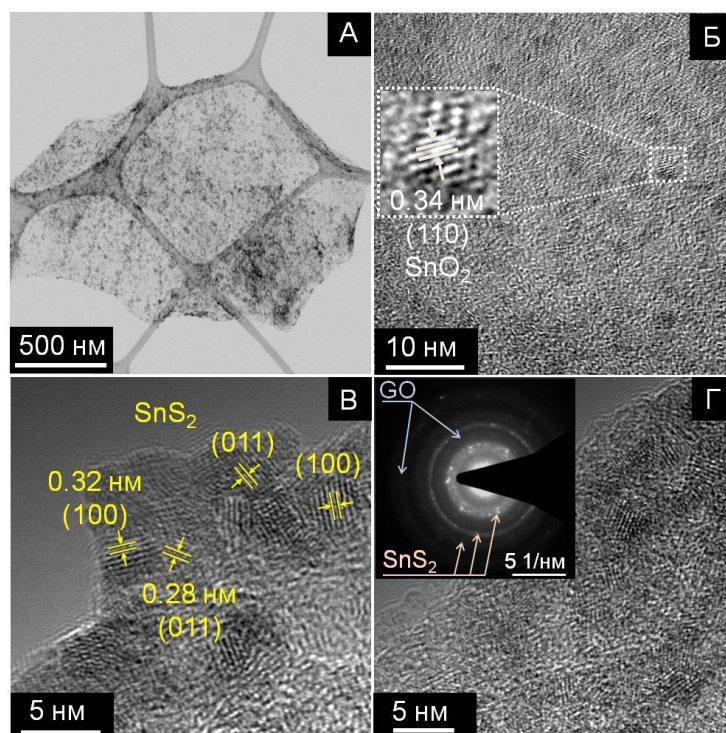


Рис.1. Изображения ПЭМ материала SnOOH-GO после обработки сероводородом (А и Б) и полученного в результате последующей термической обработки при 300°C в вакууме материала $\text{SnS}_2\text{-rGO}$ (Б-Г). Вставка Г - электронная дифракция выделенной области, соответствующей изображению Г.

При увеличении тока в 10 раз (500 мА/г) значение анодной (обратимой) емкости составляет 450 мАч/г для 100 дополнительных циклов, т.е. 75% по сравнению емкостью при токе разряда 50 мА/г, что является прекрасным показателем для скоростных характеристик анодного материала. Хорошие скоростные характеристики заряда/разряда позволяют использовать данный материал в аккумуляторах высокой мощности (схема).

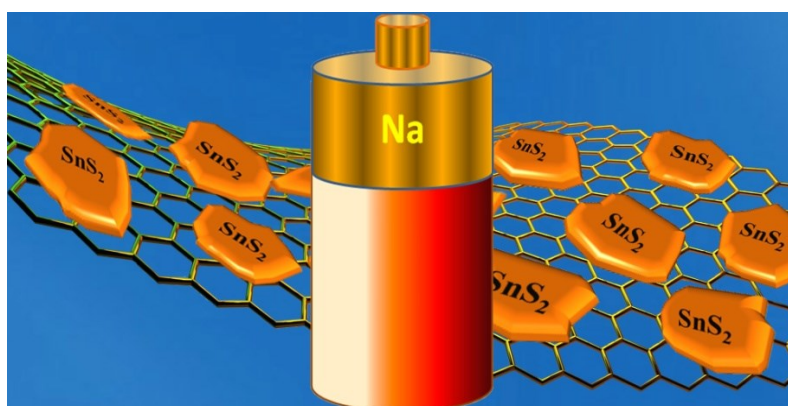


Схема. Композиционный материал на основе восстановленного оксида графена и сульфида олова как анодный материал для натрий-ионных аккумуляторов.

Пергидратные гидрогели являются мало изученными соединениями, хотя универсальность золь-гель процесса позволяет контролировать морфологию, размер и состав неорганических гидрогелей, а высокая стабильность и низкая растворимость пероксигидратов оксидов металлов делает их эффективными носителями пероксида водорода для последующего использования в качестве генераторов активного кислорода.

В ходе выполнения проекта впервые были синтезированы наночастицы пероксигидратов оксидов алюминия и кремния [2]. Пероксигидрат оксида алюминия является одним из редких случаев образования пергидратного гидрогеля, а его высокая стабильность в воде делает его уникальным с точки зрения практического использования.

Пергидратные наночастицы глинозема были синтезированы из трет-бутоксид алюминия и раствора пероксида водорода. SEM изображение наночастиц пергидрата оксида алюминия сферической формы, диаметром 40 – 150 нм показано на *рис. 2*.

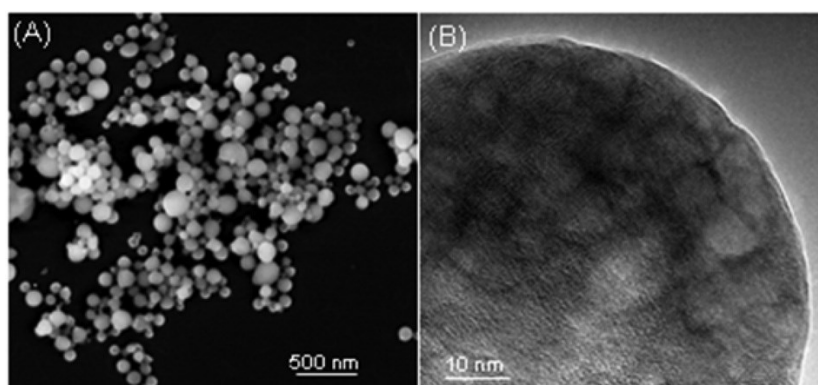


Рис.2. Изображение СЭМ наночастиц пергидрата оксида алюминия (А) и ПЭМ изображение отдельной частицы (В).

Показано, что реакция золь-гель трет-бутоксид алюминия с водным раствором пероксида водорода протекает через образование геля оксида алюминия с последующим образованием аддукта с пероксидом водорода.

Установлено, что пергидрат оксида алюминия значительно более стабилен по сравнению с пергидратом оксида кремния и содержит пероксид водорода даже после обработки при температуре 170°C. Аналогичные результаты получены при исследовании стабильности пероксигидратов в растворе. Пероксигидрат оксида кремния практически мгновенно выделяет пероксид водорода в водный раствор, тогда как наночастицы пероксигидрата оксида алюминия устойчивы в водном растворе при значениях pH, близких к нейтральным, и сохраняют до 6% пероксида в своем составе и первоначальную морфологию (*рис.3*) в течение длительного периода времени (более 1 месяца).

Стабильность частиц пероксигидрата в воде связана с обменом молекул воды и пероксида водорода и не обязательно коррелирует с термической стабильностью. Все известные пергидраты (например, перкарбонат натрия) сразу выделяют H_2O_2 независимо от их термической стабильности. Отсутствие корреляции между двумя типами устойчивости также, очевидно, для изоструктурных ZnO_2 и MgO_2 : первый имеет более высокую стабильность в воде, тогда как последний является более стабильным термически, что позволяет сделать выбор при использовании их в различных условиях.

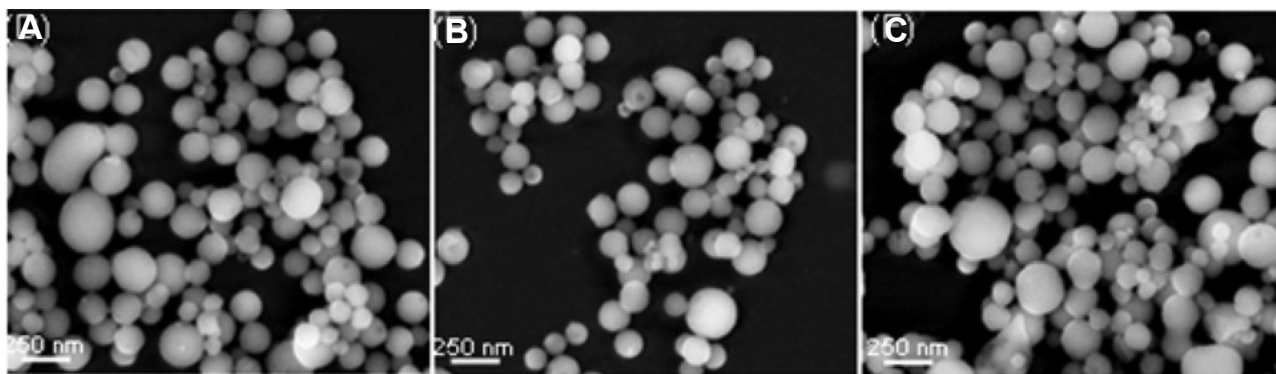


Рис.3. Изображение СЭМ наночастиц пергидрата оксида алюминия после диспергирования в дистиллированной воде в течение 1 дня (А), 3 дней (В), 7 дней (С).

Биоцидная активность пергидратного гидрогеля качественно продемонстрирована с помощью теста на зону ингибирования. Таблетки пергидрата оксида алюминия (А), пергидрата после нагревания при 300°C (В) и гидрата оксида алюминия (С) помещали в стерильные чашки Петри, содержащие красный *Streptovorticillium* на агаре. Результаты представлены на рис. 4. Образцы В и С, не содержащие пероксид водорода, не показывают биоцидной активности, образец А служит стабильным источником пероксида водорода и в его присутствии наблюдаются зоны ингибирования.

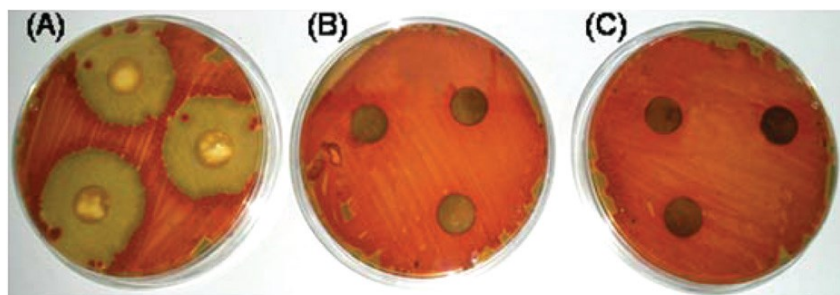


Рис.4. Колонии штамма бактерий *red Streptovorticillium reticulum*, выращенные на поверхности агара в присутствии пергидрата оксида алюминия (А), пергидрата оксида алюминия прогретого при 300°C (В) и гидрата оксида алюминия (С).

Показано, что впервые полученные наночастицы пероксигидрата оксида алюминия проявляют рекордно высокую термическую и водную стабильность, в связи с чем могут эффективно функционировать в качестве носителей и генераторов пероксида водорода.

Разработан метод получения композиционных материалов, в которых наночастицы пероксида цинка образуют покрытие на частицах природных минералов, например на частицах мусковита (рис.5). Показано, что пероксид цинка может быть использован в качестве источника кислорода и пероксида водорода, при этом скорость высвобождения кислорода или пероксида водорода можно регулировать [3].

Образующийся в результате разложения пероксида цинка оксид цинка сохраняет свою морфологию и по-прежнему распределен по поверхности частиц минерала, поэтому исходный пероксидсодержащий материал может быть восстановлен выдерживанием продукта разложения (оксида цинка) в водном растворе пероксида

водорода невысокой (5 – 10%) концентрации. Показано, что пероксидсодержащий материал может выдерживать как минимум десять таких циклов разложения–восстановления.

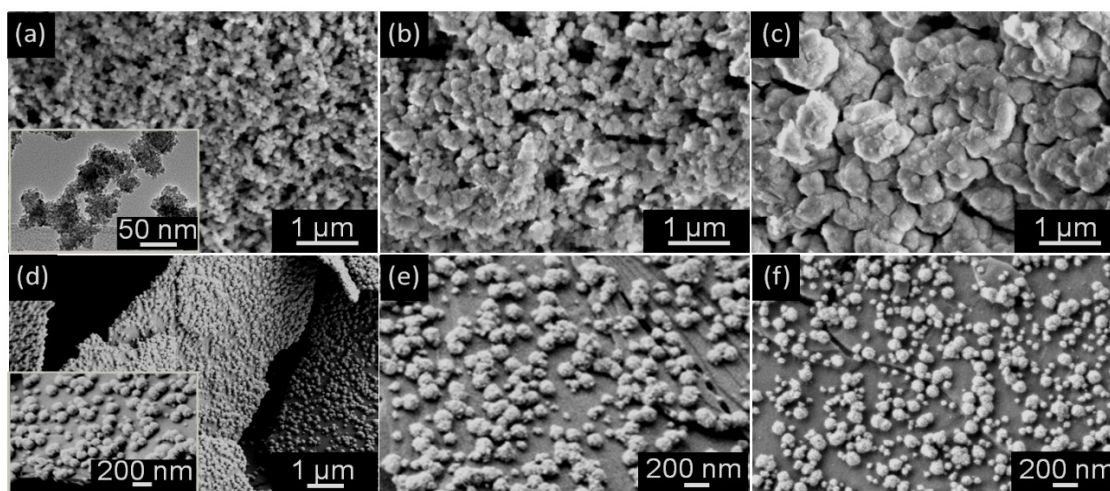


Рис.5. Верхний ряд: изображения СЭМ наночастиц пероксида цинка свежеприготовленных (a) и после первого и шестого циклов разложения-восстановления ((b) и (c) соответственно). Во вставке на рисунке (a) представлено изображение ПЭМ наночастиц пероксида цинка. Нижний ряд: изображение СЭМ частиц пероксида цинка на поверхности мусковита свежеприготовленного (d), после термической обработки и (e) и после цикла разложения-восстановления (f).

Выводы

Разработан композиционный материал с нанокристаллическим сульфидом олова на поверхности частиц восстановленного оксида графена, полученный из пероксидного прекурсора, который показал прекрасные электрохимические характеристики (обратимую удельную электрохимическую емкость и скоростные характеристики заряда/разряда) в качестве анодного материала в составе экологически безопасного натрий-ионного аккумулятора, а также в литий-ионном аккумуляторе. Это открывает дополнительные возможности для создания аккумуляторов нового поколения, обладающих более высокой электрохимической емкостью и мощностью и экологически безопасных, что актуально для использования в условиях Арктической зоны.

Разработан метод получения композиционных материалов, в которых наночастицы пероксида цинка образуют покрытие на частицах природных минералов, например на частицах мусковита. Показано, что пероксид цинка может быть использован в качестве генератора кислорода и пероксида водорода, при этом скорость высвобождения кислорода или пероксида водорода можно регулировать, а материал может быть регенерирован обработкой водным раствором пероксида водорода.

Показано, что впервые полученные наночастицы пероксигидрата оксида алюминия проявляют рекордно высокую термическую и водную стабильностью в связи с чем могут эффективно функционировать в качестве носителей и генераторов пероксида водорода, например при очистке воды. Показана бактерицидная активность наночастиц пероксигидрата оксида алюминия по отношению к *Streptovorticillium reticulum*.

Полученные при выполнении проекта результаты показали, что наш выбор сочетания стратегии методов синтеза и комплексного исследования пероксидных соединений, а также разработка подходов к формированию на их основе

композиционных материалов различного назначения призваны обеспечить долгосрочные перспективы развития новых направлений деятельности в Арктическом регионе, улучшение и сохранение экологической обстановки арктических территорий.

Список литературы

1. P.V.Prikhodchenko, D.Y.W. Yu, S.K.Batabyal, V.Uvarov, J.Gun, S.Sladkevich, A.A. Mikhaylov, A.G. Medvedev, O. Lev. *J. Mat. Chem A*, (2014), **2** (22), pp. 8431-8437.
2. Y. Wolanov, A.Shurki, P.V. Prikhodchenko, T.A. Tripol'skaya, V.M. Novotortsev, R.Pedahzur, O. Lev. *Dalton Transactions*, (2014), **43**, 16614-16625 (Hot article of July 2014).
3. P.V. Prikhodchenko, A.G. Medvedev, A.A. Mikhaylov, T.A. Tripol'skaya, R. Shelkov, Y. Wolanov, J. Gun. *Material Letters*, (2014), **116**, pp. 282–285.