

УДК 544.653.3

ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ C₂–СУБСТРАТІВ НА МОДИФІКОВАНИХ Au/Pd, НАПОВНЕНИМИ ПОЛІМЕРНИМИ ШАРАМИ ГРАФІТОВИХ ЕЛЕКТРОДАХ

О. Тимчук, Н. Петришин, О. Перевізник, О. Решетняк

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

Отримано каталітично активні композити поліанілін-ізомерні меркаптоанілінінано частинки Au/Pd на графітових електродах. З'ясовано, що композити мають добру адгезію до поверхні графіту, пресованого вуглецю, склографіту. Доведено наявність біметалевих частинок Au/Pd, що володіють високою каталітичною активністю, визначено розподіли частинок за розмірами. Методом інфрачервоної спектроскопії показано зв'язок Au-частинок з матрицею за допомогою меркаптогрупи. Методом циклічної вольтамперометрії показано електрокаталітичну активність на прикладі окиснення гліоксалу до гліоксилової кислоти, що може спростити деякі синтетичні шляхи в органічній хімії.

Ключові слова: поліанілін, амініофеноли, гліоксаль, Au/Pd наночастинки, електрокаталітична активність, циклічна вольтамперометрія.

Інтерес до провідних органічних матеріалів останнім часом значно зріс, що пов'язано з розвитком нових галузей науки і техніки, зокрема нанотехнологій, засобів відображення інформації, перетворювачів енергії нового типу [1,2], а також з необхідністю зменшення витрат матеріалів.

Особливого значення набувають електропровідні полімери, які дають змогу забезпечити перехід метал-ізолятор і створити нове покоління матеріалів з електричними та оптичними властивостями металів чи напівпровідників.

Поліанілін (ПАН) є одним з найбільш важливих провідних полімерів через його високу провідність, простоту виготовлення, екологічну безпеку та стійкість у навколишньому середовищі [3].

Композити ПАН–Au/Pd, досліджені у [4–6], синтезовано у присутності різних кислот-допантів на скловуглецевому електроді, на основі цього сконструйовано сенсор для визначення швидкості селективного інгібування моноамінооксидазою класичного нейромедіатора – дофаміну. Показано, що співполімери на основі ПАН–Au/Pd володіють кращою каталітичною активністю електрохімічного окиснення дофаміну, що приводить до більших відкликів значення струму сенсора.

Для прищеплення металевих частинок до поліаніліну перспективним є використання похідних аніліну – амініофенолів. Молекули амініофенолу 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. У [7] проведено електрополімеризацію 2-амінофенолу (2-АТФ) і 3-амінофенолу (3-АТФ).

Провівши електрохімічний синтез –SH функціоналізованої поліанілінової плівки на графітових електродах, можна зробити висновки, що найбільш оптимальним для закріплення на графітій поверхні є співвідношення аніліну та амініофенолів 1 000 до 1, оскільки за вищих концентрацій амініофенолів, які володіють відновними властивостями, відбувається їх поступове окиснення (осмолення).

Ми провели електрохімічну співполімеризацію сульфату аніліну з відповідними сульфатами трьох ізомерних амініофенолів.

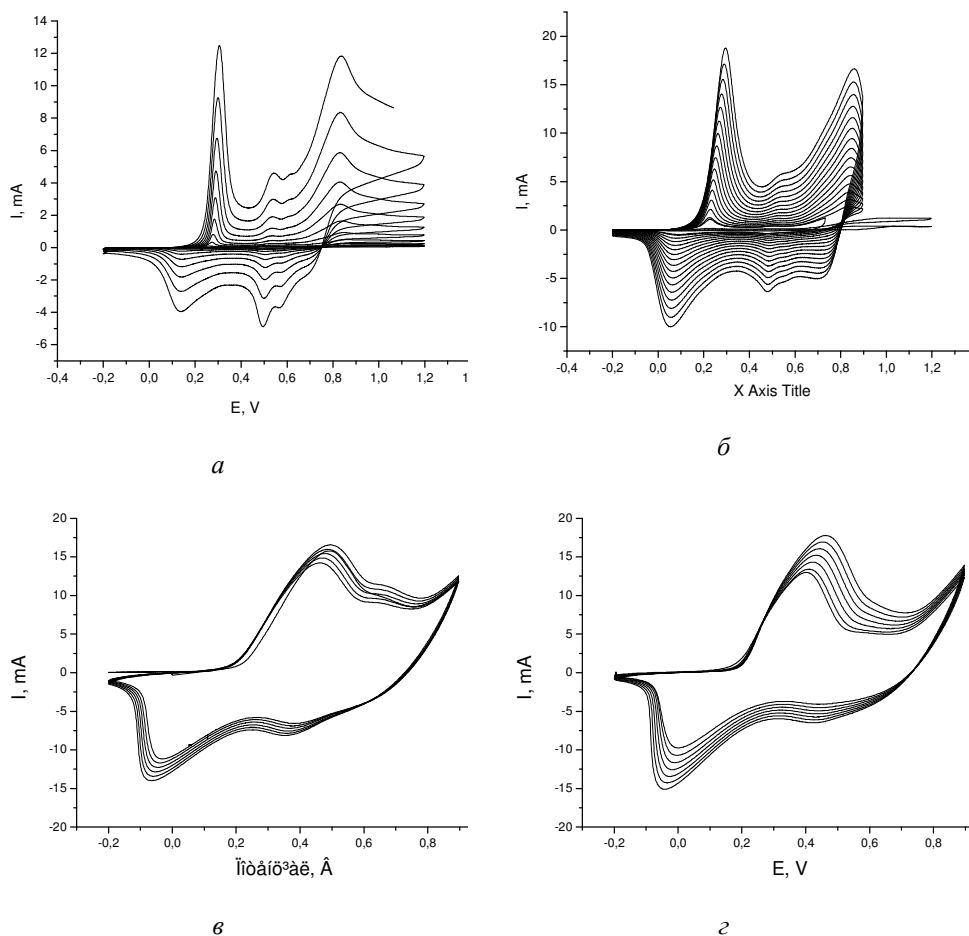


Рис. 1. ЦВА-крива електрохімічної співполімеризації 0,1 М аніліну:
 а – 10^{-4} М; б – 10^{-3} М; в – 10^{-2} М; г – 0,1 М 2-АТФ.
 Умови: фоновий електроліт 1 М H_2SO_4 , швидкість сканування потенціалу 50 мВ/с,
 графітовий електрод

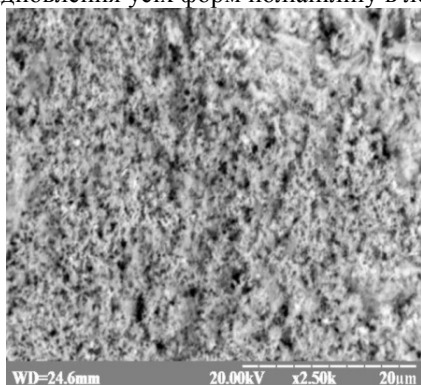
Циклічні вольтамперограми співполімеризації (рис. 1) аніліну та 2-АТФ показують, що за більших концентрацій модифікатора ріст плівки значно утруднюється, про що свідчить зворотний порядок циклів ЦВА (рис. 1, в, г), на електродах осаджуються олігомери, які добре розчинні в етиловому спирті.

Присутність 2-АТФ дещо збільшує полімеризаційні струми, які становлять, у випадку співвідношення $An : 2-ATF = 100:1$, приблизно $3,5 \text{ mA/mm}^2$ (емеральдиновий пік), що навіть перевищує емеральдиновий пік самого аніліну ($2,5 \text{ mA/mm}^2$). Це пов'язано з тим, що 2-АТФ є добрим акцептором для катіон радикалів, і молекулярна вага полімерної ланки досягає значних величин.

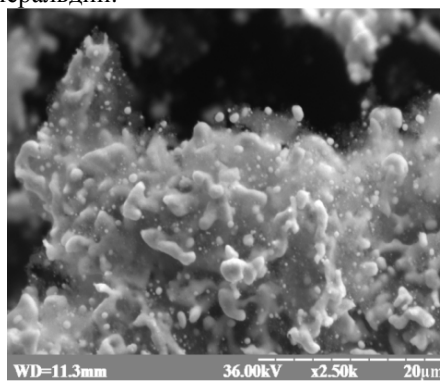
Очікуване значне зменшення струму окиснення лейкоемеральдинової основи, і зсув цього піка в анодну область свідчить про значне утруднення росту ланцюга, оскільки *para*-положення блокується меркаптогрупою, що фактично веде до обриву полімеризаційного процесу й до утворення олігомерів, молекулярні маси яких можна контролювати, строго дозовано додаючи мікрокількості 4-АТФ.

Наночастинки біметалів розглядають як активну складову композитів. Однією з найбільш цікавих систем в дослідженнях каталізу є система Au-Pd, біметалевий каталізатор, який може бути виготовлений у будь-якому співвідношенні [8]. Захисний агент полі-N-вініл-2-піролідон (0,4 г; 3,6 ммоль мономерних одиниць) і $PdCl_2$ (2 мл, $1 \cdot 10^{-5}$ моль) змішували в етиленгліколі. Розчин перемішували і нагрівали до температури кипіння зі зворотним холодильником в атмосфері повітря. Після того, коли помічено зміну кольору від жовтого до коричневого (що свідчить про відновлення Pd), додавали водний розчин $HAuCl_4$ (1 мл, $1 \cdot 10^{-5}$ моль). Отриману суміш нагрівали зі зворотним холодильником ще раз за температури 140°C протягом 3 год в атмосфері повітря. Загальна кількість обох металів завжди зберігалася як $2 \cdot 10^{-5}$ моль у 50 мл змішаного розчину.

Усі результати попередніх експериментів з електрохімічного синтезу модифікованої ПАН плівки отримано за тривалої експозиції полімеру в полімеризаційному середовищі за робочого потенціалу $-0,12 \text{ V}$, що приводило до відновлення усіх форм поліаніліну в лейкоемеральдин.



а



б

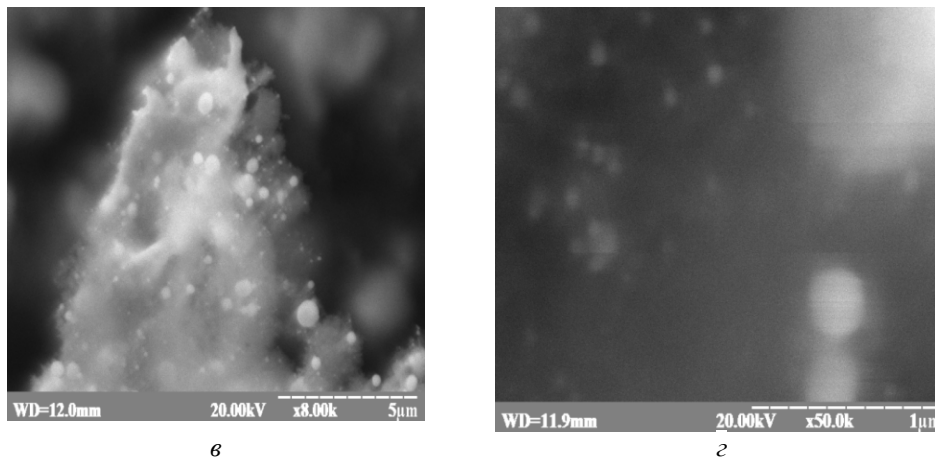
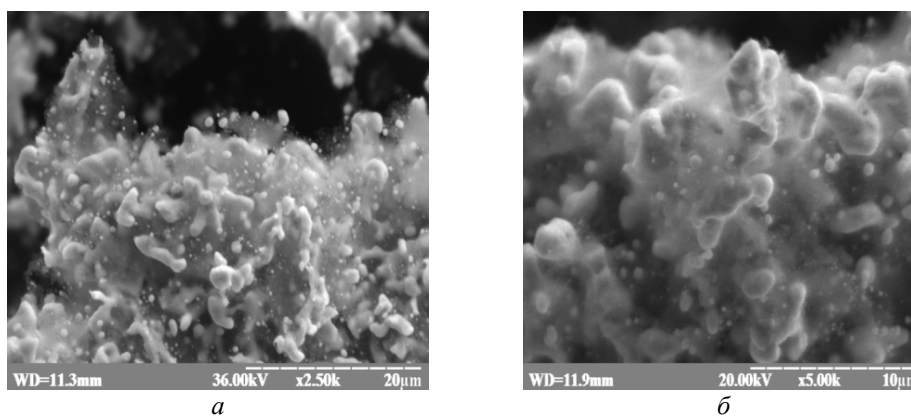


Рис. 2. Морфологія композиту ПАН – 2-АТФ – Au/Pd за різних ступенів металізації Au/Pd:
a – ПАН–2-АТФ–Au/Pd (1000:10:100/100); *б* – ПАН–2-АТФ–Au/Pd (1000:10:10/10);
в – ПАН–2-АТФ–Au/Pd (1000:10:1/1); *з* – ПАН–2-АТФ–Au/Pd (1000:10:1/1)

Аналізуючи морфологію утворених на графітовій поверхні тонких плівок ПАН-модифікаторів поліанілінової плівки-амінотіофенолів та біметалевих частинок Au/Pd, можна дійти висновку, що у випадку 2- та 3-амінотіофенолів (рис. 2 та 3) розмір частинок металів значно менший, ніж у випадку 4-амінотіофенолів (рис. 4).



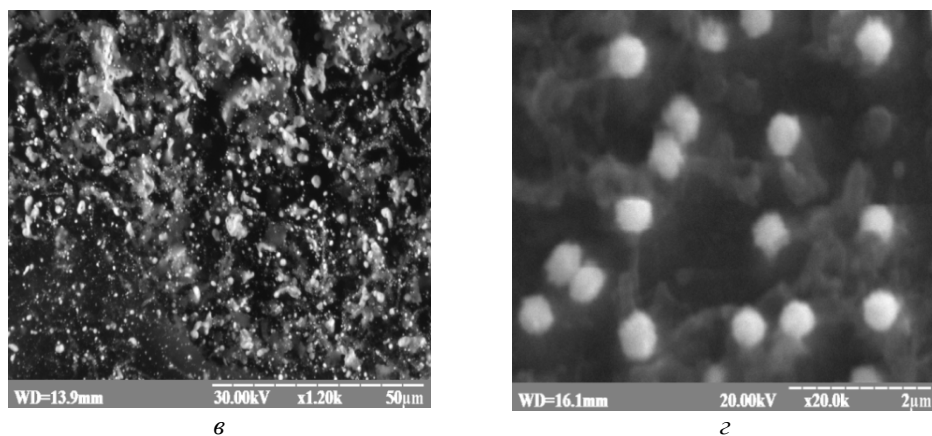
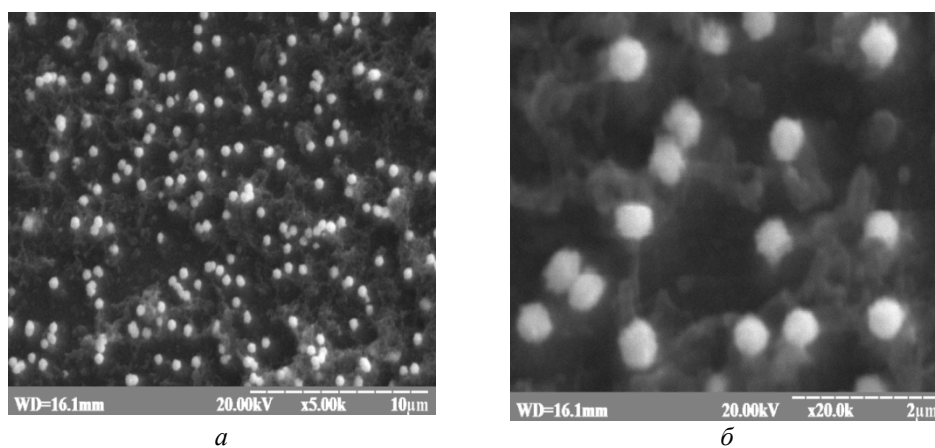


Рис. 3. Морфологія композиту ПАн – 3-АТФ – Au/Pd за різних ступенів металізації Au/Pd:
а – ПАн–3-АТФ–Au/Pd (1000:10:100/100); *б* – ПАн–3-АТФ–Au/Pd (1000:10:10/10);
в – ПАн–3-АТФ–Au/Pd (1000:10:1/1); *з* – ПАн–3-АТФ–Au/Pd (1000:10:1/1)

Це пояснюють тим, що 4-амінотіофенол обриває ланцюг полімеризації аніліну, і тому утворюються більш низькомолекулярні фрагменти полімерів, що призводить до меншої ймовірності формування зародків росту біметалевих частинок і, як наслідок, до більших за діаметром біметалевих частинок Au і Pd.



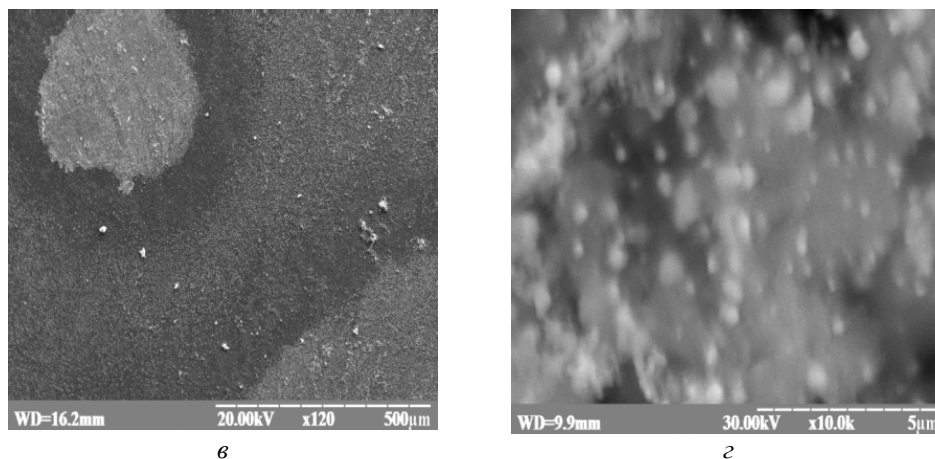


Рис. 4. Морфологія композиту ПАН – 4-АТФ – Au/Pd за різних ступенів металізації Au/Pd:
a – ПАН–4-АТФ–Au/Pd (1000:10:100/100); *б* – ПАН–4-АТФ–Au/Pd (1000:10:10/10);
в – ПАН–4-АТФ–Au/Pd (1000:10:1/1); *з* – ПАН–4-АТФ–Au/Pd (1000:10:1/1)

У випадку 2-АТФ кількість включень меркаптогруп у полімерну матрицю є настільки велика, що за великих концентрацій металовмісних прекурсорів відбувається суцільна металізація поверхні (рис. 2, *a*), що помітно навіть візуально по зміні кольору нанесеної плівки, чого не відбувається із плівкою на основі модифікатора 3-АТФ (рис. 3, *a*).

Методом циклічної вольтамперометрії показано електрокаталітичну активність на прикладі окиснення гліюксалу до гліюксілової кислоти. Перспективним методом отримання гліюксілової кислоти є радикальне окиснення етиленгліюлю, яке важко контролювати і майже завжди воно завершується щавлевою кислотою або її ефірами.

За допомогою гліюксілової кислоти можна отримати заміщені ароматичні альдегіди з різних алкільованих метакільованих галогензаміщених бензолів.

Якщо окиснювати етиленгліюль сильними окисниками, такими як KMnO_4 , то окиснення іде до CO_2 і H_2O . Якщо окиснення проводити м'якими окисниками, то можна отримати гліюксаль. Окиснення гліюксалу в гліюксілову кислоту потребує такого каталізатора, як парахінон гідрохінон або комплексу з переносом заряду. У роботі як каталізатор обрано парааміноанілін, який є фрагментом поліанілінового волокна.

Як модельну систему ми вибрали систему гліюксаль–гліюксілова кислота. На рис. 4 зображено ЦВА-криві платинового та графітового електродів у розчинах гліюксалу концентрацій від 0,001 М до 0,1 М. За концентрацій, близьких 0,1 М, починається електрохімічне окиснення при потенціалі 0,82 В на гладкій платині. В цей же час графітовий електрод демонструє окиснення та відновлення (в катодній гілці ЦВА) при 0,57 В та 0,34 В, що корелює з концентрацією. У випадку платинового електрода в межах потенціалу 0–0,3 В відбуваються активні сорбційні процеси, які не корелюють з концентрацією гліюксалу. На відміну від платинового електрода, на графітовому добре простежується процес окисно-відновних претворень, який проходить квазізворотно.

Як бачимо з ЦВА, за збільшення кількості циклів анодний та катодний струм майже не змінюється, що свідчить про відсутність деградації каталітичного шару.

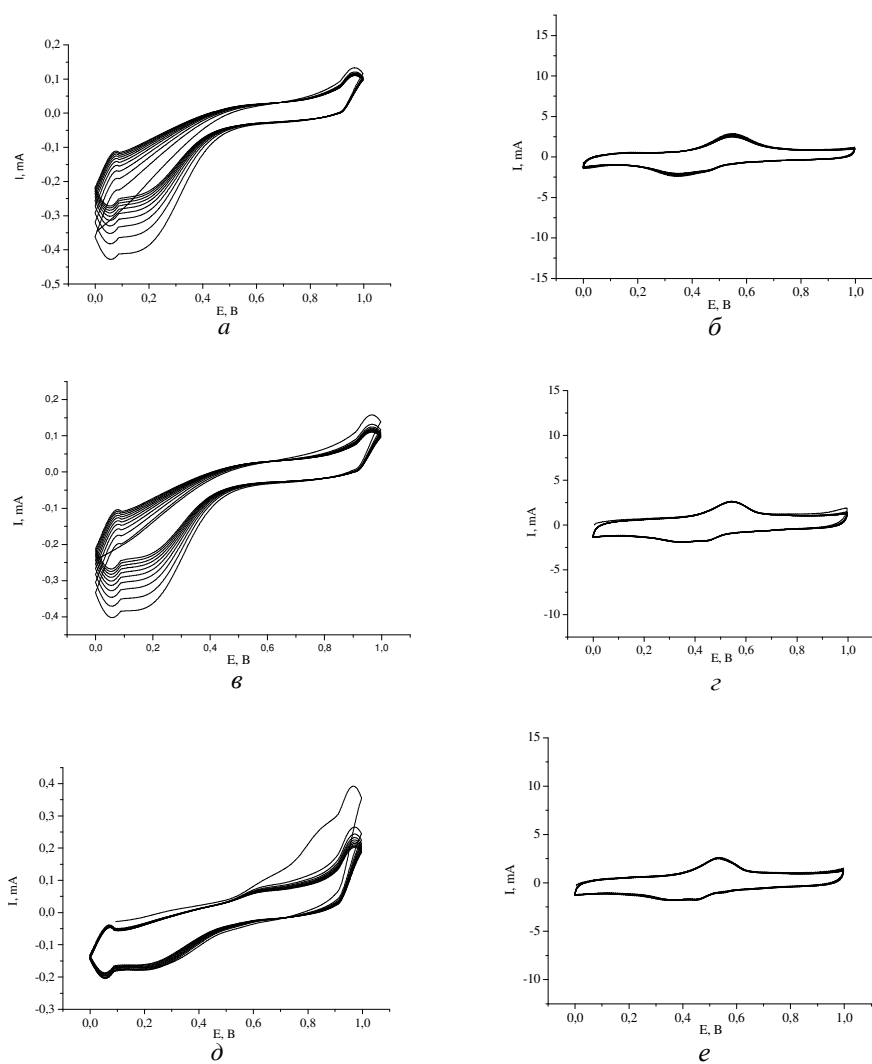


Рис. 5. ЦВА-крива електрохімічного окиснення глюксалою різних концентрацій:
 $a, b - 0,001 \text{ M}$; $b, z - 0,01 \text{ M}$; $d, e - 0,1 \text{ M}$.

Умови: фоновий електроліт $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, швидкість сканування потенціалу 50 mV/s , робочий електрод – платиновий (a, b, d), модифікований графітовий (b, z, e)

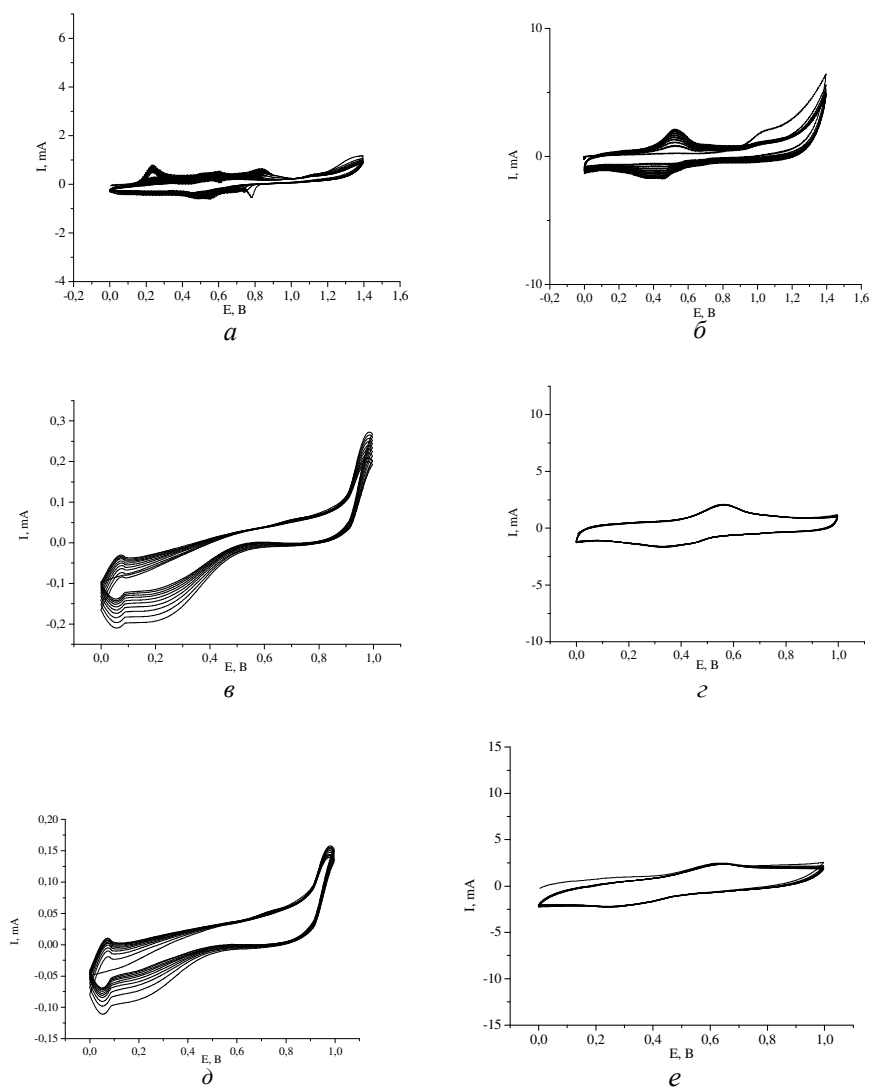


Рис. 6. ЦВА-крива електрохімічного окиснення гліюксало різних концентрацій: *a*, *б* – 1 М; *в*, *г* – 2,5 М; *д*, *е* – 5 М. Умови: фоновий електроліт 1 М H_2SO_4 , швидкість сканування потенціалу 50 мВ/с, робочий електрод – платиновий (*a*, *б*, *в*), модифікований графітовий (*б*, *г*, *д*, *е*)

Для порівняння досліджено поведінку даних електродів в умовах високих концентрацій гліюксало (рис. 5). За збільшення концентрації гліюксало до 1 М, 2,45 М та 5 М струм окиснення зростає незначно, а у випадку 5 М розчину гліюксало спадає селективність, яка проявляється у “згладженні” анодного та катодного піків (див. таблицю), (рис. 6, *e*).

Вплив складу композита на потенціал окиснення гліюксалю

Тип композита	Співвідношення компонентів (мольне)	$E_{ок} \pm 0,005, V$
ПАн-2АТФ-Au/Pd	1000:1:1	0,553
ПАн-2АТФ-Au/Pd	1000:10:1	0,576
ПАн-3АТФ-Au/Pd	1000:1:1	0,582
ПАн-3АТФ-Au/Pd	1000:10:1	0,583
ПАн-4АТФ-Au/Pd	1000:1:1	0,502
ПАн	–	–
Au	–	0,607

Як можна бачити з результатів, наведених у таблиці, найкращими результатами володіє композит ПАн-2-АТФ-Au/Pd, який знижує потенціал окиснення, а порівнянню із полірованим золотим мікроелектродом – на 54 мВ.

Після проведення електрохімічного окиснення гліюксалю зроблено хроматографічний аналіз продуктів окиснення, відібраних з анодного простору електрохімічної чарунки. Після спеціальної пробопідготовки знято хроматограму продуктів окиснення (рис. 7). Як бачимо, ступінь конверсії гліюксалю в гліюксиліову кислоту становить близько 78 %. Решта – це побічні продукти, кількість яких можна зменшувати, зменшуючи густину струму анода.

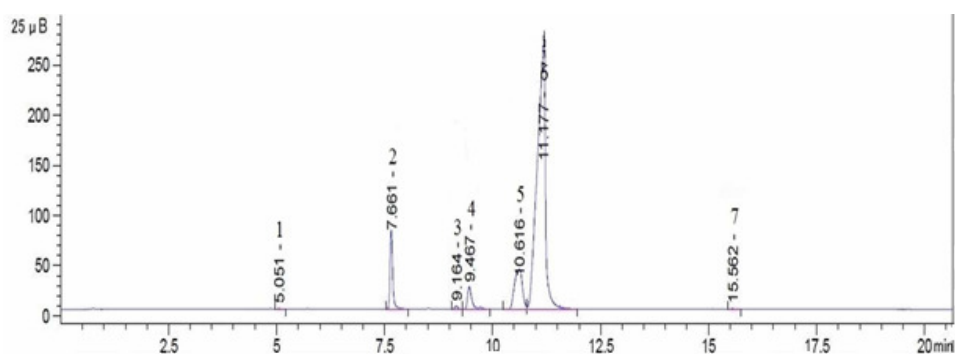


Рис. 7. Хроматограма продуктів електрокаталітичного окиснення гліюксалю композитом ПАн-2-АТФ-Au-Pd:

- 1 – н-бутиловий спирт; 2 – етиленгліколь; 3 – гліюлева кислота;
4 – етиловий ефір гліюлевої кислоти; 5 – гліюксаль;
6 – моногідрат гліюксиліової кислоти;
7 – н-масляна кислота

Отже, підбір умов електрохімічного окиснення чи відновлення дає змогу отримувати різні продукти з однакових вихідних речовин. Гліюксаль вибрано як один з побічних продуктів виробництва етиленгліюлю, також досліджено можливість його окиснення до гліюксиліової кислоти, яка є надзвичайно цінним реагентом в органічному синтезі та ефективним і безпечним консервантом. Синтезовані каталітично активні композити поліанілін-ізомерні меркаптоаніліни-наночастинки Au/Pd на графітових електродах мають добру адгезію до поверхні графіту.

1. *Jonas F.* et al. Method of imparting antistatic properties to a substrate by coating the substrate with a novel polythiophene // *Chem. Phys.* 1991. С. 23–25.
2. *Kim J., Lee J., You J., Park M.-S.* et al. Conductive polymers for next-generation energy storage systems: recent progress and new functions // *Materials Horizons.* 2016. DOI: 10.1039/C6MH00165C
3. *Shahadat M., Bushra R., Khan M. R.* et al. A comparative study for the characterization of polyaniline based nanocomposites and membrane properties // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4. P. 20686–20692. DOI: 10.1039/c4ra01040j.
4. *Kumar D., Sharma R. C.* Advances in conductive polymers // *Eur. Polym. J.* 1998. Vol. 34. N 8. P. 1053–1060.
5. *Wessling B.* New insight into organic metal polyaniline morphology and structure // *Polym. J.* 2010. Vol. 2. N 4. P. 786–798.
6. *Huang K., Wan M.* Self-assembled polyaniline nanostructures with photo-isomerization function // *Chem. Mater.* 2002. Vol. 14. N 8. P. 3486–3492.
7. *Sih B. C., Wolf M. O.* Metal nanoparticle–conjugated polymer nanocomposites // *Chem. Commun.* 2005. N 27. P. 3375–3384.
8. *Granot E.* et al. Enhanced bioelectrocatalysis using Au-nanoparticle/polyaniline hybrid systems in thin films and microstructured rods assembled on electrodes // *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17. N 18. P. 4600–4609.
9. *Huang X. H., Yu J. Z.* Effective Henry's law constants of glyoxal, glyoxylic acid, and glycolic acid // *Geophys. Res. Lett.* 2009. Vol. 36. P. 6987–6996.
10. *Winter I.* et al. The thermal ageing of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene). An investigation by X-ray absorption and X-ray photoelectron spectroscopy // *Chem. Phys.* 1995. Vol. 194. N 1. P. 207–213.
11. *Miller J. S.* Conducting polymers–materials of commerce // *Adv. Mater.* 1993. Vol. 5. N 9. P. 671–676.
12. *DeBerry D. W.* Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating // *J. Electrochem. Soc.* 1985. Vol. 132. N 5. P. 1022–1026.

**ELECTROCATALYTIC OXIDATION C₂ - SUBSTRATES ON MODIFIED Au/Pd
FILLED WITH POLYMER LAYERS GRAPHITE ELECTRODES**

O. Tymchuk, N. Petryshyn, O. Pereviznyk, O. Reshetnyak

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

The catalytically active composites of polyaniline-isomeric merkptoanilines nanoparticle-Au/Pd were obtained on graphite electrodes. It is found that the composites have good adhesion to the graphite surface, to the compacted carbonfd to the sklografite. It proved of the presence of the bimetallic particles of Au / Pd, having high catalytic activity, defined particle size distribution. Infrared spectroscopy showed bond Au-particles with the matrix via mercapto. Electrocatalytic activity was shown on the example of the oxidation of glyoxal to glyoxylic acid using cyclic voltammetry. It may simplify the way in some synthetic organic chemistry.

Key words: polyaniline, aminothiophenol, glyoxal, Au/Pd nanoparticles, electrocatalytic activity, cyclic voltammetry.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2016
Прийнята до друку 04.01.2017