

УДК 544.138

СИНТЕЗ І ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ МЕРКАПТОПОЛІАНІЛІН–ЗОЛОТО

О. Перевізник, П. Бабей, І. Салдан, О. Решетняк, І. Пацай

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: pereviznyk@franko.lviv.ua*

Синтезовано каталітично активні композити загального складу поліанілін (матриця)–ізомерні меркаптоаніліни (активатор матриці)–наночастинки Au. Композити синтезовано електрохімічним способом. Досліджено процес росту золотих наночастинок безпосередньо в полімерній матриці. Методом електронної сканувальної енергодисперсійної мікроскопії проведено морфологічні дослідження поверхні композита. Доведено наявність субнаночастинок золота, рівномірно розподілених безпосередньо в матриці. Методом циклічної вольтамперометрії доведено електрокаталітичну активність отриманого композита на прикладі окиснення–відновлення гексаціаноферату калію.

Ключові слова: амініофеноли, гексаціаноферат, наночастинки Au, поліанілін, циклічна вольтамперометрія.

Серед гібридних матеріалів, що мають каталітичну, електричну та оптоелектричну функціональність, особливу увагу привертають системи, отримані включенням наночастинок металів (Au, Pt, Pd, Cu, Ag) чи напівпровідників (CdS, CdSe, CdTe, TiO₂) у полімерну матрицю [1, 2]. Поліанілін (ПАН) – практично єдиний струмопровідний полімер, стійкий до деструктивного окиснення в кислому середовищі, а отже, сумісний зі сполуками благородних металів у вищих ступенях окиснення зі збереженням їхніх каталітичних властивостей, що відкриває широкі можливості застосування в електрокаталізі. Для включення в матрицю ПАН частинок металу перспективним є використання похідних аніліну–амінофенолів (АТФ) [3–8].

Нашою метою було синтезувати електрокаталітично активні композити поліанілін–амінофенол–Au та дослідити їхню активність на неорганічних субстратах, застосованих як модельні системи.

У роботі використовували: анілін марки Sigma 99,9+, який додатково очищали перегонкою у атмосфері аргону за залишкового тиску 10 мм рт. ст.; сульфатну кислоту, HCl та натрій пероксидисульфат марки х. ч.; 2-амінофенол марки 99 % Alfa Aesar, 3- і 4-амінофеноли марки Sigma Aldrich 99 %, використовували без попереднього очищення; водень тетрахлоаурат (III) марки Sigma (чистота за основним металом 99,999 %). Усі розчини готували на бідистильованій воді.

Для отримання композитів на попередньо очищену ІТО-пластинку методом циклічної вольтамперометрії наносили сталу кількість ПАН та поміщали в полімеризаційний розчин анілін-меркаптоанілін (із заданим співвідношенням вихідних мономерів 0,1 М сульфат аніліну та 0,005 М сульфат меркаптоаніліну, як фоновий електроліт використовували 1 М H₂SO₄). Методом програмного контролю кількості електрики осаджували задану кількість співполімеру, додавали розчин

прекурсору (10^{-3} М HAuCl_4 у 0,1 М HCl , щоб запобігти гідролізу). Повноту реакції перевіряли крапельним методом, взаємодією з 1 М SnCl_2 . Після відновлення золота та зшивання полімеру зразки тричі промивали дистильованою водою та висушували за кімнатної температури й у вакуумі за залишкового тиску 1 мм рт. ст.

Як бачимо з рис. 1., золоті частинки синтезуються безпосередньо в полімерній матриці. Центрами їхнього росту стають відновлені Au-S кластери, а отже, частинки збільшуються за контактним механізмом. Джерелом електронів слугує полімерний ланцюг.

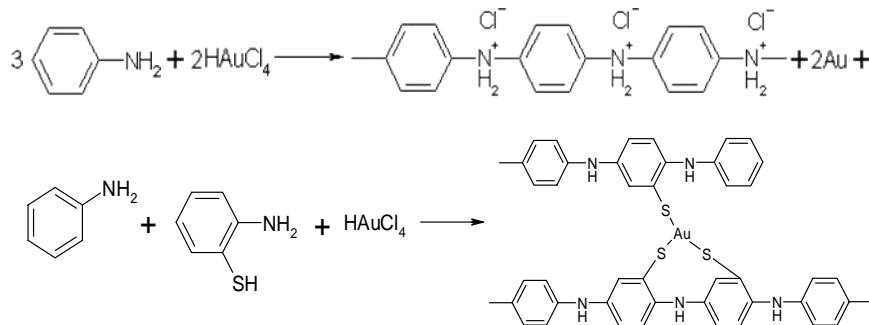


Рис. 1. Схема отримання металонаповненого композита.

Оскільки 4-амінотіофенол обриває ланцюг полімеризації, то додавання його до полімеризаційного середовища веде до формування олігомерних продуктів, які після цементації HAuCl_4 утворюють композит, зображений на рис. 2, а. Якщо 4-амінотіофенол замінити 3-амінотіофенолом, то це призведе до утворення композита, зображеного на рис. 2, б. Велика кількість зшивального агента (HAuCl_4) веде до утворення “клубків” (див. рис. 2, в).

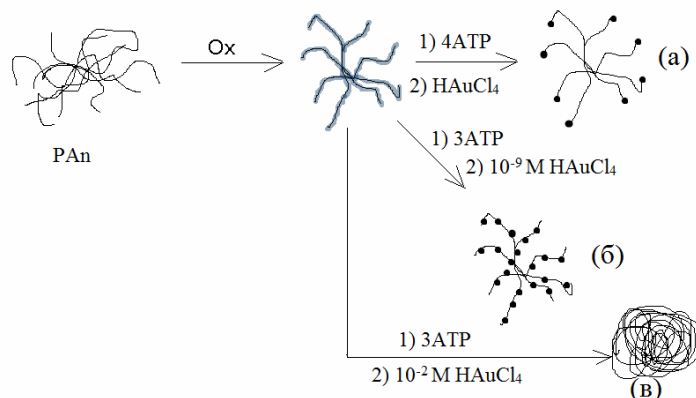


Рис. 2. Загальна схема синтезу композита поліанілін–меркаптоанілін–Au.

Згідно з даними циклічної вольтамперометрії співполімеризації аніліну з меркаптоанілінами, найліпшу провідність має співполімер аніліну з 2-амінотіофенолом (рис. 3, а). З’ясовано, що емеральдиновий пік у такому випадку сягає 18 mA/cm^2 , тоді як у разі співполімеризації аніліну з 3-амінотіофенолом – $3,5 \text{ mA/cm}^2$ (див. рис. 3, б), а з 4-амінотіофенолом, що обриває ланцюг полімеризації, – лише $0,06 \text{ mA/cm}^2$ (див. рис. 3, в).

Циклічні вольтамперограми (ЦВА) співполімеризації аніліну з 2- та 3-амінотіофенолами засвідчують високу електрохімічну активність утворених співполімерів в інтервалі потенціалів від +0,2 до +0,8 В та оборотних редокс-максимумів від +0,1 до +0,8 В і поцикловим збільшенням струму, що ілюструє рівномірний ріст плівки.

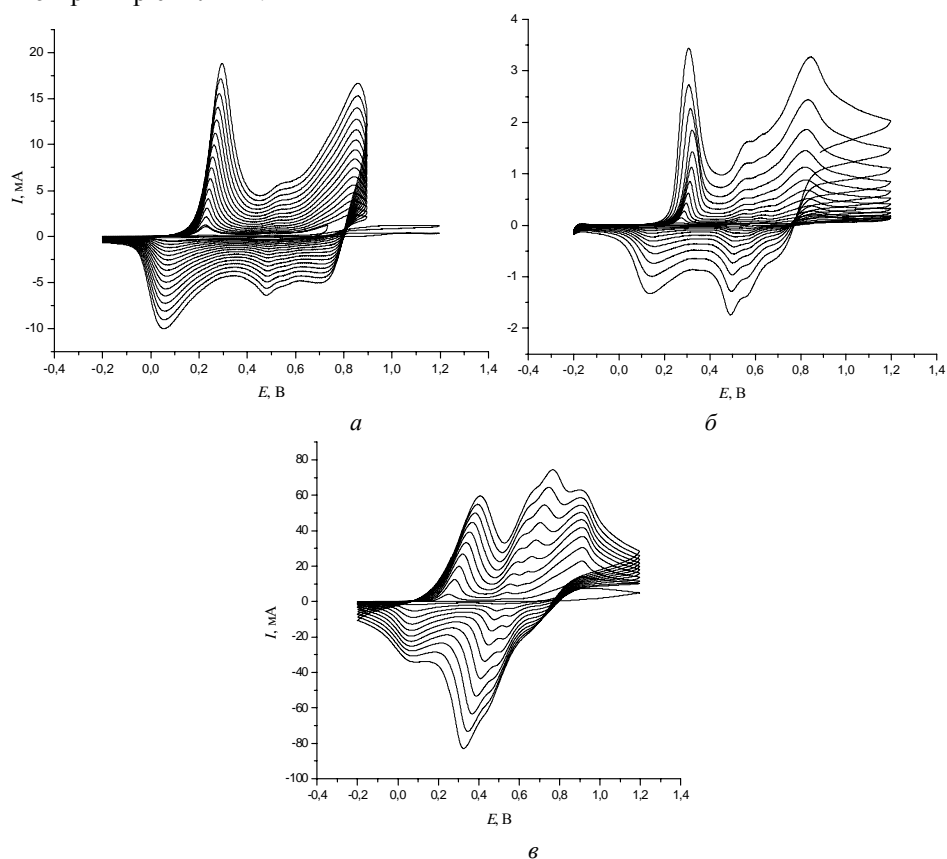


Рис. 3. ЦВА-криві електрохімічної співполімеризації 0,1М аніліну та 10^{-3} М 2-амінотіофенолу (а), 10^{-3} М 3-амінотіофенолу (б), 10^{-3} М 4-амінотіофенолу (в). Умови – фоновий електроліт 1М H_2SO_4 , швидкість сканування потенціалу – 50 мВ/с, золотий електрод (мікросфера).

За допомогою методу сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) з'ясовано, що поверхнева морфологія плівок композитів, отриманих за різного співвідношення мономера та модифікатора, є відмінною (рис. 4). Під час співполімеризації мономерні молекули аніліну взаємодіють з NH_2 -групою 4-АТФ, зв'язаного через сульфур ковалентним зв'язком з золотом. Ця взаємодія приводить до росту полімерного ланцюга перпендикулярно до поверхні золота, унаслідок чого конформація макроланцюга витягнута у вигляді стрижнів. Співполімеризація аніліну з 3-АТФ, зв'язаного з золотом, приводить до утворення ланцюга глобулярної форми.

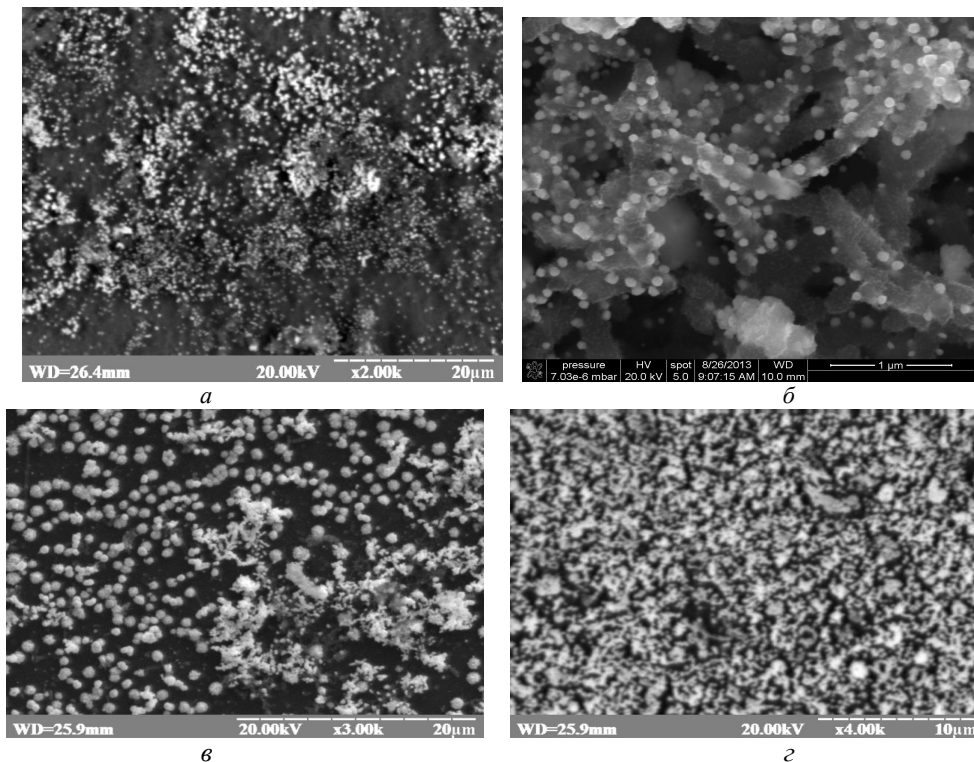
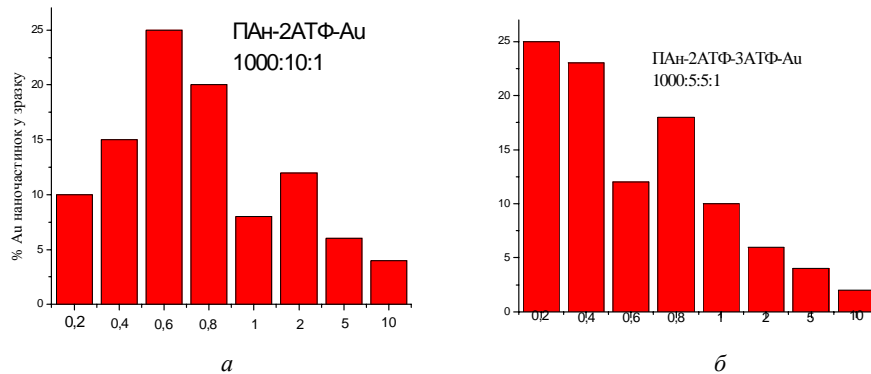


Рис. 4. СЕМ зображення морфології композитів: *a* – ПАн2-АТФ-Ау (1000:10:1);
б – ПАн -2-АТФ-Ау (1000:1:1); *в* – ПАн -3-АТФ-Ау (1000:10:1);
г – ПАн -4-АТФ-Ау (1000:10:1)/

За допомогою програми Image Pro 4.1 проаналізовано зображення, отримані сканувальною мікроскопією. Одержанні результати свідчать про те, що у випадку суміші 2- та 3-амінотіофенолу утворюються нано- та субнаночастинки, 2-амінотіофенол дає дисперсію з середнім розміром частинок 0,6 мкм (рис. 5).



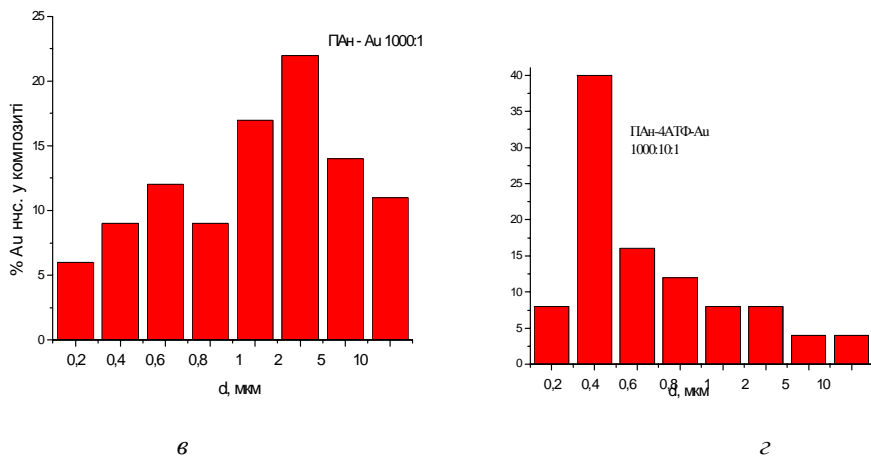


Рис. 5. Розподіл частинок Au за діаметром за допомогою аналізу мікроскопічних зображень програмою Image Pro 4.1: *a* – Пан-2-АТФ-Ау 1 000:10:1; *б* – Пан-2-АТФ-3-АТФ-Ау 1 000:5:5:1; *в* – Пан-Ау 1 000:1; *г* – Пан -4-АТФ-Ау 1 000:10:1

Додавання великих кількостей зшивального агента веде до суцільної мінералізації композита, що спричиняє появу “клубків”, гетерогенно включених у структуру композита (рис. 6).

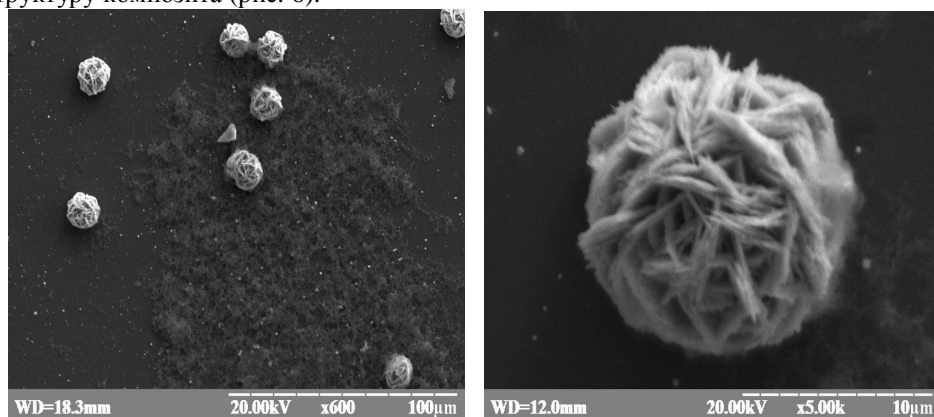


Рис. 6. СЕМ зображення морфології поверхні композита Пан-Ау, отриманого в умовах об'ємної полімеризації за співвідношення окисник (тетрахлорауратна кислота)–полімер 1:10.

У табл. 1 наведено залежність питомої провідності композита від співвідношення окисник : лейкополімер. Звідси можна побачити, що питома провідність зростає лінійно зі збільшенням масової частки полімеру, а це свідчить, що перколяційного порога композита немає.

Для дослідження електрокаталітичних властивостей одержаних композитів як модельну систему обрали гексаціаноферат та знімали дві ЦВА в однакових умовах, що дало змогу визначити кількісні параметри піків за допомогою інструментів, інтегрованих у програмне забезпечення Origin Pro 7.0. Згідно з ЦВА системи

$K_4[Fe(CN)_6] \leftrightarrow K_3[Fe(CN)_6]$ зі стандартною концентрацією обох солей 0,05 М, реакція окиснення–відновлення повністю оборотна (рис. 7). Під час реакції на композиті ПАН–2-АТФ–Ау зафіксовано зниження потенціалу окиснення $[Fe(CN)_6]^{4-}$, що слугувало критерієм відбору композита (табл. 2). З’ясовано, що найліпші властивості має композит ПАН–2-АТФ–Ау, який знижує потенціал окиснення порівняно з чистим ПАН на 188 мВ, а з полірованим золотим мікроелектродом – на 31 мВ.

Таблиця 1

Залежність розміру частинок Ау від умов полімеризації

Співвідношення окисник : лейко-полімер	Питома провідність, $\sigma \times 10^{-3}$, См/см	Залишкова концентрація $AuCl_4$, $\mu M/л$	Розмір частинок золота, мкм
1 : 1000	7,22	Сліди	0,1
1 : 100	15,2	Сліди	0,7
1 : 10	228	0,3	10
1 : 1	1 360	0,8	30–40

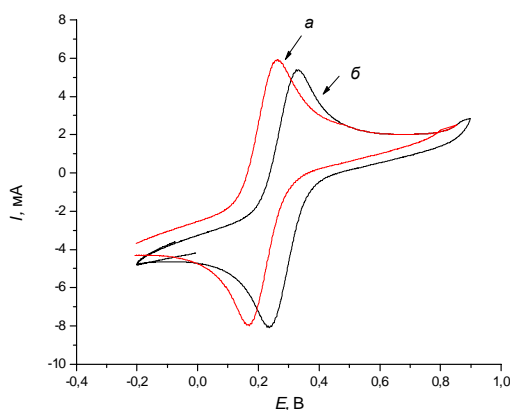


Рис. 7. ЦВА модельної системи $[Fe(CN)_6]^{4-} \leftrightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}$: а– композит Пан–2-АТФ–Ау; б– допована поліанілінова плівка (емальдинова форма)

Таблиця 2

Вплив складу композита на потенціал окиснення гексаціаноферат аніона (IV)

Тип композита	Співвідношення компонентів (мольне)	$E_{окисл.}$ В
Пан -2-АТФ-Ау	1000:1:1	0,265
Пан- 2-АТФ-Ау	1000:10:1	0,276
Пан-3-АТФ-Ау	1000:1:1	0,382
Пан-3-АТФ-Ау	1000:10:1	0,381
Пан-4-АТФ-Ау	1000:1:1	0,402
ПАН	-	0,488
Ау	-	0,307

Оскільки електрокаталітичні властивості прямо пов’язані зі зменшенням потенціалу піка окиснення або зменшенням абсолютного значення потенціалу піка відновлення, то на підставі даних табл. 2 можна зробити висновок, що найбільш придатним як модифікатор для формування співполімерних шарів є 2-амінотіофенол.

1. *Lippert T., Raimondi J., Wambach J et al.* Surface modification and structuring of electrical conducting and isolating polyaniline films // *Appl. Phys.* 1999. Vol. 69. P. 291–293.
2. *Cho S. H., Kim D., Park S. M.* Electrochemistry of conductive polymers: 41. Effects of self-assembled monolayers of aminothiophenols on polyaniline films // *Electrochim. Acta.* 2008. Vol. 53. N 11. P. 3820–3827.
3. *Ulgut B., Zhao Yu., Grose J. E. et al.* Electrochemical properties of self-assembled monolayers of polyaniline: effects of the thiol substituent and reduced dimensionality // *Langmuir.* 2006. Vol. 22. P. 4433–4437.
4. *Chen S.-A., Hwang G.-W., Wu K. I.* Structures and properties of soluble polyanilines, N-alkylated emeraldine bases // *Syn. Met.* 1998. Vol. 92. P. 39–46.
5. *Jiao L., Wang Z., Niu L et al.* *In situ* electrochemical SERS studies on electrodeposition of aniline on 4-ATP/Au surface // *J. Solid State Electrochem.* 2006. Vol. 10. P. 886–893.
6. *Kučera J., Groß A.* Geometric and electronic structure of Pd/4-aminothiophenol/Au (111) metal–molecule–metal contacts: a periodic DFT study // *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2010. Vol. 12. N 17. P. 4423–4430.
7. *Zheng Z. X. et al.* The preparation and characterization of ZnO–PANI (polyaniline) composite film on PATP (p-aminothiophenol)/Au // *Phys. Chem. Comm.* 2001. Vol. 4. N 21. P. 100–101.
8. *Sharma J. et al.* Controlled interlinking of Au and Ag nanoclusters using 4-aminothiophenol as molecular interconnects // *J. of colloid and interface science.* 2004. Vol. 272. N 1. P. 145–152.

SYNTHESIS AND ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF THE COMPOSITES MERCAPTOANILINE-GOLD

O. Pereviznyk, P. Babey, I. Saldan, O. Reshetniak, I. Patsay

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: pereviznyk@franko.lviv.ua*

Among the hybrid materials with catalytic, electrical and optoelectronic functionality, special attention is drawn to the system obtained by incorporating nanoparticles of metals or semiconductors in polymer matrix. For inclusion the metal particles in the PAN matrix promising is the use of aniline derivatives – aminothiophenol.

Catalytically active composites polyaniline (matrix) – merkaptoanilines (activator matrix) – nanoparticles of Au were synthesized electrochemical mean. The process of the growth of gold nanoparticles directly in the polymer matrix was investigated. Morphological examination of the surface of the composite was performed by electron scanning energodispersive microscopy. Gold subnanoparticles uniformly distributed directly in the matrix. By The method of cyclic voltammetry proved electrocatalytic activity of the resulting composites for the hexacyanoferrate ammonium oxidation-reduction.

Since the electrocatalytic properties directly related to the reduction of potential of peak oxidation or reduction of the absolute value of the potential of peak recovery it can be concluded that the most suitable for the modification is 2-aminothiophenol.

Key words: aminotiufenols, heskacyanoferrate, Au nanoparticles, polyaniline, cyclic voltammetry.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2014

Прийнята до друку 30.12.2014