

нимо с чутливістю Pt-електродів, застосовуваних в електрохімічних сенсорах кисню, в той же час стабільність електродів на основі наночастиць ZnO вище, ніж у Pt-електродів.

Висновки. Отримано, що електроди на основі нанодисперсних частиць ZnO мають хорошу стабільність при багаторазовому циклюванні потенціала, відрізняються високою електрокаталітичною активністю в процесі відновлення кисню і є перспективними для створення електрохімічних сенсорів розчиненого кисню.

Список літератури: 1. A. Hagfeld, M. Grätzel // Chem. Rev. – 1995. – V. 95. – P. 49. 2. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi // Chem. Rev. – 1995. – V. 95. – P. 69. 3. P.Ф. Хайрутдинов // Успехи хімії. – 1998. – № 67. – С. 125. 4. E.M. Wong, P.G. Liang, B.M. Shi, G.I. Meyer, P.S. Searson. Langmuir. – 2001. – V. 17. – P. 8362. 5. N. Smirnova, Yu. Gnatyuk, A. Eremenko, G. Kolbasov, V. Vorobets, I. Kolbasova, O. Linyucheva // International J. Photoenergy. – 2006. – V. 1. – P. 224. 6. Г.Я. Колбасов, В.С. Воробець і др. Електроди на основі нанодисперсних оксидів титану і вольфраму для сенсора розчиненого кисню // Журн. Прикл. Хімії. – 2006. – № 79. – С. 605.

Поступила в редколлегию 14.04.08

УДК 544.726+544.622+546.76

Л.С.ЛЫСЮК, канд. хім.наук,
В.М. ОГЕНКО, член-корреспондент НАН України,
С.В. ВОЛКОВ, академик НАН України,
Ю.С. ДЗЯЗЬКО, канд. хім. наук,
ИОНХ им. В.И.Вернадского НАН Украины, г. Киев

СПЕКТРЫ ИМПЕДАНСА ОКСИДИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ

Методом імпедансної спектроскопії досліджені зразки окисненого алюмінію, попередньо модифіковані сполуками нікелю як при анодній, так і при катодній поляризації. Методом комп'ютерного моделювання розраховані відповідні еквівалентні схеми, ідентифіковані області, що відповідають морфології поверхні й просторовому заряду. Показано, що анодно модифіковані зразки характеризуються більше високою корозійною стійкістю в порівнянні з катодно активованими.

Samples of oxidized alumina, which had been previously modified under both anodic and cathodic polarization, were investigated with an impedance spectroscopy method. Corresponding equivalent schemes have been calculated by computer simulation, the field, which are related to surface morphology and space charge, have been identified. It was shown that the sample modified under anodic polarization are more stable against corrosion comparing with those, which had been activated under cathodic polarization.

Введение. Перспективным является направление, связанное с созданием магнитных нанокompозитов, при этом в качестве матриц используют различные нанопористые подложки. В порах можно получать наночастицы, размер и форма которых повторяют форму полостей матрицы, а ее стенки предотвращают их агрегацию и защищают от воздействий внешней среды [1]. Мезопористый оксид алюминия, полученный анодным окислением металла, уникален тем, что в процессе его получения можно контролировать расстояние между центрами соседних пор, толщину пористого слоя и диаметр пор [2]. Одним из методов получения магнитных нанокompозитов в матрице оксида алюминия является электрохимическое осаждение в порах магнитных металлов, например, никеля, включения которого располагаются в матрице перпендикулярно поверхности подложки [3]. Для исследования свойств поверхностных слоев на металлах целесообразно использовать метод импедансной спектроскопии [4].

Методика эксперимента. Травление алюминия осуществляли в концентрированной H_2SO_4 , содержащей 10 мас. % NiSO_4 , при плотности тока 12 – 30 A/m^2 . Осаждение соединений Ni происходило и на катоде, материалом которого также служил алюминий. Состав поверхностных слоев определяли при помощи рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронной микроскопии.

Измерения импеданса проводили при помощи импедансной системы Autolab по трехэлектродной схеме с использованием смешанного раствора, который содержал NaCl и Na_2SO_4 (концентрация каждого электролита составляла 7 $\text{г}/\text{дм}^3$). Импеданс измеряли при заданных потенциалах после предварительной выдержки 15 мин. Противоеlectрод был изготовлен из гладкой платиновой фольги.

Результаты и обсуждение. Согласно данным электронной микроскопии анод характеризуется более развитой поверхностью по сравнению с катодом. Элементный состав поверхности по данным РФЭС приведен в таблице. В поверхностных слоях как катода, так и анода Ni и Al находятся в виде оксидов. На аноде оксидная пленка образовывалась в результате электрохимиче-

ского травления Al, а на катоде – в основном, как следствие химического взаимодействия Al с H_2SO_4 и восстановления адсорбированных ионов Ni^{2+} .

Таблица

Состав поверхностного слоя (≈ 50 нм) электрохимически модифицированного алюминия по данным РФЭС

Элемент	Анод		Катод	
	Энергия связи, эВ	Содержание, %	Энергия связи, эВ	Содержание, %
Ni	855,9	1.0	855,9	0.4
O	532,4	71.1	532,4	82,8
Al	74,5	25,3	74,6	14,2
S	169,4; 162,4	2,6	169,7	2,6

Адсорбция Ni выше на более высокоразвитой поверхности анода. Спектры импеданса для всех образцов (рис. 1) можно условно разделить на 3 частотные диапазона. В высокочастотной области (выше 10^5 Гц) спектр заметно изменяется при 0.4 (катод) и 0.6 (анод) В. Структурными элементами эквивалентной схемы (рис. 2) в данном диапазоне частот являются R_f и CPE_f , характеризующие морфологию поверхности.

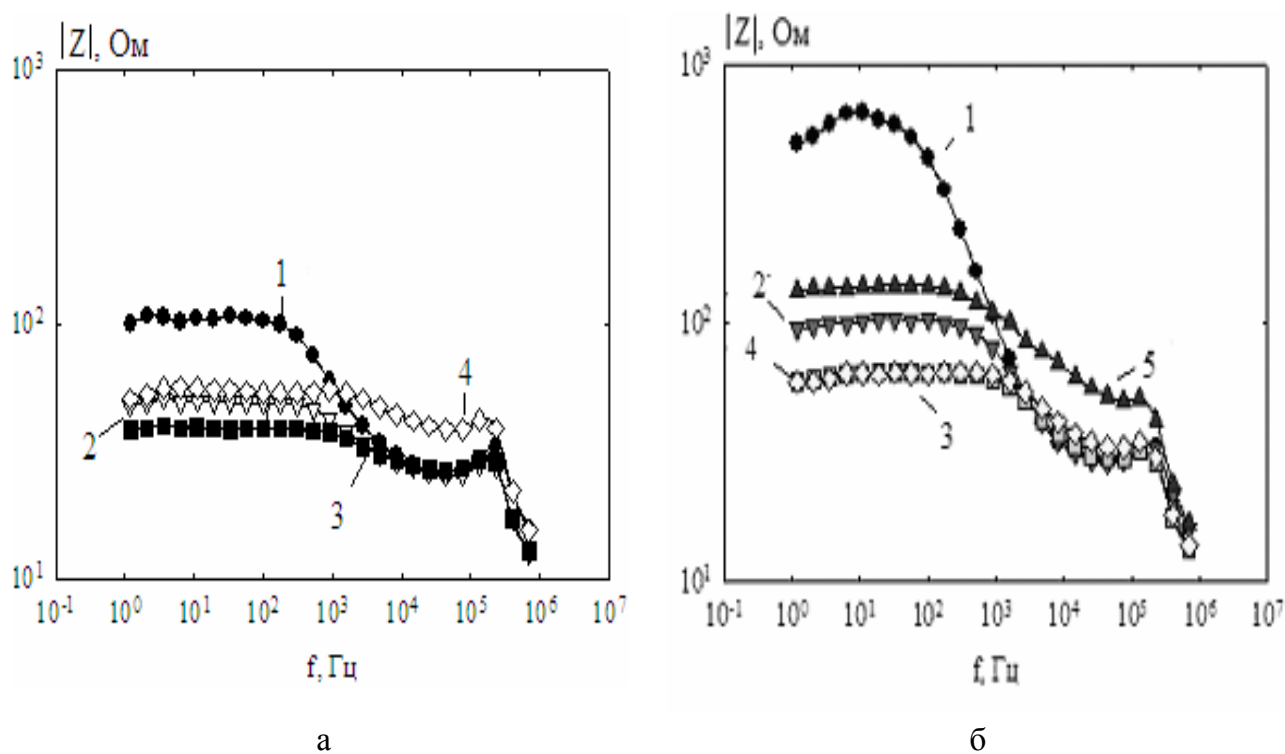


Рис. 1. Диаграммы Бode для катода (а) и анода (б).
Потенциалы: - 0.2 (1), 0.01 (2), 0.2 (3), 0.4 (4), 0.6 (5) В
относительно водородного электрода.

В среднечастотном интервале ($10 - 10^5$ Гц) спектры изменяются с потенциалом, что связано с протеканием фарадеевских процессов. Этому диапазону отвечают элементы R_2 и CPE_2 . Наибольшие значения импеданса наблюдаются для анода. В низкочастотной области (ниже 10 Гц) характер частотных зависимостей импеданса является результатом более низкого сопротивления, обусловленного более высокой концентрацией носителей заряда в приповерхностном слое раствора. Вследствие небольшого частотного интервала этот участок не может быть адекватно отображен в эквивалентной схеме.

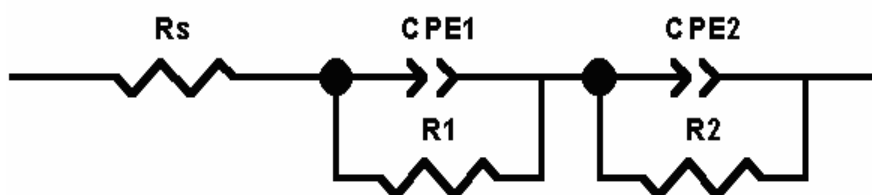


Рис. 2. Эквивалентная электрическая схема (элемент R_s соответствует раствору).

Выводы. Оксидная пленка, полученная при анодном травлении характеризуется более высокой коррозионной устойчивостью по сравнению с катодной, что, вероятно, связано с большим содержанием Ni.

Список литературы: 1. Напольский К.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В. // Наноструктурированные материалы – М.: МГУ, 2006. – С. 7 – 9. 2. Nagaura T., Takeuchi F., Inoue S. // Electrochim. Acta. – 2008. – V. 53, № 1. – С. 2109 – 2114. 3. Bund A., Thiemig D. // Surf. Coat. Technol. – 2007. – V. 201, № 16 – 17. – P. 7092 – 7099. 4. Гнеденков С.В., Синябрюхов // Электрохимия. – 2005. – Т. 41, № 8. – С. 971.

Поступила в редколлегию 07.04.08