

УДК 678.746.52+546.98

ЕЛЕКТРОХІМІЧНО ОДЕРЖАНИЙ ПОЛІАНІЛІН ЯК ВІДНОВЛЮВАЛЬНИЙ АГЕНТ ПІД ЧАС СИНТЕЗУ ПАЛАДІЙ-ПОЛІАНІЛІНОВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

Ю. Семенюк¹, С. Семенюк¹, І. Салдан¹, Л. Базиляк², А. Киця², О. Решетняк¹

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила та Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: reshetniak@franko.lviv.ua;

² Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України,
вул. Наукова, 3^а, 79053 Львів, Україна

Підтверджено, що поліанілін у формі лейкомеральдину здатний кількісно відновлювати іони $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Методом скануючої електронної мікроскопії показано, що формується композит поліаніліну з нанорозмірними частинками Pd (20–100 нм) рівномірно розподіленими по поверхні полімера. Виявлено, що підвищення концентрації іонів PdCl_4^{2-} призводить до зростання кількості осаджених металевих агрегатів (частинок металу), тоді як збільшення тривалості експозиції поліанілінового шару в розчині PdCl_4^{2-} – до утворення агрегатів з більшими середніми розмірами. Розрахована ефективність відновлення за результатами енергодисперсійного X-променевого мікроаналізу становить приблизно 70% (~1 атом паладію на 5–6 елементарних ланок поліаніліну).

Ключові слова: поліанілін, лейкомеральдин, наночастинки паладію, композит.

Особливістю металевих наночастинок є суттєве посилення їхньої каталітичної активності порівняно з об'ємними зразками не тільки завдяки збільшенню площі активної поверхні таких каталізаторів, а й завдяки виникненню нанорозмірних ефектів. Проте застосування каталізаторів у вигляді нанодисперсних порошків економічно недоцільне з огляду на складності їхнього виділення з кінцевої реакційної суміші для можливого повторного використання. Більш ефектним є використання метал-полімерних наноконструкцій, коли наночастинки наповнюють полімерну матрицю або ж закріплені на поверхні полімерного носія. Більше того, результатом поєднання властивостей полімеру та наночастинок металів часто є виникнення синергетичного ефекту, який проявляється у стрибкоподібному підвищенні каталітичної ефективності наноконструкції порівняно з індивідуальними компонентами системи.

Сьогодні однією з перспективних каталітичних систем є наноконструкції на основі електропровідних полімерів, зокрема поліаніліну (ПАН), та наночастинок паладію (Pd-НЧ). Проте попередні дослідження показали, що одержання ПАН/Pd-НЧ композитів методом електрополімеризаційного наповнення має суттєві недоліки [1, 2]. Зокрема, у таких композитах більшість Pd-частинок перебуває в об'ємі композита, а тому лише збільшують його провідність, не беручи участі в електрохімічних реакціях

окиснення/відновлення як електрокаталізатор. Тому перспективнішим методом є так звана декорація поверхні полімеру наночастинками, коли попередньо синтезовані Pd-НЧ осаджуються на поверхні поліаніліну, або ж їхній синтез/ріст відбувається безпосередньо на поверхні полімерного носія.

Запропоновано велику кількість різноманітних хімічних методів синтезу нанорозмірного паладію [3], які дають змогу керувати синтезом наночастинок Pd, що своєю чергою дає можливість приготувати комплексні гетероструктури між металічним Pd і полімерами. Отримання стабілізованих полімерами наночастинок Pd складається з двох процесів: відновлення іонів Pd до металічного Pd з наступною координацією органічних молекул і наночастинок Pd. Залежно від фізико-хімічних умов один з цих процесів завжди буде термодинамічно вигіднішим, що дає високу ступінь свободи для дослідників [4]. Якщо відновленню паладієвого прекурсора передує його взаємодія з полімером, то структурні властивості наночастинок Pd визначатимуться тільки умовами реакції відновлення. В протилежному випадку сили взаємодії між іонами паладію та полімером впливатимуть на розмір і форму наночастинок Pd. Коли відновлення відбувається до координації з полімером, тоді ріст частинок металу не контролюється шляхом стабілізації їх полімерами, які адсорбуються на гідрофобній поверхні металу. Втім, усі гідрофільні частини полімеру будуть повернуті до гідрофільного розчинника. Водночас у випадку, коли координація іонів Pd полімером передує відновленню іонів паладієвого прекурсора до металу, тоді можливим є подальше утворення комплексу між металевим кластером Pd і полімером.

Найбільш відомі підходи для стабілізації наночастинок Pd та контролю їхнього росту є методи з використанням полімеру або органічних лігандів. Наприклад, меркаптани [5], фосфіни [6], фенантролін [7] і хіральний дифосфіт [8] часто використовують для стабілізації наночастинок Pd, які, своєю чергою, можуть бути отримані відновленням відповідної солі Pd. Такі прекурсори Pd часто попередньо інкапсулювали в різного роду стабілізатори – зворотні міцели [9], дендримери [10] і навіть великі біомолекули [11]. На ранній стадії відновлення іони паладію перетворюються в атоми Pd, які, контактуючи між собою чи з іншими кластерами Pd, утворюють так звані “незворотні ядра” розміром ~0,1–1,0 нм [12]. Власне ці “ядра” забезпечують зародки для подальшого утворення частинок Pd.

На основі добре відомих високих відновлювальних властивостей лейкомеральдинової (*LE*) форми ПАн [13, 14] А. МакДайрмід запропонував ще один надзвичайно простий метод декорації поліаніліну Pd-НЧ [15]. Він виявив, що *LE* відновлює солі паладію до металу з утворенням ПАн/Pd-НЧ композиту. Проте інформації про ефективність такого процесу та склад отриманого композиту в літературі немає, що зумовило проведення досліджень, результати яких подано у цій праці.

У роботі використовували реагенти вітчизняного виробництва марок “ч.д.а.” та “х.ч.” без подальшого очищення. Анілін (марки “SIGMA-ALDRICH”, чистота >95%) переганяли під вакуумом в потоці сухого аргону за залишкового тиску чотири тори). Усі водні розчини готували на бідистиляті.

В електрохімічних (циклічна вольтамперометрія, ЦВА) дослідженнях використовували комплекс апаратури для електрохімічних досліджень, який складався з біпотенціостату Model AFCBP1 (Pine Instrument Company), аналого-цифрового перетворювача, сполучених з персональним комп'ютером в триелектродній

електрохімічній чарунці об'ємом 50 см^3 . Робочим і допоміжним електродам слугували платинові пластинки геометричним розміром 1 см^2 , електродом порівняння – насичений хлор-срібний електрод, щодо якого наведено усі значення електродних потенціалів. Швидкість розгортки потенціалу під час усіх ЦВА-досліджень становила 50 мВ/с .

Електрохімічне осадження поліанілінових плівок на робочий Pt-електрод проводили з $0,1 \text{ М}$ розчину аніліну (Ан) в $0,5 \text{ М}$ (1 н) розчині сульфатної кислоти. Застосовували 10-разове сканування потенціалу в інтервалі $(-0,1)$ – $(+0,9) \text{ В}$ (до $+1,2 \text{ В}$ у першому циклі сканування потенціалу). З метою одержати на електроді певної форми ПАН, а саме повністю відновленої (*LE*), частково (емеральдин, *Em*) чи повністю окисненої (пернігранілін, *Pg*), розгортку потенціалу закінчували за досягнення під час десятого циклу сканування значення потенціалу $-0,1$, $+0,5$ та $+0,9 \text{ В}$, відповідно.

Електрохімічне осадження паладію на попередньо синтезовану плівку поліаніліну (*LE*) проводили у потенціодинамічному (10 -разове циклювання потенціалу в інтервалі $(-0,1)$ – $(+1,0) \text{ В}$) або ж потенціостатичному (див. табл. 1) режимах з $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ розчину калій тетрахлооропаладату ($\text{pH } 2$). Наночастинки паладію хімічно осаджували на поліанілінову підкладку відразу після її синтезу на Pt-електроді. Використовували розчини K_2PdCl_4 ($\text{pH } 2$) концентрацією $1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$ або $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, у яких ПАН(*LE*)-модифікований електрод експонували протягом 30 – 180 с . Одержані композити промивали безводним метанолом та сушили за кімнатної температури.

Кисень, розчинений у приготовлених для електрохімічних досліджень розчинах, а також у безводному метанолі, який використовували для промивання осаджених ПАН-шарів, видаляли барботуванням через них високочистого аргону протягом 15 – 20 хв .

Під час дослідження морфології поверхні та елементного складу синтезованих зразків методами скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) та енерго-дисперсійної X-променевої спектроскопії (ЕД), відповідно, на попередніх стадіях досліджень використовували растровий електронний мікроскоп-аналізатор РЭММА-102-02 (Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка), тоді як для отримання кількісних результатів – значно чутливіший поле-емісійний скануючий електронний мікроскоп (FE-SEM) Carl Zeiss Ultra Plus з електронно-променевою колонкою GEMINI® (Університет імені Юліуса Максиміліана, м. Вюрцбург, Німеччина).

Висновки МакДайрміда про можливість хімічного відновлення паладієвих прекурсорів поліаніліном [15] підтверджуються результатами досліджень можливості електрохімічного осадження металевого паладію на ПАН-модифікований електрод у потенціостатичному режимі. Як свідчать наведені у табл. 1 дані, у деяких випадках осадження Pd відбувається за потенціалів навіть $> -0,05 \text{ В}$, коли, відповідно до рис. 1, *a*, осадження паладію не повинно відбуватися, проте проходить відновлення модифікуючого поліанілінового шару, який далі хімічно відновлює Pd(II).

Проте відновлювальні властивості проявляє як лейкоемеральдин, так і емеральдинова форма ПАН. Відповідно до рис. 1, *б*, утворення *LE* відбувається при $E < +0,3 \text{ В}$, *Em* – в інтервалі $+0,3 \leq E \leq +0,6 \text{ В}$, *Pg* – при $E > +0,8 \text{ В}$. Тому для з'ясування ефективності використання повністю та частково відновлених форм ПАН як відновників паладію(II) платинові електроди електрохімічно модифікували тонкими

шарами лейкомеральдину та емеральдину, а також перніграніліну як стандарту для порівняння, після чого їх витримували в розчинах солі паладію ($K_2[PdCl_4]$) різної концентрації та протягом різного часу.

Результати скануючої електронної мікроскопії, отримані зокрема за експозиції ПАН-модифікованих електродів у $1 \cdot 10^{-3} M$ розчині $K_2[PdCl_4]$ протягом 180 с (рис. 2), якісно підтвердили, що лейкомеральдин та емеральдин відновлюють іони $PdCl_4^{2-}$ до

Таблиця 1

Умови електрохімічного осадження Pd на ПАН-модифіковану поверхню платинового електрода в потенціостатичному режимі

Потенціал електрода, В	Тривалість поляризації, с	Концентрація $PdCl_4^{2-}$, моль/л	Наявність осадженого паладію*
-0,2	10	10^{-3}	+/-
-0,2	1	10^{-3}	+/-
-0,1	10	10^{-4}	-
-0,1	1	10^{-5}	+/-
0	180	10^{-3}	+
0,1	180	10^{-3}	+/-
0,2	180	10^{-3}	+/-
0,4	180	10^{-3}	+/-
0,6	180	10^{-3}	+/-
0,8	180	10^{-3}	-

*Примітка. "+" – утворення Pd^0 підтверджено СЕМ-мікроскопією та ЕД-мікроаналізом; "+/-" – утворення Pd^0 (сліди) підтверджено лише ЕД-аналізом; "-" – утворення Pd^0 не зафіксовано жодним методом.

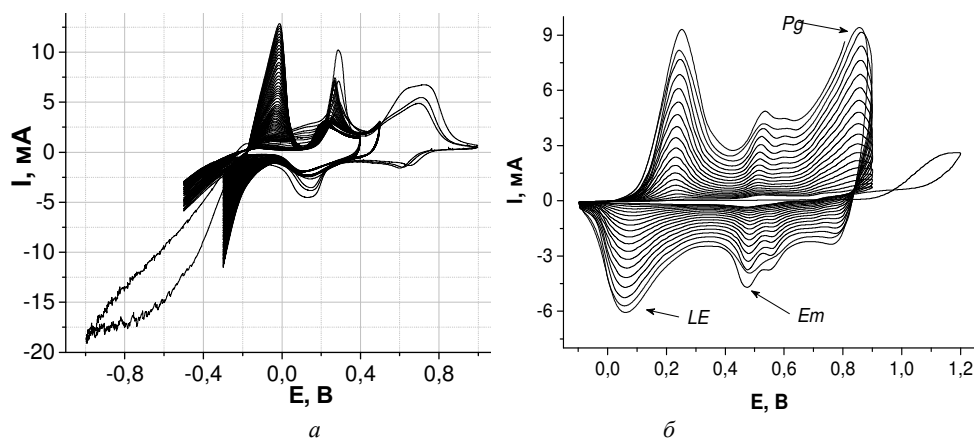


Рис. 1. ЦВА ПАН-модифікованого Pt-електрода під час осадження на його поверхню паладію (з $0,001 M$ розчину K_2PdCl_4 , pH 2) (а) та Pt-електрода під час його модифікації (з $0,5 M$ розчину аніліну в середовищі $1 M H_2SO_4$) тонкою плівкою поліаніліну (б). Швидкість розгортки 50 мВ/с , кількість циклів сканування потенціалу – 10

металевого паладію. Використовуючи метод енергодисперсійної спектроскопії, світлішу фазу (відблиски на рис. 2, *a*, *б*) ідентифіковано як паладій. Водночас, як і передбачали, на ПАН(*Pg*)-модифікованому електроді (рис. 2, *в*) паладій не відновлюється з огляду на суто окиснювальні властивості перніграніліну. Проте оскільки найбільш кількісно паладій відновлювався на лейкомеральдиновій плівці, то у всіх подальших дослідженнях для синтезу композиту використовували ПАН(*LE*)-модифікований електрод.

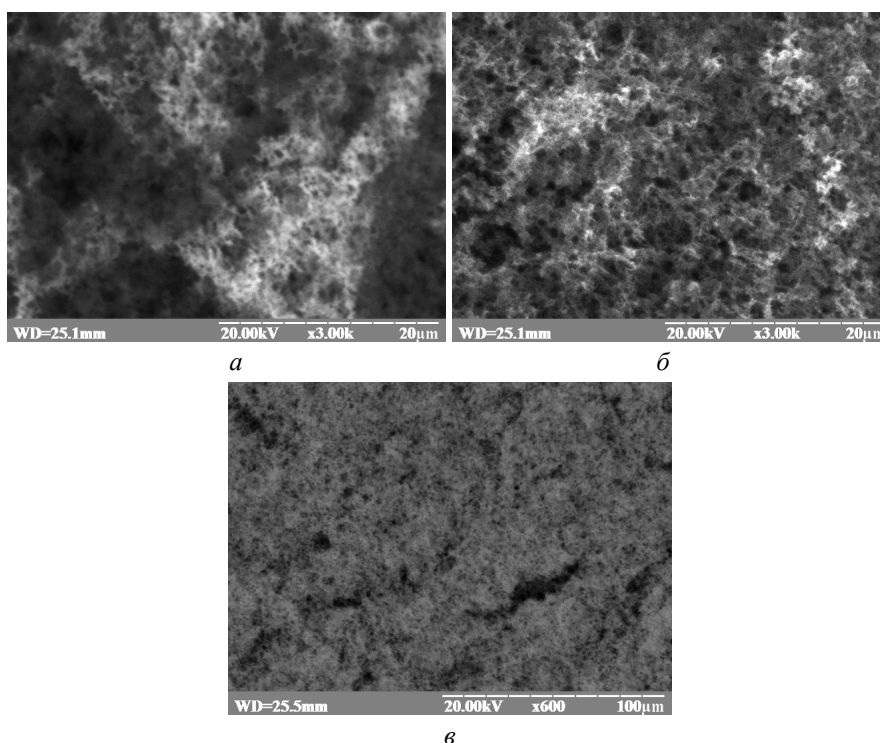
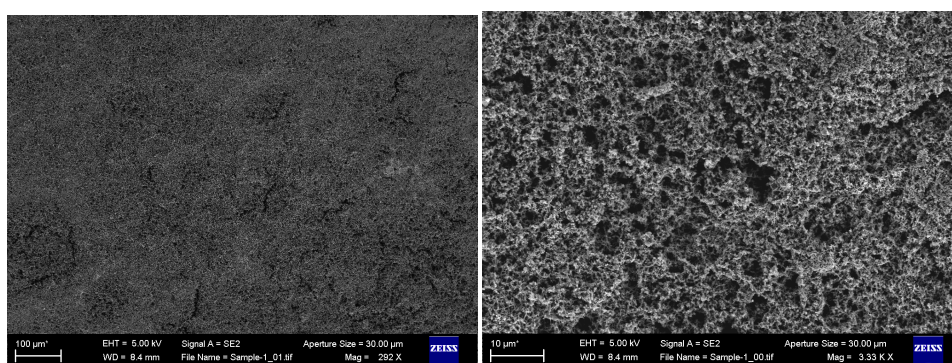
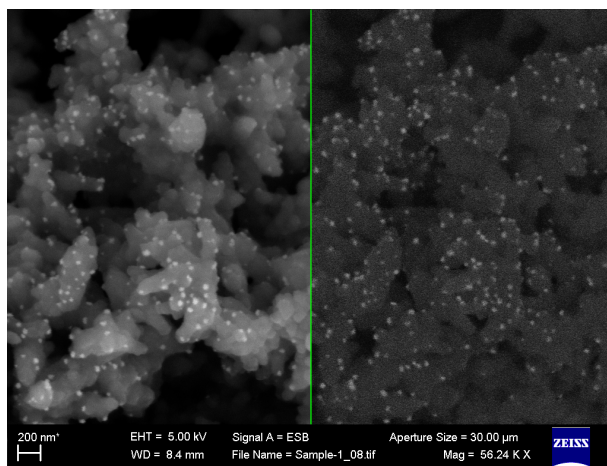
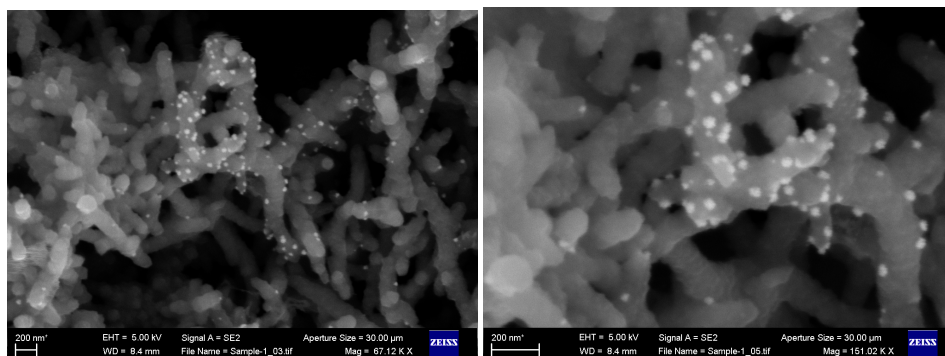


Рис. 2. СЕМ-зображення поверхні Pt-електрода модифікованого плівкою ПАН у формі *LE* (*a*), *Em* (*б*) та *Pg* (*в*) після її експозиції в $1 \cdot 10^{-3}$ М розчині $K_2[PdCl_4]$ протягом 180 с

Подальші дослідження показали, що кількість осадженого Pd та розміри осаджених частинок передусім визначають концентрація солі Pd(II) та тривалість експозиції ПАН-модифікованого електрода в його розчині. Втім, тривалість експозиції, головню, впливає на кількість осаджених частинок Pd. Такий результат можна пояснити тим, що лімітуючою стадією процесу є нуклеація, а утворення зародків Pd-НЧ відбувається насамперед на найбільш активних центрах полімерного шару. Водночас з'ясовано, що лімітуючим чинником щодо розміру сформованих на поверхні полімеру наночастинок Pd є концентрація прекурсора. Якщо розмір осаджуваних наночастинок за $C([PdCl_4]^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3}$ М становив ~ 100 нм, то за зменшення концентрації солі на порядок їхній розмір зменшується приблизно у чотири-п'ять разів, а в $1 \cdot 10^{-5}$ М розчині утворення наночастинок не простежується.

Кількісні результати отримано за використання поле-емісійної скануючої електронної мікроскопії (рис. 3 та 4), яка забезпечує одержання зображень зі збільшенням понад 150 000 разів і, як наслідок, зі значно кращою роздільною здатністю. Як свідчать зображення, наведені на рис. 3, за експозиції лейкомеральдинової плівки у $1 \cdot 10^{-3}$ М розчині $K_2[PdCl_4]$ (рН 2) протягом 120 с її поверхня дійсно декорується наночастинками паладію, що чітко підтверджується зображенням, отриманим у режимі детектування відбитих електронів (рис. 3, *з*), порівнянням зображень отриманого композита та вихідної ПАН-плівки (рис. 4), а також ЕД-спектром синтезованого зразка (рис. 5, *а*).

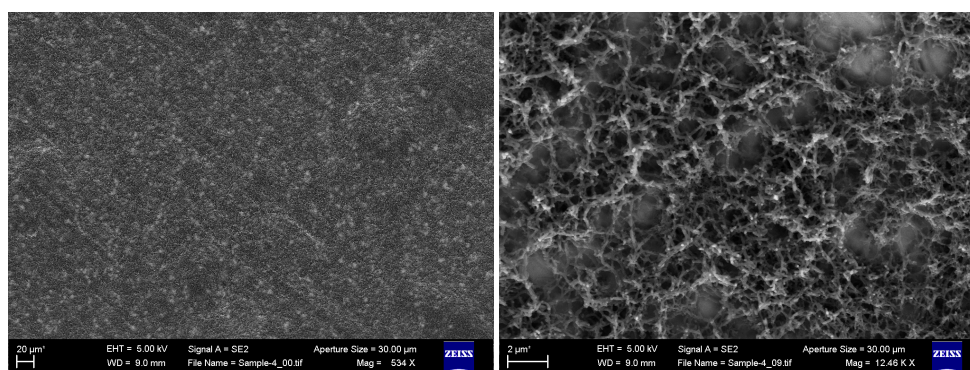
*a**б**а**б*



r

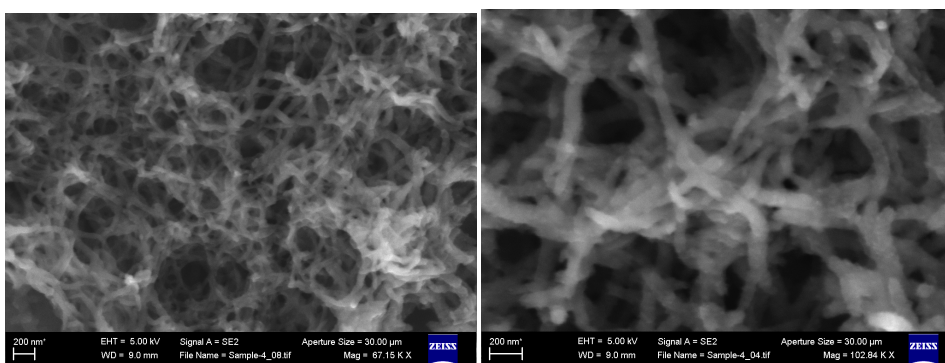
d

Рис. 3. СЕМ-зображення поліаніліну декорованого Pd-НЧ, отримані у режимах детектування вторинних (*a–в, r* та *d*) та відбитих електронів (*z*) за збільшення, відповідно, у 292 (*a*), 3 300 (*b*), 56 240 (*в, z*), 67 120 (*r*) та 151 020 (*d*) разів. Композит отримано одноразовою експозицією плівки ПАН (Е) у $1 \cdot 10^{-3}$ М розчині $K_2[PdCl_4]$ (рН 2) протягом 120 с



a

b



в

z

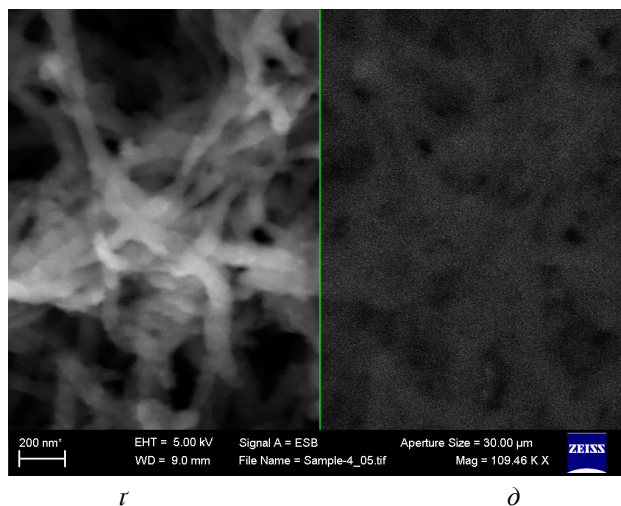


Рис. 4. СЕМ-зображення вихідного поліаніліну, отримані у режимах дефектування вторинних ($a-r$) та відбитих електронів (d) за збільшення, відповідно, у 534 (a), 1 246 (b), 56 240 (c), 102 084 (e) та 109 46 (r, d) разів

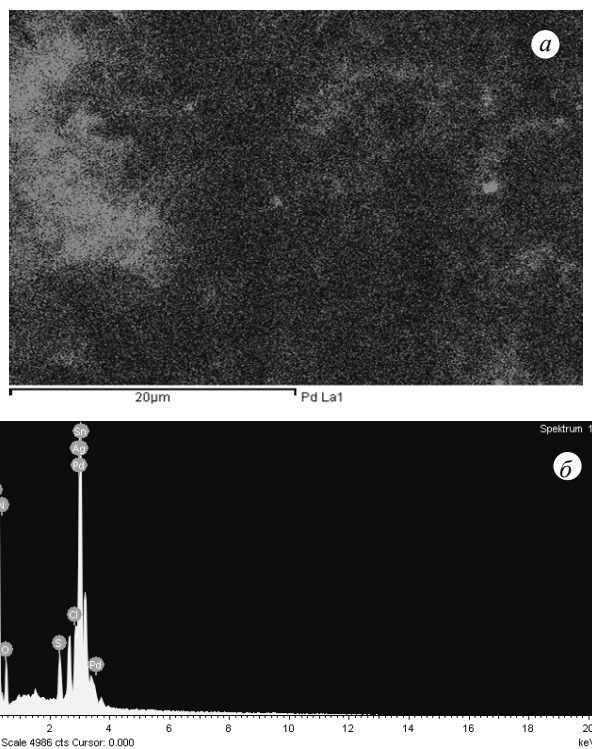


Рис. 5. Типові ЕД-спектр композиту нано-Pd/ПАН (a) та карта розподілу паладію в об'ємі відповідного зразка (b)

Середній розмір Pd-НЧ (на основі аналізу рис. 3, *д*) становить 30–40 нм, а вони самі досить рівномірно розподілені по поверхні полімерної підкладки (рис. 5, *б*). Результати ЕД-мікроаналізу показали, що середній вміст паладію в отриманому композиті становить ~10 мас. %, що відповідає ~1,5 ат. % (табл. 2). Прості розрахунки свідчать, що на відновлення одного іона паладієвого прекурсора “витрачається” 5–6 ланок поліаніліну, тобто ефективність відновлення становить понад 70%.

Отже, як свідчать отримані результати, електрохімічно синтезований поліанілін у його повністю відновленій емеральдиновій формі є ефективним відновником солей паладію(II). Такий композит може мати широке практичне застосування, зокрема як катализатор. З огляду на те, що внаслідок редокс-процесу полімер декорується нанорозмірними частинками металу, а значить практично вся кількість металічного паладію може брати участь у процесах, які відбуватимуться на поверхні композита. Перевагою отриманих композитів є також те, що завдяки прикріпленню до поверхні полімерного носія мінімізуються втрати металеві складової під час синтезів за його участю, а сам композит може бути легко виділений з реакційної суміші та використаний повторно.

Таблиця 2

Склад зразка композита нано-Pd/ПАН, отриманий за результатами ЕДС-аналізу (значення наведено для шести паралельних вимірювань)

Вміст елементів	Склад зразка, мас. %						
	C	N	O	S	Cl	Pd	Σ
Максимальний	48,42	21,13	20,03	17,44	8,34	19,70	
Мінімальний	34,13	15,43	15,61	4,86	0,12	1,53	
Середнє значення	40,95	16,98	18,11	10,57	3,12	10,26	100,00
Станд. відхилення	6,78	2,19	1,74	4,96	3,39	8,33	
Вміст елементів	Склад зразка, ат. %						
	C	N	O	S	Cl	Pd	Σ
Максимальний	58,49	21,88	21,11	8,20	4,02	3,26	
Мінімальний	49,39	16,57	14,16	2,59	0,05	0,21	
Середнє значення	54,09	19,39	18,21	5,15	1,51	1,64	100,00
Станд. відхилення	4,16	2,25	2,61	2,11	1,65	1,40	

Подані у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (держбюджетна тема ХФ-56Ф “Нанокompозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями”) та Державного фонду фундаментальних досліджень (конкурсний проект ДФФД № 20440 в рамках Договору № Ф71/70/1).

1. Ковальчук Є. П., Семенюк Ю. Я., Перевізник О. Б. Каталітична активність композита поліанілін-нанорозмірні частинки Pd в електроокисненні метанолу // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 2013. Вип. 54. С. 296–303.
2. Семенюк Ю. Я., Надич Н. Л., Салдан І. В., Решетняк О. В. Окиснення формальдегіду на електродах, модифікованих поліанілін/паладійвмісним композитом // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2014. Т. 12. № 3. С. 517–529.

3. *Saldan I.* et al. Chemical synthesis and application of palladium nanoparticles // *J. Mater. Sci.* 2015. Vol. 50. P. 2337–2354.
4. *Toshima N., Yonezawa T.* Bimetallic nanoparticles – novel materials for chemical and physical, applications // *New J. Chem.* 1998. Vol. 22. P. 1179–1201.
5. *Garcia-Martinez J. C., Scott R. W. J., Crooks R. M.* Extraction of monodisperse palladium nanoparticles from dendrimer templates // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125. P. 11190–11191.
6. *Tamura M., Fujihara H.* Chiral bisphosphine BINAP-stabilized gold and palladium nanoparticles with small size and their palladium nanoparticle-catalyzed asymmetric reaction // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125. P. 15742–15743.
7. *Toshima N.* et al. Various ligand-stabilized metal nanoclusters as homogeneous and heterogeneous catalysts in the liquid phase // *Appl. Organomet. Chem.* 2001. Vol. 15. P. 178–196.
8. *Jansat S.* et al. A case for enantioselective allylic alkylation catalyzed by palladium nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. P. 1592–1593.
9. *Wu M. L., Chen D. H., Huang T. C.* Synthesis of Au/Pd bimetallic nanoparticles in reverse micelles // *Langmuir.* 2001. Vol. 17. P. 3877–3883.
10. *Chechik V., Zhao M., Crooks R. M.* Dendrimer-encapsulated Pd nanoparticles as fluorous phase-soluble catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122. P. 1243–1244.
11. *Richter J.* et al. Nanoscale palladium metallization of DNA // *Adv. Mater.* 2000. Vol. 12. P. 507–510.
12. *Bönnemann H., Richards R. M.* Nanoscopic metal particles – synthetic methods and potential applications // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001. Vol. 10. P. 2455–2480.
13. *Higuchi M., Imoda D., Hirao T.* Redox Behavior of Polyaniline Transition Metal Complexes in Solution // *Macromolecules.* 1996. Vol. 29. Is. 25. P. 8277–8279.
14. *Kanga E. T., Neoha K. G., Tanb K. L.* Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states // *Prog. Polym. Sci.* 1998. Vol. 23. Is. 2. P. 277–324.
15. *MacDiarmid A. G.* Conducting Polymers as New Materials For Hydrogen Storage // DOE (U. S. Department of Energy) Review Meeting. May 16–19. 2006. 23 p.
16. *Yao H., Kimura K.* Field Emission Scanning Electron Microscopy for Structural Characterization of 3D Gold Nanoparticle Superlattices // *A. Méndez-Vilas and J. Díaz (eds.). Modern Research and Educational Topics in Microscopy. FORMATEX, 2007. P. 568–575.*

THE INFLUENCE OF Co^{2+} , Cu^{2+} AND Zn^{2+} IONS ON KINETICS OF SYNTHESIS AND MORPHOLOGY OF OBTAINED POLYANILINE

Yu. Semenyuk¹, S. Semenyuk¹, I. Saldan¹, L. Bazylyak², A. Kytsya², O. Reshetnyak¹

*¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: reshetniak@franko.lviv.ua;*

*²Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels
Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry
named after L. M. Lytvynenko National Academy of Sciences of Ukraine,
Naukova Str., 3^a, 79053 Lviv, Ukraine*

It was confirmed that the polyaniline in form of leucoemeraldine is able to quantitative reduction of $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ions. The results of scanning electron microscopy shown that composite of polyaniline and nanosized Pd particles (20–100 nm), which are distributed evenly on the surface of polymer, forms under these conditions. It is determined that increasing of the $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ions concentration leads to the increasing of the number of deposited metal aggregates (metal particles), while increasing of the exposure time of polyaniline layer in the $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ solution leads to the increasing of the average size of particles. The calculated efficiency of the reduction is 70% (one palladium atom on the 5–6 links of polyaniline) according to results of energy dispersive X-ray microanalysis.

Key words: polyaniline, leucoemeraldine, palladium nanoparticles, composite.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2016
Прийнята до друку 04.01.2017