

УДК 541.138

КОМПОЗИТ НА ОСНОВІ ПОЛІАНІЛІНУ, ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ТА ПЛАТИНИ ЯК ЧУТЛИВИЙ МАТЕРІАЛ СЕНСОРІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ФОРМАЛЬДЕГІДУ

Я. Ковалишин*, М. Коновська, В. Костів

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: kovalyshyn@yahoo.com*

Хімічним методом синтезовано композити поліаніліну і модифікованих вуглецевих нанотрубок. Синтезовані композити нанесено на поверхню графітових електродів та додатково модифіковано осадженням дрібнодисперсних частинок платини. Досліджено властивості сконструйованих електродів як хемосенсорів для визначення формальдегіду.

Ключові слова: поліанілін, вуглецеві нанотрубки, композит, хемосенсор, формальдегід.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5902.506>

У широкому сенсі сенсорика охоплює сукупність підходів, скерованих на розпізнавання частинок різної хімічної природи в атмосфері, воді чи в живих організмах і кількісного визначення. Сенсори дають змогу збирати, фіксувати, передавати, обробляти і розподіляти інформацію про стани систем. Це може бути інформація про хімічний склад, форму, будову, положення та їх динаміку [1, 2]. Поліанілін (пАн) у сенсорних пристроях може виконувати роль як активного шару, так і трансдюсера. Більшість сенсорів на поліаніліновій платформі діють на принципі оборотного переходу кисла/основна емеральдинова форми. Інтерес до застосування пАну сенсорах зумовлений насамперед тим, що він є ефективним медіатором перенесення електрона в окисно-відновних реакціях [3]. З часу відкриття вуглецевих нанотрубок (ВНТ) вони стали об'єктом інтенсивного дослідження завдяки унікальним структурним, електронним, механічним, оптичним і потенціальним прикладним можливостям у нанотехнологіях. Висока провідність, велика питома поверхня, придатність до модифікації бічних стінок, біосумісність робить їх ідеальними матеріалами у конструюванні електрохімічних сенсорів [4]. Суттєво покращити електрокаталітичну активність чутливого шару сенсорів можна за допомогою високодисперсних частинок металів, наприклад, мікрочастинок Pt, які каталізують відповідний хімічний чи електрохімічний процес або формують потенційну платформу для біоелектрохімічних добавок [5].

Мета праці – синтез композитів пАн з модифікованими ВНТ та дрібнодисперсними частинками Pt та дослідження їх як платформ сенсорів.

Для досліджень використовували анілін (Ан) $C_6H_5NH_2$ (х.ч.) виробництва "Aldrich". Вуглецеві нанотрубки – багатостінні, зовнішній діаметр 10–40 нм, питома поверхня 200–400 m^2/g виробництва ООО "ТМ Спецмаш" м. Київ. ВНТ синтезовано методом хімічного осадження із парової фази на поверхні катализатора в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України.

Вихідні ВНТ модифікували шляхом обробки паранітрофенілдіазнітетрафторборатом у присутності відновника і наступному відновленні паранітрофенільних груп до параамінофенільних. Отримані модифіковані ВНТ (мВНТ) використано для синтезу композита поліаніліну з вуглецевими нанотрубками, який виконували хімічним методом. Композити пАнз модифікованими ВНТ володіють кращими електрохімічними властивостями (електрохімічною ємністю, провідністю) порівняно з композитами, в яких використовують немодифіковані ВНТ[6]. Початково готували суміш Ан з мВНТ (вміст ВНТ становив 20 % від загальної маси вихідної суміші Ан з мВНТ) у розчині HCl. Синтез проводили з розчину, що містив 1,95 М аніліну, 2,93 М хлоридної кислоти та відповідну кількість мВНТ. Вихідну суміш піддавали ультразвуковій обробці протягом 3 хвилин, після чого додавали 1,25-кратний (відносно кількості аніліну) надлишок пероксодисульфату натрію. Отриманий композит відфільтровували, промивали дистильованою водою та висушували.

На графітовий електрод наносили 1 мг композита пАн-мВНТ. Далі на поверхню накапували 10 мкл ацетону, 10 мкл розчину 1 % нітроцелюлози в ацетоні та знову додавали 10 мкл ацетону, після чого сушили на повітрі.

Електрохімічне осадження дрібнодисперсної платини проводили за двоелектродною схемою на електроді, покритому шаром пАн-мВНТ, допоміжним електродом слугувала Pt пластинка. На електрод накапували 20 мкл розчину, що містив 2 мас. % H_2PtCl_6 та 0,1 % $Pb(NO_3)_2$. Осадження виконували за допомогою методу циклічної вольтамперометрії, скануючи потенціалу межах від $-2,50$ В до $+1,00$ В. Перед використанням електрод, покритий композитом пАн-мВНТ-Pt, промивали дистильованою водою.

Досліджено відклик електродів, модифікованих композитом пАн-мВНТ-Pt на додавання ряду органічних сполук (рис. 1, 2): глюкози, формальдегіду, ацетальдегіду, пропаналю та мурашиної кислоти у кислих розчинах (pH=3). За таких pH поліанілін перебуває у провідній формі солі емеральдину.

Вставки всередині рисунків відображають залежність струмового відклику сенсора від концентрації субстрату, причому тангенс кута нахилу прямолінійних ділянок цих залежностей визначає чутливість сенсора. Амперометричний відклик простежується лише у випадку формальдегіду та незначний відклик був у випадку великих концентрацій мурашиної кислоти.

Такий факт є доволі цікавим, його можна пояснити стеричними утрудненнями процесу електроокиснення карбонільних груп у випадку більших молекул ацетальдегіду, пропаналю і глюкози на частинках платини. Це робить досліджувані композити пАн-мВНТ-Pt перспективним матеріалом для конструювання селективного хемосенсора для визначення формальдегіду. У більшості сенсорів для визначення формальдегіду використовують фермент, що каталізує окиснення формальдегіду, або чутливий шар сенсора покривають плівкою, проникною лише для молекул формальдегіду [7]. Пропонований нами чутливий шар конструктивно набагато простіший і отримати його набагато легше.

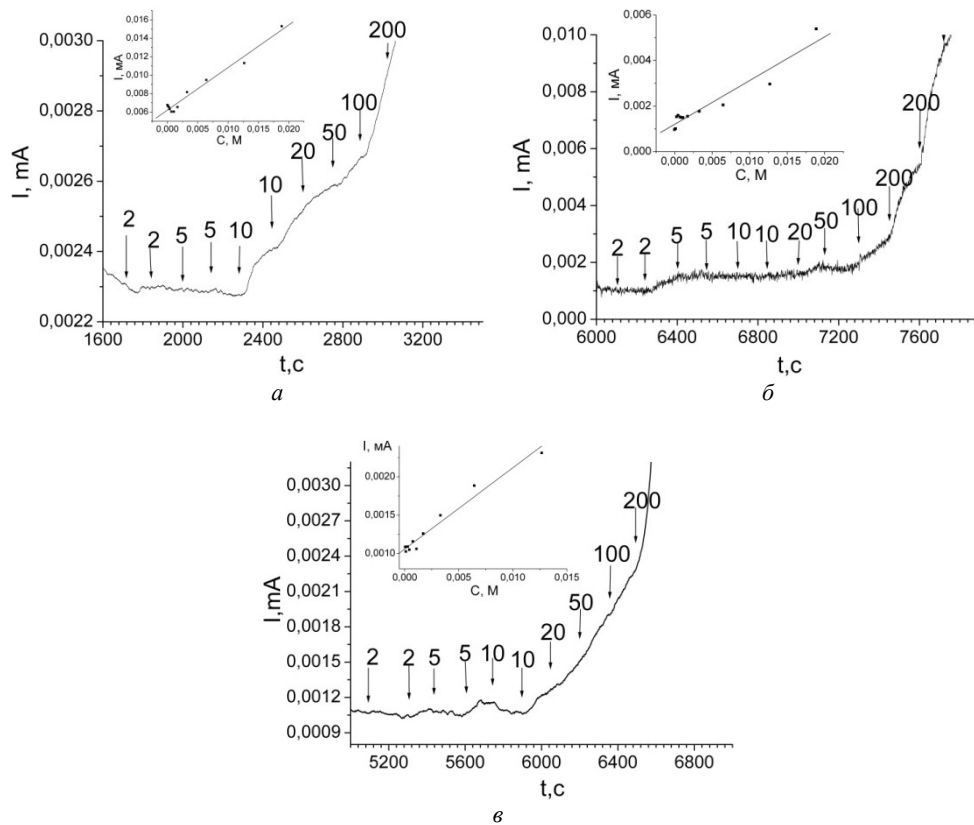
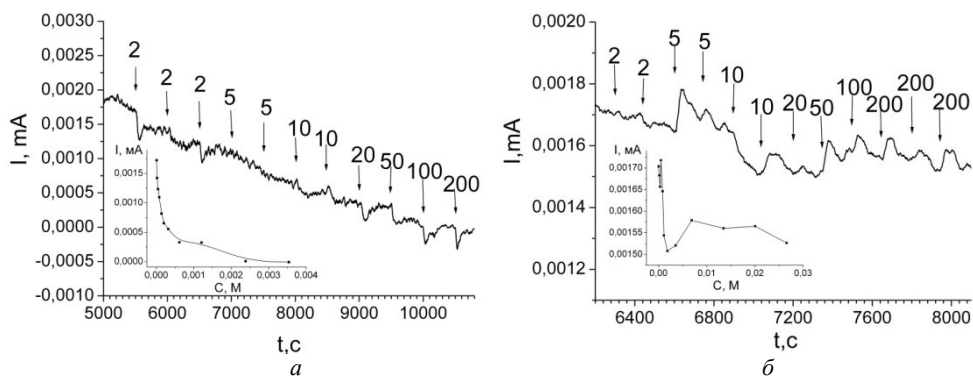


Рис. 1. Відклик графітового електрода, покритого композитом пАН-мВНТ-Рт, на додані кількості формальдегіду (а) та повторні відклики через 3 доби (б) та 5 днів (в) у кислому розчині (рН=3). Цифрами над стрілками позначено об'єм в мкл доданого 0,8 М розчину ФА. Потенціал електрода +0,5 В відносно насиченого хлорсрібного.
Fig. 1. Response of the graphite electrode coated with pAN-mVNT-Pt composite to the addition of formaldehyde (a) and repetitive reactions in 3 days (b) and 5 days (c) in acid solution (pH = 3). The numbers above the arrows indicate volume of added 0.8 M solution of the FA in μl . Electrode potential equals +0.5 V vs saturated chlorinesilver



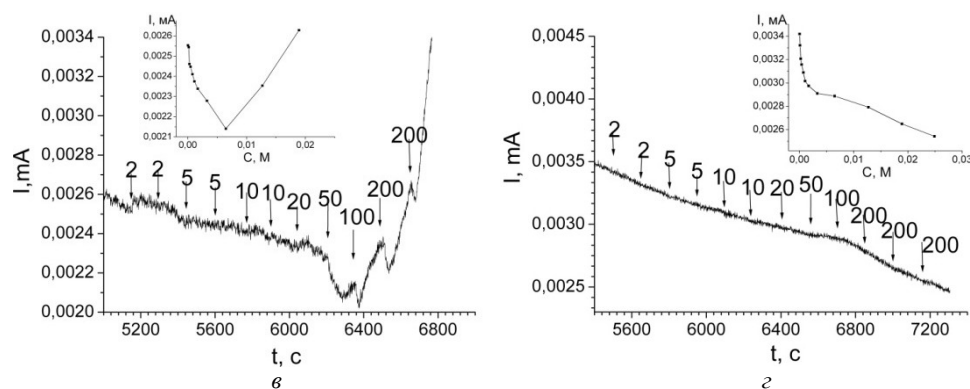


Рис. 2. Відклик графітового електрода, покритого композитом пАН-мВНТ-Рт на додані кількості ацетальдегіду (а), пропаналу (б), мурашиної кислоти (в) та глюкози (г) у кислому розчині (рН=3). Цифрами над стрілками позначено об'єм в мкл доданих, відповідно, 0,15 М розчину ацетальдегіду, 0,85 М пропаналу, 0,8 М мурашиної кислоти, 0,8 М глюкози.

Потенціал електрода +0,5 В відносно насиченого хлорсрібного.

Fig. 2. The reaction of the graphite electrode coated with pAN-mVNT-Pt composite with addition of acetaldehyde (a), propanal (b), formic acid (c) and glucose (d) in acid solution (pH = 3). Numbers above the arrows indicate the volume (in μl) of added 0.15 M solution of acetaldehyde, 0.85 M of propanal, 0.8 M of formic acid, 0.8 M glucose.

Electrode potential equals +0.5 V vs saturated chlorinesilver

Також досліджено стабільність формальдегідного сенсора, на основі синтезованого композита, повторними аналізами відклику через три та п'ять днів після виготовлення (рис. 3).

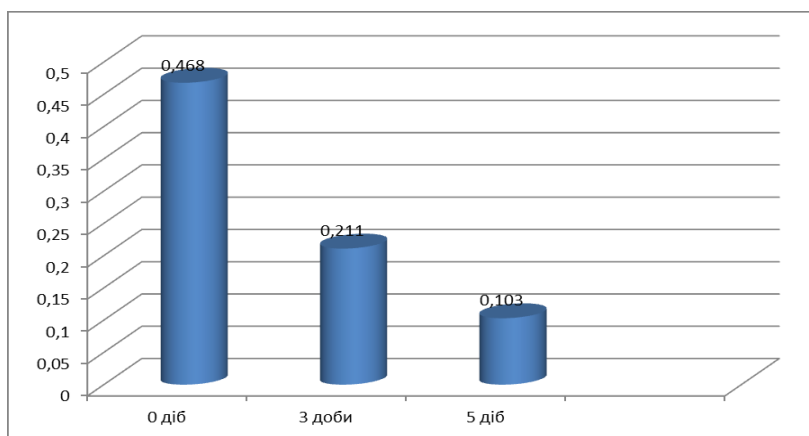


Рис. 3. Зміна чутливості графітового електрода, покритого композитом пАН-мВНТ-Рт на додані кількості формальдегіду (0,8 М) у кислому розчині (рН=3) у повторних дослідженнях

Fig. 3. Sensitivity changes of the graphite electrode coated with the composite pAN-mVNT-Pt with added amount of formaldehyde (0.8 M) in acid solution (pH = 3) in repeated studies

У повторних дослідженнях чутливість сенсорного відклику зменшується. Зменшення чутливості сенсора під час повторних досліджень можна пояснити забрудненням поверхні платини продуктами окиснення субстрату.

Подані у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (держбюджетна тема ХФ56-Ф “Нанокompозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями”, № держреєстрації: 0117U001235).

1. *Eggs B.* Chemical and biological sensors // Technosfera. Moscow, 2005. 336 p.
2. *Turner E.* Biosensors: Fundamentals and applications // Mir. Moscow, 1992. 267 p.
3. *Kovalchuk Ye. P., Ostapovych B. B., Kovalyshyn Ya. S.* Chemical and biological sensors / Textbook. Lviv: IvanFranko LNU, 2012. 339 p. (in Ukrainian).
4. *Mohamed M., Pinson J., Salami Z.* Applied surface chemistry of nanomaterials // Nova Sci. Publish. 2013. 371p.
5. *Ćirić-Marjanović G.* Recent advances in polyaniline composites with metals, metalloids and nonmetals // Synth. Met. 2015. P. 31–56.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.02.028>
6. *Kovalyshyn Y., Konovska M., Krupak A.* et al. Surface modification of MWCNT and their reaction with aniline by oxidative condensation // Res.&Rev.: J. Chem. 2016. Vol. 5. Is. 3. P. 75–83 (in Ukrainian).
7. *Kovalyshyn Ya., Ostapovych B., Paryzhak S.* Mediator properties of Nile blue in amperometric biosensors for formaldehyde determination // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2011. Vol. 52. Pt. 2. P. 334–338 (in Ukrainian).

COMPOSITE BASED ON POLYANILINE, CARBON NANOTUBES AND PLATINUM AS A SENSITIVE MATERIAL FOR FORMALDEHYDE IDENTIFICATION

Ya.Kovalyshyn*, M. Konovska, V. Kostiv

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: kovalyshyn@yahoo.com*

Sensors allow you to collect, fix, transmit, process and distribute information about system states. Polyaniline (pAn) in sensory devices can act as an active layer, and a transducer. The interest in the application of pAn in sensors is primarily due to the fact that it is an effective mediator of the transfer of an electron in oxidation-reduction reactions. High conductivity of CNT, a large specific surface, suitability for modification of lateral walls, biocompatibility makes them ideal materials in the design of electrochemical sensors. Significantly improve electro-catalytic the activity of the sensitive layer of sensors can be achieved using fine particles of metals, such as Pt microparticles, which catalyze the corresponding chemical or electrochemical process or form a potential platform for bio-electrochemical additives.

In this work, CNT (mCNT) groups, modified by paraminophenylene, were used for synthesis of polyaniline composite with carbon nanotubes, which was performed by a chemical method. Electrodes modified by the pAn-mCNT-Pt composite with the addition of a number of organic compounds, such as glucose, formaldehyde, acetaldehyde, propanal and formic acid in acid solutions (pH = 3) were investigated. At such pH, polyaniline is in the conducting form of emeraldine salt. An amperometric response was observed only in case of formaldehyde and a slight response was observed in case of high concentrations of formic acid. This fact is quite interesting, it can be explained by the steric difficulties of the process of electrooxidation of large molecules of acetaldehyde, propanal and glucose on platinum particles. This makes the studied composites, pAn-mCNT-Pt promising material in the design of an all-encompassing chemosensor to determine formaldehyde. The suggested sensitive layer is constructively much simpler and much easier to get.

Also, the stability of the formaldehyde sensor, based on the synthesized composite, was investigated, with repeat analysis of response after 3 and 5 days after manufacturing. Sensitivity of the sensor response decreases in repeated studies. Reducing sensitivity of a sensor in repeated studies can be explained by the pollution of the platinum surface by the oxidation substrate.

Keywords: polyaniline, carbon nanotubes, composite, chemosensor, formaldehyde.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2017

Прийнята до друку 11.04.2018