

УДК 544.6:621.763:546.57:547.367

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ЧАСТИНОК СРІБЛА, МОДИФІКОВАНИХ АМІНОТІОФЕНОЛАМИ

Н. Давиденко, О. Перевізник, А. Крупак

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

Виконано двостадійну модифікацію поверхні синтезованих частинок срібла із біфункціональними 4-амінотіофенолом, 3-амінотіофенолом, 2-амінотіофенолом і подальше прищеплення поліанілінових ланцюгів до кінцевих аміногруп утвореного самоорганізованого поверхневого шару гальваностатичним осадженням. Досліджено морфологію поверхні одержаного композита методом растрової електронної мікроскопії.

Ключові слова: амінотіофенол, анілін, срібло, гальваностатичний метод, модифікація.

Композити, представлені системою благородний метал–полімер, привертають увагу науковців, зважаючи на їхні оптичні, електричні, каталітичні, механічні властивості, вони є перспективними для використання в каталізі, біоінженерії, фотоніці, мікроелектроніці [1–4].

Для прищеплення до металевих частинок поліаніліну перспективним є використання похідних аніліну – амінотіофенолів. Амінотіофенол виявляє властивості сірковмісних сполук і є носієм властивостей, притаманних аніліну. Молекули амінотіофенолу хімічно зв'язуються до поверхні благородних металів через SH-групу, і потім модифіковані металеві частинки можуть взаємодіяти з ароматичними амінами в реакції окиснювальної конденсації або електрохімічно полімеризуватися [5].

Б. Альгат зі співробітниками провів електрополімеризацію 2-амінотіофенолу і 3-амінотіофенолу [6]. Наявна тіол-група у полімері впливає на редокс властивості плівки через два механізми: SH-група змінює електронну структуру мономеру чи може змінювати зв'язувальну конфігурацію (наприклад, 3 позиція до NH₂-групи проти позиції 4) полімеру, яка, відповідно, змінює електронну структуру кінцевої плівки. В опублікованих працях є дані щодо електрополімеризації 2-амінотіофенолу і 3-амінотіофенолу на поверхні об'ємного золотого зразка [6], електрохімічної полімеризації аніліну на модифікованій 4-амінотіофенолом поверхні золотого електрода [7]. М. Ріскін зі співробітниками [8] запропонував для сенсорних систем використовувати золоті електроди, на поверхні яких електрохімічно полімеризований 4-амінотіофенол за наявності золотих наночастинок, модифікованих тим же 4-амінотіофенолом. У наших попередніх дослідженнях [5] описано синтез метал-полімерного композита, який складався із двічі модифікованих мікрочастинок Ag, спочатку 4-амінотіофенолом, а потім поліаніліном [9]. Цей композит був протестований як матеріал, що поліпшує властивості сенсора для визначення H₂O₂ [10]. Досліджено каталітичні властивості 4-амінотіофенолу: зміщення початку піка окиснення на 0,2 В дає змогу співполімеризувати анілін з мономерами, які можуть виявитися нестійкими при 0,9–1,0 В (початок окиснювальної конденсації аніліну на чистій

поверхні) [11]. Проте є недостатньо інформації щодо модифікації поверхні мікро-розмірного срібла ізомерами меркаптоаніліну за наявності співполімеризації із аніліном.

Ми приготували гальваностатично композити, які склались із поліаніліну (ПАН) і мікрочастинок Ag, модифікованих меркаптоанілінами. Електрохімічний спосіб одержання композитів був вибраний, зважаючи на простоту його апаратурного оформлення, контрольований режим осадження і можливість визначення кількості електрики, яка витрачається на процес осадження.

Для роботи використовували такі речовини: анілін марки ч.д.а. перед дослідом переганяли за зниженого тиску в атмосфері аргону, платина Pt – 99,9 %, срібло Ag – 99,9 %, 4-амінотіофенол – 97 % Aldrich, 3-амінотіофенол – 96 % Aldrich, 2-амінотіофенол – 99 % Aldrich, ацетонітрил CH_3CN – марки х.ч. Для електрохімічного синтезу композиту поліаніліну із модифікованими амінотіофенолом (АТФ) мікрочастинками срібла приготували розчин 0,1 М аніліну, 1 М H_2SO_4 в ацетонітрилі (10 мл). Додали до розчину 0,04 г мікрочастинок срібла, модифікованих амінотіофенолом. Цю систему обробили ультразвуком протягом 5 хв. Приготований розчин залили в трьохелектродну чарунку (робочий електрод – платиновий, допоміжний електрод – срібний, електрод порівняння – аргентумхлоридний) і при $I = 1,53$ мА гальваностатично осадили композит, час осадження – 30 хв.

Приготовано такі зразки:

- 1 – композит мікрочастинки срібла + співполімер анілін із 4-амінотіофенолом;
- 2 – композит мікрочастинки срібла + співполімер анілін із 3-амінотіофенолом;
- 3 – композит мікрочастинки срібла + співполімер анілін із 2-амінотіофенолом.

Під час гальваностатичного режиму осадження поліанілінової плівки спостерігають різке підвищення потенціалу і за потенціалу $E_{max} \approx 2,4\text{В}$ для зразків 2 і 3 та $E_{max} \approx 3\text{В}$ для зразка 1 відбулась стабілізація потенціалу (рис. 1). Дане явище можливо пояснюється полімеризацією аніліну, що супроводжується зростанням потенціалу. Після досягнення системою E_{max} простежено плавне зменшення потенціалу, що є свідченням утворення провідної системи внаслідок можливого зшивання частинок Ag із полімерними ланцюгами і збільшення ефективної площі проходження струму.

З'ясовано, що під час електроспівполімеризації аніліну із 4-АТФ у зразку 1 утворюються несучільні плівки і простежується різке зменшення потенціалу після його стабілізації. Співполімеризація аніліну із 4-АТФ утруднена, оскільки пароположення 4-АТФ зайняте сіркою, ковалентно зв'язаною із мікрочастинками Ag (AgMps).

Морфологію утворених плівок досліджували за допомогою методу растрової електронної мікроскопії. Під час окиснювальної співполімеризації мономерні молекули аніліну взаємодіють із NH_2 -групою 4-АТФ, зв'язаного через сірку ковалентним зв'язком зі сріблом (рис. 2). Ця взаємодія призводить до росту полімерного ланцюга в перпендикулярному напрямі до поверхні срібла, внаслідок чого конформація макроланцюга витягнута у вигляді стрижнів. Співполімеризація аніліну із 3-АТФ, зв'язаного зі сріблом, призводить до утворення макроланцюга глобулярної форми (рис. 3). Простежується поява своєрідних кратерів, і утворена плівка є рівномірнішою порівняно з попередньою. 2-АТФ, зв'язаний зі сріблом, у разі співполімеризації з аніліном забезпечує утворення менш рівномірної плівки (рис. 4). Характерною особливістю цього зразка є те, що зростає вміст об'єктів із більшим розміром: 1,1–2,0 мкм (33 %) і 2,1–3,0 мкм (11 %), натомість зменшується частка об'єктів розмір, яких є в діапазоні

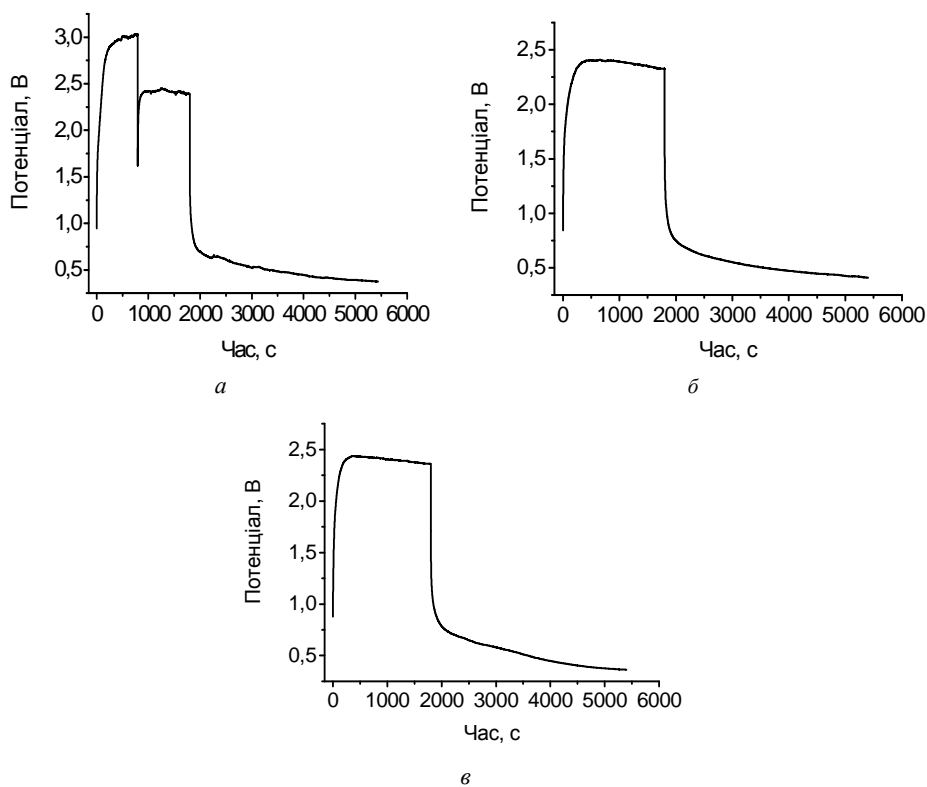


Рис. 1. Гальваностатичне одержання композита ПАН-4-АТФ-АgMps (а), ПАН-3-АТФ -АgMps (б), ПАН-2-АТФ-АgMps (в)

0,2–1,0 мкм (54 %), з'явився 1 % крупних агрегатів у межах 3,1–4,0 мкм, чого в попередніх зразках не було. У випадку переходу від 4-АТФ до 2-АТФ спостережено тенденцію зменшення кількості об'єктів з малими розмірами і зростання кількості більших агрегатів.

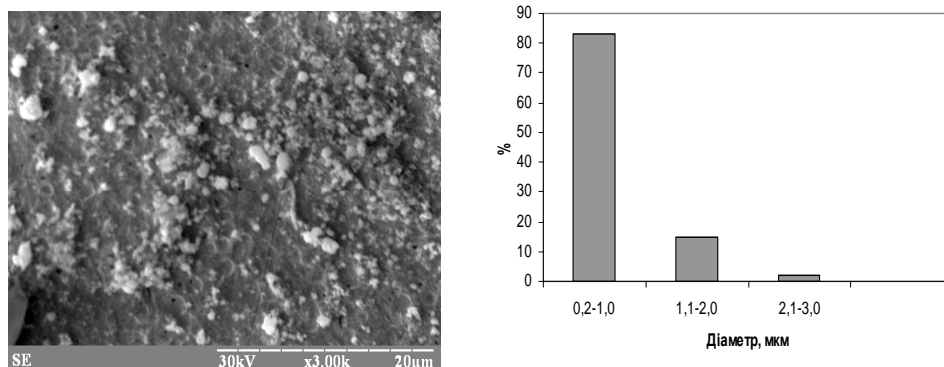


Рис. 2. Морфологія поверхні композита ПАН-4-АТФ-АgMps (зразок 1) і гістограма розподілу об'єктів за розмірами

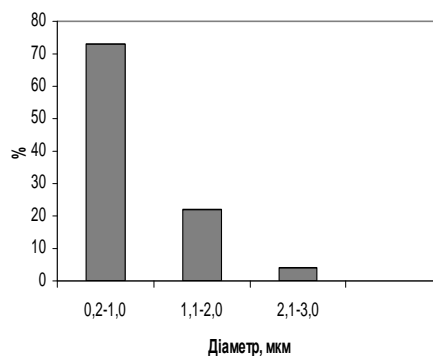
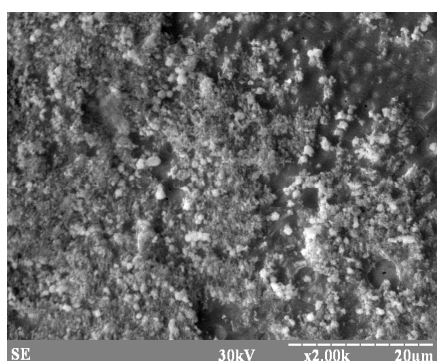


Рис. 3. Морфологія поверхні композита ПАН–3-АТФ–АgМps (зразок 2) і гістограма розподілу об'єктів за розмірами

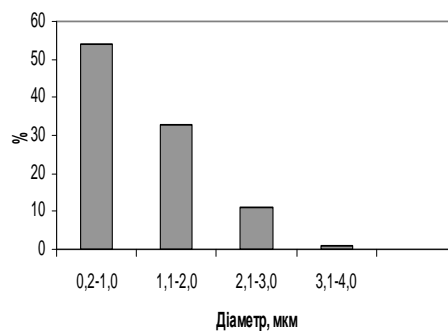
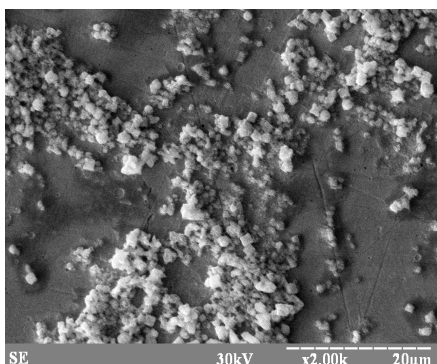


Рис. 4. Морфологія поверхні композита ПАН–2-АТФ–АgМps (зразок 3) і гістограма розподілу об'єктів за розмірами

Серед ізомерів амініофенолу 4-АТФ є ліпшим стабілізатором порівняно із 2-АТФ і 3-АТФ у разі гальваностатичного одержання композита, оскільки за його використання утворюється більше об'єктів із діаметром до 1,0 мкм. Це все зумовлено відмінністю електронної структури відповідних ізомерів і зміною реакційної здатності ізомерів зі зростанням бічної взаємодії між полімерними ланцюгами.

1. *Sharma V.K., Yngard R.A., Lin Ye.* Silver nanoparticles: synthesis and their antimicrobial activities // *Adv. Coll. Inter. Sci.* 2009. Vol. 145. P. 83–96.
2. *Podlipensky A., Abdolvand A., Seifert G.* et al. Dissolution of silver nanoparticles in glass through an intense dc electric field // *J. Phys. Chem. B.* 2004. Vol. 108. P. 17699–17702.
3. *Juan L., Zhimin Z., Anchun M.* et al. Deposition of silver nanoparticles on titanium surface for antibacterial effect // *Int. J. Nanomedicine.* 2008. Vol. 5. P. 261–267.
4. *Shih H.-H., Williams D., Mack N.H.* et al. Conducting polymer-based electrodeless deposition of Pt nanoparticles and its catalytic properties for regioselective hydrosilylation reactions // *Macromolecules.* 2009. Vol. 42. P. 14–16.

5. *Koval'chuk Eu.P., Ogenko V.M., Reshetnyak O.V.* et al. Surface modification of silver microparticles with 4-thioaniline // *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55. P. 5154–5162.
6. *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.
7. *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.
8. *Riskin M., Tel-Vered R., Bourenko T.* et al. Imprinting of molecular recognition sites through electropolymerization of functionalized Au nanoparticles: development of an electrochemical TNT sensor based on π -donor-acceptor interactions // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130. P. 9726–9733.
9. *Давиденко Н.В., Ковальчук Є.П., Перевізник О.Б.* та ін. Синтез та модифікація мікрочастинок срібла // *Наноструктурное материаловедение*. 2009. Вип. 4. С. 54–61.
10. *Перевізник О.Б., Ковальчук Є.П., Гладий М.В.* та ін. Самозібрані шари 4-амінотіофенолу на поверхні срібла та золота як платформи сенсора для визначення H_2O_2 // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2009. Вип. 50. С. 259–264.
11. *Ковальчук Є.П., Перевізник О.Б., Давиденко Н.В.* та ін. Використання поверхонь Au, Ag, Cu, модифікованих 4-амінотіофенолом, як платформи для хемо- і біосенсорів // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2010. Вип. 51. С. 390–394.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF COMPOSITE BASED ON MODIFIED WITH AMINOTHIOPHENOL SILVER PARTICLES

N. Davydenko, O. Pereviznyk, A. Krupak

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

The two-stage modification of the surface of synthesized silver particles with bifunctional 4-aminothiophenol, 3-aminothiophenol, 2-aminothiophenol and further grafting of polyaniline chains to the end amino-group of formed self-assembled surface layer were carried out by galvanostatic method. The surface morphology of the obtained composite was studied by scanning electron microscopy method.

Key words: aminothiophenol, aniline, silver, galvanostatic method, modification.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЧАСТИЦ
СЕРЕБРА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АМИНОТИОФЕНОЛАМИ****Н. Давиденко, О. Перевизнык, А. Крупак**

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

Осуществлено двухстадийную модификацию поверхности синтезированных частиц серебра вместе с бифункциональными 4-аминотиофенолом, 3-аминотиофенолом и 2-аминотиофенолом с дальнейшим привитием полианилиновых цепей к концевым амино-группам образованного самоорганизованного шара с помощью гальваностатического осаждения. Исследовано морфологию поверхности полученного композита методом растровой электронной микроскопии.

Ключевые слова: аминотиофенол, анилин, серебро, гальваностатический метод, модификация.

Стаття надійшла до редколегії 24.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011