

УДК 541.138

## ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ КОМПОЗИТА ПОЛІАНІЛІН- ЗОЛОТО В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ ГЛЮКОЗИ

Я. Корень, **Є. Ковальчук**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: koryar@ukr.net*

Емульсійною полімеризацією синтезовано композит поліаніліну, структурований на мікрорівні. Отриманий вихідний полімер і композит досліджено методами сканувальної електронної мікроскопії, енерго-дисперсійної спектроскопії, УФ- та ІЧ-спектроскопії, циклічної вольтамперометрії. Доведено, що композит на основі золота має електрокаталітичну активність завдяки дрібнодисперсним частинкам металу на поверхні.

*Ключові слова:* поліанілін, благородні метали, наночастинки, хімічний синтез, композитні матеріали, провідні полімери.

Поліанілін (ПАН) є одним з найбільше вивчених електропровідних полімерів завдяки простоті синтезу і добування, низькій вартості, високій провідності, стійкості до навколишніх умов.

Сьогодні електропровідні наноструктури поліаніліну [1–4] є в центрі інтенсивних досліджень з огляду на значне підвищення їхньої дисперсності й технологічності. Постійно зростає інтерес до вивчення нульвимірних (суцільні наносфери), одновимірних (нанопірки, нанострижки, нанотрубки), двовимірних (нанострічки, нанолісти (нанотарілки, нанопластівці, нанодиски), нанокілець (циклічні наноструктури)) і тривимірних ПАН наноструктур (порожнисті наносфери, дендритні й багатогранні наночастинки, квіткоподібні, корене-, мозко-, зіркоподібні та ін.).

Наноструктурований ПАН застосовують і для створення композитів з благородними металами. Тут ПАН відіграє роль матеріалу-господаря [5], а наночастинки металу, відповідно, – матеріалу-гостя. Очікують, що такі композити виявлятимуть синергетичні властивості, а це дасть змогу використовувати їх в акумуляторних батареях, оптичних носіях інформації, екрануванні електромагнітних перешкод, мікрохвильових і радар-поглинальних матеріалах, датчиках, електронних і біоелектронних компонентах, мембранах, електрохімічних конденсаторах, електрохромних пристроях, нелінійних оптичних і світловипромінювальних приладах, для створення антистатичних і антикорозійних покриттів і, нарешті, використання їх як каталізаторів.

Під час синтезування ПАН методом емульсійної полімеризації до першого розчину (4,5 г натрій додецилсульфату, розчиненого в 15 мл 1М  $H_2SO_4$ ) додавали 0,64 г  $Na_2S_2O_8$ , 3 мл  $C_4H_9OH$ , 40 мл  $C_6H_{14}$ . Перемішували впродовж  $\approx 20$  хв до однорідного стану, після чого краплями, перемішуючи додавали 0,5 мл аніліну. Реакцію проводили за умов постійного перемішування, за кімнатної температури протягом 24 год.

Утворений продукт відділяли фільтруванням і промивали дистильованою водою до нейтральної реакції, а також невеликою кількістю спирту. Осад висушували до сталої маси за температури 60 °С і зниженого тиску. Для подальших досліджень зразки перетирали у фарфоровій ступці до стану дрібного порошку.

Потім цей метод модифікували для отримання композита поліанілін–золото додаванням розрахованої кількості розчину  $\text{HAuCl}_4$  в реакційну суміш для досягнення вмісту металу в композиті 15 мас. %. Вміст металу вибрано на підставі літературних даних і попередніх експериментів, оскільки за менших кількостей металу він не чинить значного впливу на властивості композита, а за більших починає відбуватися агрегація металу в кластери. Реакцію проводили за умов постійного перемішування, за кімнатної температури впродовж 24 год. Осад відділяли й очищали таким самим способом, як і для зразка без металу.

Натрій додецилсульфат формує міцели на межі поділу органічної і водної фаз. Молекули аніліну дифундують у середину міцел, де й відбувається окислювальна поліконденсація. Це підтверджено стійкістю завису після перебігу реакції, оскільки утворений продукт утримується в міцелах. Якби реакція відбувалася поза міцелами, то утворювався б осад.

Морфологію поверхні одержаних зразків досліджено методами атомно-силової мікроскопії. Характер структури поверхні є ключовим параметром, що впливає на фізико-хімічні властивості композита [6].

Електронні мікрофотографії СЕМ дослідження, а також енерго-дисперсійну ЕДС (Energy dispersive X-ray) спектроскопію виконано за допомогою растрового електронного мікроскопа – мікроаналізатора РЭММА-102-02 (м. Суми).

Для полімеру середній розмір гранул становить 100 мкм, причому за максимального збільшення можна помітити гранули ще менших розмірів (рис. 1).

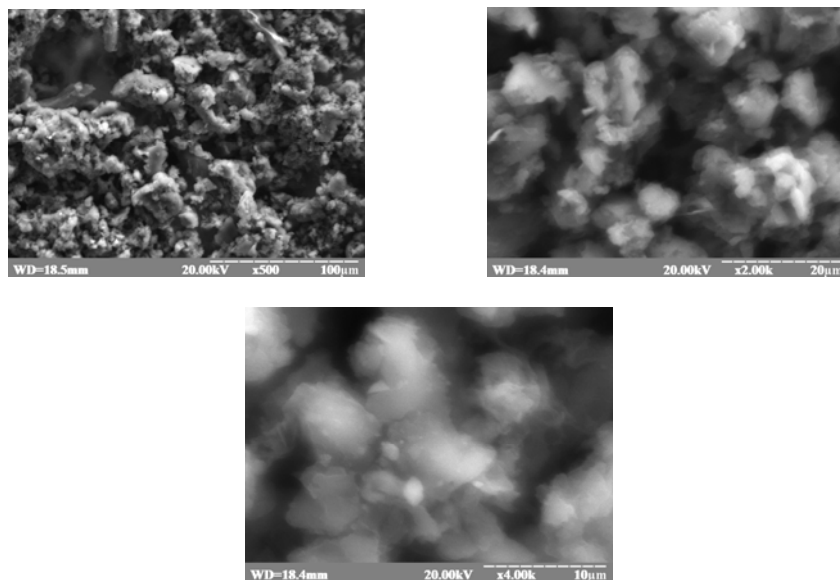


Рис. 1. Результати сканувальної електронної мікроскопії для ПАН, синтезованого емульсійною полімеризацією

На поверхні композита простежується значна кількість дрібнодисперсних частинок, які, згідно з результатами енерго-дисперсійної спектроскопії, є золотими (рис. 2).

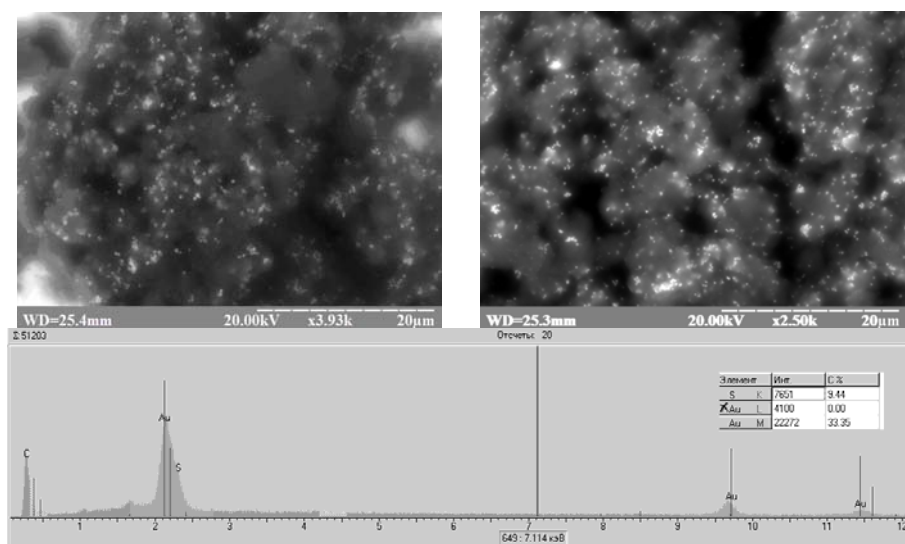


Рис. 2. Результати сканувальної електронної мікроскопії та енерго-дисперсійної спектроскопії для композита ПАН-Ау

Гранулометричним аналізом зображення з'ясовано, що середній діаметр частинок становить 4 мкм, а середня площа – 16 мкм<sup>2</sup>, розподіл за розмірами – 99 % частинок мають діаметр до 10 мкм.

Для полімеру, отриманого за допомогою мікроемulsійної полімеризації, як базового в разі синтезу композита, знято ІЧ-спектр, щоб ідентифікувати групи атомів і так підтвердити утворення поліаніліну (рис. 3).

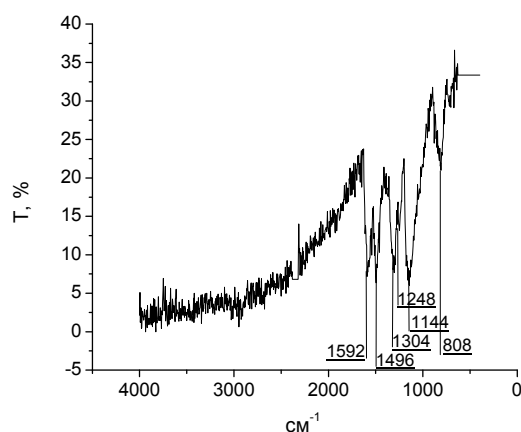


Рис. 3. ІЧ-спектр ПАН, синтезованого емulsійною полімеризацією

Смуги при  $808\text{ см}^{-1}$  і  $1\,144\text{ см}^{-1}$  відповідають С–Н зв'язкам бензольного кільця. Смуга при  $1\,248\text{ см}^{-1}$  відповідає зв'язкам С=C в бензольному кільці, при  $1\,496\text{ см}^{-1}$  – зв'язку С–N. Поява смуги при  $1\,592\text{ см}^{-1}$  означає, що з бензольним кільцем граничать ненасичені сполуки. Такий набір груп свідчить про утворення напівокисненого-напіввідновленого поліаніліну – емеральдину, що є його єдиною електропровідною формою.

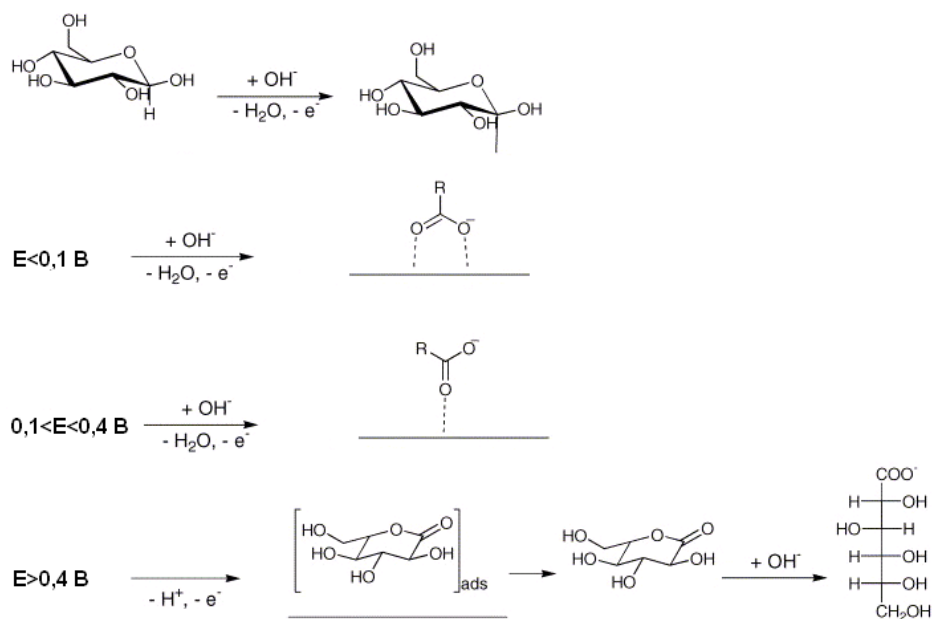


Рис. 4. Схема електроокиснення глюкози в лужному середовищі [7]

Механізм окиснення глюкози схематично показаний на рис. 4. На першому етапі відбувається сорбція молекули глюкози до поверхні електроактивного шару, а також її дегідратація.

Коли накладається потенціал  $0,1\text{ V}$  відносно насиченого хлорсрібного електрода, то адсорбована дегідратована проміжна сполука окиснюється з утворенням слабо адсорбованого глюконату. У проміжному інтервалі від  $0,1$  до  $0,4\text{ V}$ , відбувається подальше окиснення цієї проміжної сполуки з утворенням ще слабше адсорбованого глюконату. Сила адсорбції зменшується зі збільшенням потенціалу. За більших потенціалів, ніж  $0,4\text{ V}$ , адсорбована дегідратована проміжна сполука окиснюється з утворенням глюконо-S-лактону без розщеплення С–О–С-зв'язку. Глюконо-S-лактон десорбується повільно і з часом стає глюконатом унаслідок гідролізу в лужному середовищі.

У лужному середовищі полімер і композит не виявляють електрохімічної активності (рис. 5, а, б).

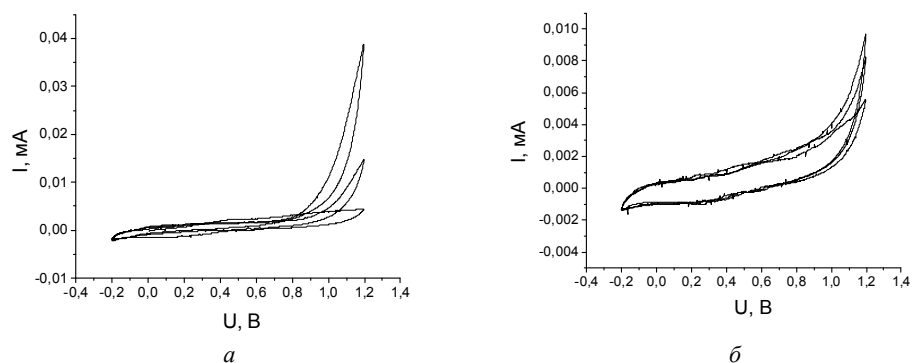


Рис. 5. ЦВА, зняті в середовищі 0,1 М NaOH; швидкість розгортки – 50 мВ/с:  
а – полімер; б – композит.

З порівняння ЦВА-кривих, знятих для полімеру (рис. 6, а) і його композита з золотом (див. рис. 6, б) у лужному розчині глюкози бачимо, що композит має значно вищу електрокаталітичну активність.

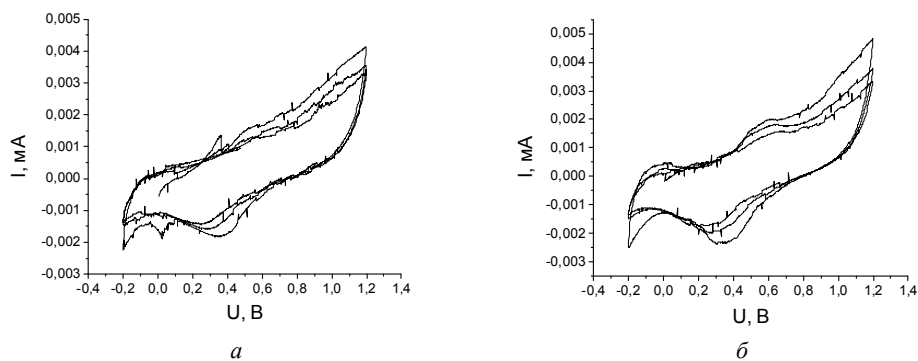


Рис. 6. ЦВА, зняті в середовищі 0,1 М NaOH + 0,1 М C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>; швидкість розгортки – 50 мВ/с:  
а – полімер; б – композит.

Золоті частинки на поверхні композита є каталітичними центрами в реакції окиснення глюкози. Таку систему надалі можна використати, щоб сконструювати хемосенсор для визначення глюкози.

1. Mallick K., Witcomb M.J., Scurrall M.S. Polyaniline forms and their properties // Eur. Phys. J. E. 2006. Vol. 19. P. 149–155.
2. Stejskal J., Gilbert R.G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer // Pure Appl. Chem. 2002. Vol. 74. P. 857–867.
3. Zhang Z., Wan M. Composite films of nanostructured polyaniline with poly(vinyl alcohol) // Synth. Met. 2002. Vol. 128. P.83–89.

4. *Wei Z., Zhang Z., Wan M.* Formation mechanism of self-assembled polyaniline micro/nanotubes // *Langmuir*. 2002. Vol. 18. P. 917–921.
5. *Li X., Sun J., Huang M.* Preparation and properties of nanocomposites of polyaniline and metal nanoparticles // *Progr. Chemistry*. 2007. Vol. 19. P. 787–795.
6. *Stejskal J., Trchova M.* The reduction of silver nitrate to metallic silver inside polyaniline nanotubes and on oligoaniline microspheres // *Synth Met*. 2010. Vol. 160. P. 1479–1486.
7. *Sejin Park, Hankil Boo.* Electrochemical non-enzymatic glucose sensors // *Anal. Chim. Acta*. 2006. Vol. 556. P. 46–57.

#### **ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF POLYANILINE-GOLD COMPOSITES IN THE OXIDATION OF GLUCOSE**

**J. Koren, E. Koval'chuk**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: koryar@ukr.net*

Polyaniline composite has been synthesized by emulsion polymerization. It is structured at the micro level. The resulting polymer and composite were studied by scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, UV-and IR-spectroscopy, cyclic voltammetry. It was shown that composite based on gold has electrocatalytic activity according to metal particles on it's surface.

*Key words:* polyaniline, noble metals, nanoparticles, chemical synthesis, composite materials, conductive polymers.

#### **ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТОВ ПОЛИАНИЛИН-ЗОЛОТО В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ**

**Я. Корень, Е. Ковальчук**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина  
e-mail: koryar@ukr.net*

Путем эмульсионной полимеризации синтезировано композит полианилина, структурированный на микроуровне. Полученный исходный полимер и композит исследовано методами сканирующей электронной микроскопии, энерго-дисперсионной спектроскопии, УФ-и ИК-спектроскопии, циклической вольтамперометрии. Показано, что композит на основе золота обладает электрокаталитической активностью за счет мелкодисперсных частиц металла на поверхности.

*Ключевые слова:* полианилин, благородные металлы, наночастицы, химический синтез, композитные материалы, проводящие полимеры.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012