

УДК 699+546

Є.П. Ковальчук¹, А.І. Крупак¹, В.М. Огенко²¹Львівський національний університет ім. І.Я. Франка
м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8, Україна, 29005²Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
м. Київ, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Україна, 03680

РЕДОКС-АКТИВНІСТЬ НАПОВНЕНОГО ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ ПОЛІАНІЛІНУ

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, електрохімічна полімеризація, поліанілін, амперометрична відповідь

Введення вуглецевих нанотрубок до складу синтезованого електрохімічним способом поліаніліну спричиняє дворазове збільшення окисно-відновного струму, який співвідноситься з формуванням полярону ($E = 0,35 \text{ В}$) та біполярону ($E = 0,80 \text{ В}$). Цей ефект використано для посилення чутливості амперометричного рН-сенсора на основі платформи з поліаніліну, модифікованого вуглецевими нанотрубками.

Вуглецеві нанотрубки (CNT), утворені скручуванням графенових шарів за жорстких умов синтезу, мають діаметр у кілька нанометрів і довжину порядку мікрометрів. Формально їх можна класифікувати як одновимірні наноб'єкти [1]. Унікальність фізико-хімічних властивостей CNT зумовлено їхньою електронною структурою. Система кон'югації sp^2 -гібридизованих орбіталей вуглецю, що має велику протяжність у двох напрямках, забезпечує близьку до алмазу механічну міцність (модуль Юнга $\sim 10^{12}$ Па), високу термічну стійкість, електропровідність, яка змінюється від напівпровідникової до металічної, інертність до більшості хімічних реагентів і розчинників. З огляду на електронну структуру можна сподіватися, що CNT взаємодіятимуть із молекулами, багатими на π -електрони, наслідком чого буде модифікація CNT органічними компонентами. Цей напрям було започатковано в роботі [2], стратегію модифікації описано в роботі [3]. Ковалентною або нековалентною функціоналізацією можна досягнути розчинності CNT в органічних неполярних і водних середовищах [4]. Вуглецеві нанотрубки у поєднанні з полімерними сполуками утворюють композитні матеріали, властивості яких можна легко змінювати та прецизійно контролювати; як полімерне сполучне використовують епоксидні смоли [5], полістирол [6], поліметилметакрилат [7]. Композити CNT та електропровідних полімерів можна одержувати хімічним синтезом, електрохімічним осадженням полімерного сполучного на електроди з попередньо закріпленими вуглецевими нанотрубками або електрохімічним співосадженням. Композити поєднують велику псевдоємність електропровідних полімерів зі швидким заряд-розрядом подвійного електричного шару та добрими механічними й терморезистивними властивостями CNT. В електрохімічно осаджених композитах полімер і CNT активно взаємодіють, посилюючи електронну делокалізацію та спряження вздовж полімерних ланцюгів. Із композиту CNT та

© Є.П. КОВАЛЬЧУК, А.І. КРУПАК,
В.М. ОГЕНКО, 2009

полі-3-гексилтіофену було сформовано активний шар тонкоплівкового транзистора [8]. Три типи електропровідних полімерів — поліанілін, поліпірол, полі-3,4-етилендіокситіофен із багатостінними CNT тестувалися як матеріали для суперконденсаторів. Виявлено, що електрична ємність конденсаторів була в межах від 100 до 300 фарад/г. Перевагою такого типу суперконденсаторів є відносно низька напруга заряду (0,6–1,8 В), а також відсутність потреби використання будь-яких зв'язувальних субстанцій [9]. Із хімічно окиснених аніліну й *орто*-етоксіаніліну було сформовано чутливий шар кондуктометричного сенсора для визначення галогенопохідних вуглеводнів [10]. Чутливість сенсорних пристроїв на платформах із електропровідних полімерів визначається умовами синтезу, рівнем допованості, конформацією полімерних ланцюгів на поверхні трансд'юсера. Збільшення величини відклику сенсора досягається поліпшенням контакту активних центрів полімерних ланцюгів із перетворювачем сигналів за допомогою спеціальних посередників-медіаторів. Мета цієї роботи полягає у з'ясуванні впливу CNT на редокс-активність поліаніліну під час електрохімічного синтезу за потенціодинамічних умов.

Експериментальна частина

Анілін фірми «Aldrich» переганяли під вакуумом в атмосфері аргону. Сірчану кислоту марки «х.ч.» використовували без додаткового очищення. Багатостінні вуглецеві нанотрубки синтезовано методом хімічного осадження із парової фази на поверхні каталізатора. Очищені від залишків каталізатора та побічних речовин нанотрубки досягали мікронної довжини й мали зовнішній діаметр в інтервалі 10–40 нм та внутрішній — 6–15 нм.

Для приготування розчинів застосовували бідистильовану воду. До полімеризаційного розчину з концентрацією 0,1 М свіжопереганеного аніліну та 0,5 М H_2SO_4 додавали 0,050 г CNT. Перед полімеризацією розчин уміщували в ультразвукове поле й соніфікували протягом 30 хв. Досліди проводили у трисекційній електрохімічній комірці з платиновими робочим

($S = 2 \text{ мм}^2$) та допоміжним електродами. Як електрод порівняння використовували насичений хлор-срібний електрод. Електрохімічну комірку поляризували електрохемілюмінесцентним аналізатором конструкції Харківського фізико-технічного інституту НАН України, який за допомогою аналогово-цифрового перетворювача було комутовано з персональним комп'ютером. Розгортку потенціалу здійснювали в межах від $-0,2$ до $+1,2$ В зі швидкістю 50 мВ/с. Електрохімічний синтез поліаніліну та композиту проводили за температури 20 °С.

Отримані результати та їх обговорення

Електрохімічний синтез поліаніліну здійснюють за гальваностатичних або потенціодинамічних умов. Ми обрали потенціодинамічний, що, як було виявлено попередніми дослідями, забезпечує одержання добре зчеплених із поверхнею платини однорідних за товщиною поліанілінових плівок. На рис. 1 наведено потенціодинамічні криві платинового електрода в полімеризаційному розчині.

Електрохімічну окиснювальну конденсацію аніліну інформативно відображено циклічними вольтамперограмами. У першому циклі розгортки в бік збільшення величини анодного потенціалу відбувається лише окиснення аніліну з утворенням катіон-радикалів, рекомбінація яких із ізомерними катіон-радикалами спричиняє утворення поліанілінових ланцюгів із мікроструктурою типу «голова до хвоста». На циклічній вольтамперограмі цей процес зображається окремою петлею з максимумом струму при потенціалі в інтервалі 0,9–1,2 В. У наступних циклах розгортки потенціалу струм окиснення витрачається на утворення макромолекулярних ланцюгів і на окиснення утвореного в попередньому циклі поліаніліну. Перший максимум струму окиснення ($\sim 0,25$ В) відповідає утворенню катіон-радикалів (поляронів), другий ($\sim 0,85$ В) — дикатіон-радикалів (біполяронів) емеральдинової солі [11]. Середній пік струму $\sim 0,5$ В відповідає процесові окиснення продуктів електрохімічної деградації поліаніліну, утворених при потенціалах робочого електрода 1,1–1,2 В. Показовим є те, що анодні максимуми струму зростають

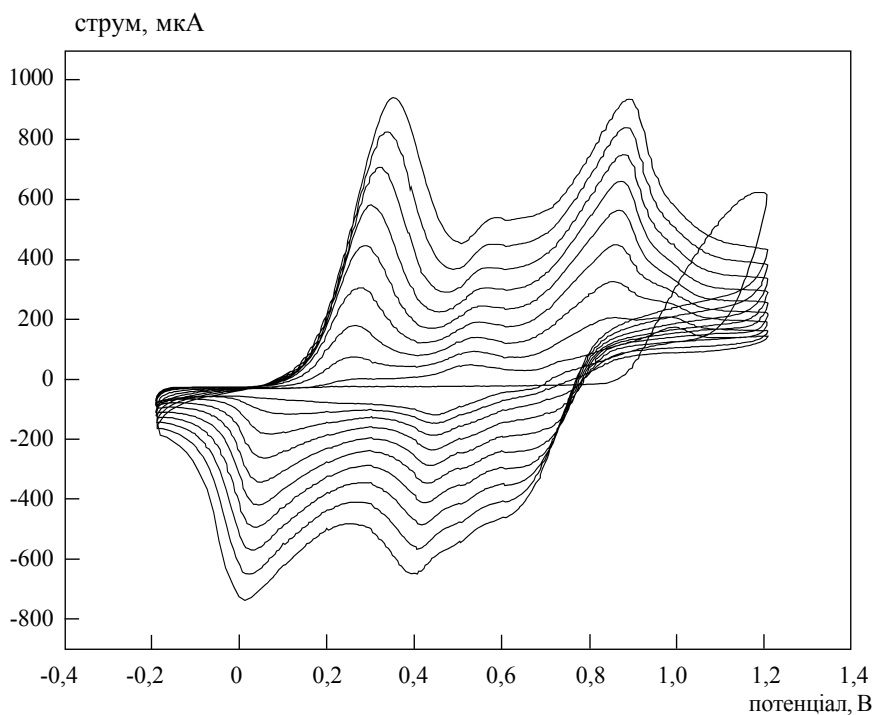


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми Pt-електрода в розчині 0,1 М аніліну + 0,5 М H_2SO_4 у воді. Швидкість сканування потенціалу 50 мВ/с

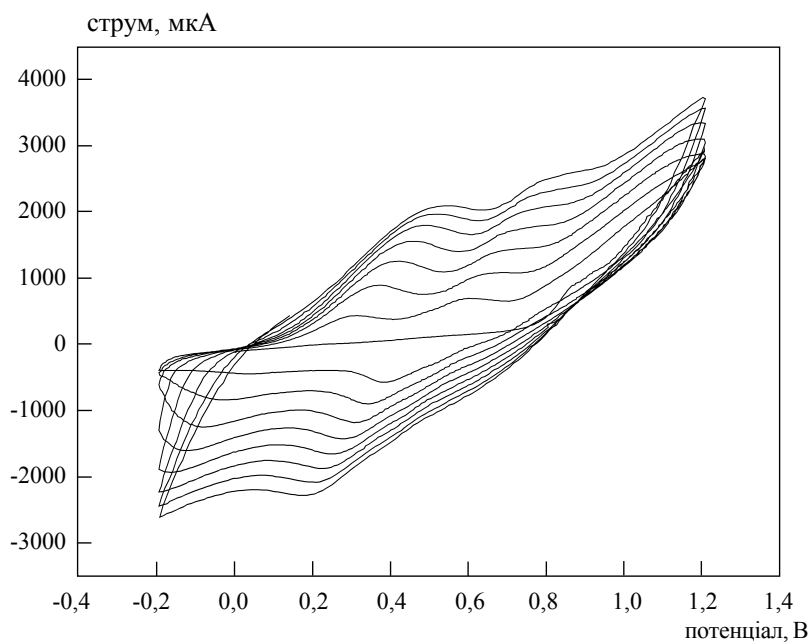
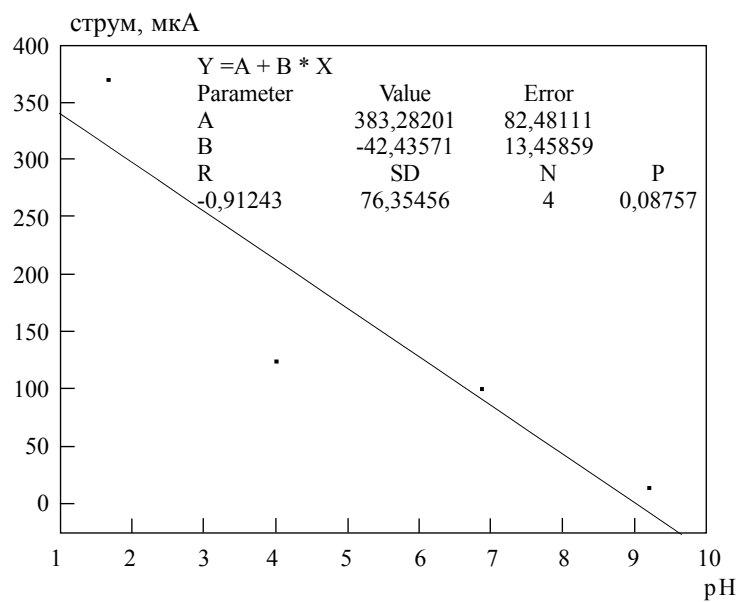
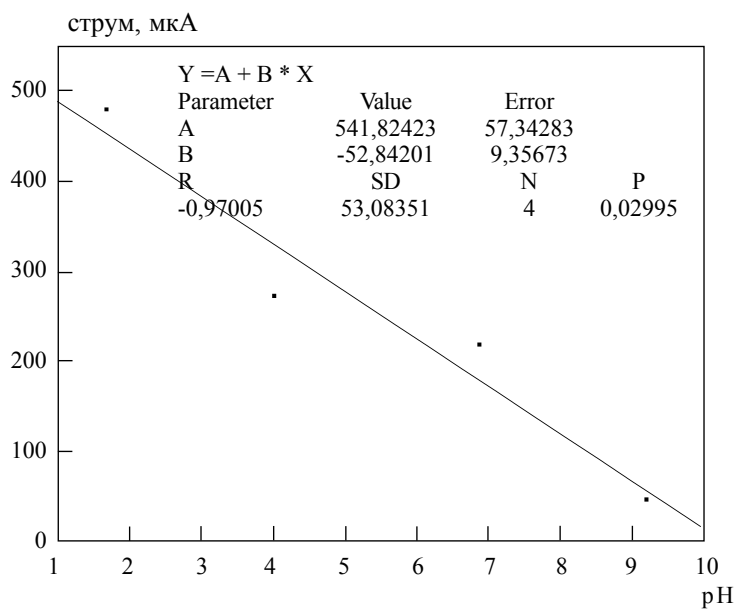


Рис. 2. Циклічні вольтамперограми Pt-електрода в розчині 0,1 М аніліну + 0,5 М H_2SO_4 у воді в присутності вуглецевих нанотрубок. Швидкість сканування потенціалу 50 мВ/с



а



б

Рис. 3. Залежність величини струму відклику від рН розчину за потенціалу 0,35 В (а) та 0,80 В (б). Чутливий шар — (поліанілін + CNT)

із кожним наступним циклом, що властиво електропровідним полімерам. Отже, електрохімічне окиснення аніліну супроводжується полімеризацією та допуванням *in situ*. Додавання до полімеризаційного розчину CNT зумовлює суттєву трансформацію циклічних вольтамперограм (рис. 2).

У цьому разі максимуми струмів пологіші й плавно переходять одне в одного. Але основна відмінність полягає у величині максимумів струму: вони більш ніж удвічі перевищують аналогічні значення струмів окиснення поліаніліну. У гетероструктурі поверхневого шару поліанілін + CNT на поверхні платини відіграють роль посередників електронного перенесення. Очевидно, що поліанілінові макроланцюги в присутності вуглецевих нанотрубок стають менш скрученими. У витягнутому конформаційному стані кількість доступних реакційних центрів полімерного ланцюга збільшується. До того ж вони безпосередньо контактують із CNT, за допомогою яких уможливується електронне перенесення від активних центрів до електрода під час розгортки потенціалу в анодну область і в зворотному напрямку під час сканування потенціалу в катодну область. Наслідком цього є збільшення швидкості електронного перенесення, що виявляється у збільшенні струмів як окиснення, так і відновлення. У практичній площині збільшення величини струмів окиснення–відновлення означає підвищення чутливості активного шару в електронно-молекулярних пристроях. Це можна бачити на прикладі амперметричного рН-сенсора, чутливий шар якого було виготовлено з поліаніліну, модифікованого вуглецевими нанотрубками. З'ясувалося, що величина струмів окиснення за потенціалів 0,35 і 0,8 В залежить від кислотності середовища. Цією обставиною можна скористатися для аналітичного визначення концентрації водневих іонів. За величинами струмів відклику у стандартних буферних розчинах зі значеннями рН 1,68; 4,01; 6,86 і 9,18 побудовано калібрувальні графіки та проведено статистичний аналіз (рис. 3а, б). Електропровідність властива лише емеральдиновій

солі поліаніліну в кислому середовищі. Зменшення кислотності середовища сприяє переходу емеральдинової солі в лейкоемеральдинову основу, яка не є електропровідною й, відповідно, не є електрохімічно активною, тобто зменшується рівень допованості поліанілінових макроланцюгів. Експериментально це виявляється у зниженні першого та другого максимумів струму зі збільшенням рН середовища. Однак виявилось, що другий максимум струму більш інформативний для аналітичного визначення кислотності середовища. Для нього чутливість сенсора, яка характеризується кутловим коефіцієнтом рівняння $y = a + bx$, дорівнює $-52,84$ порівняно з $-42,43$ для першого максимуму. Коефіцієнт парної кореляції $R = -0,97$ також більший порівняно з першим максимумом ($-0,91$). Отже, й за чутливістю та відтворюваністю результатів детектування кислотності середовищ слід здійснювати на основі змін величини струму за потенціалу другого максимуму.

Порівняння результатів визначення величини рН середовища амперметричним сенсором на поліаніліновій та на модифікованій вуглецевими нанотрубками поліаніліновій платформах виявили посилення чутливості більш ніж у півтора раза за тих самих коефіцієнтів парної кореляції (дані не наводяться). Слід зазначити, що час установаження стаціонарного значення струму відклику як для поліанілінового, так і для композитного активного шару практично однаковий і перебуває в межах 250–300 с.

Висновки

Електрохімічним способом у потенціодинамічному режимі електролізу за розгортки потенціалу від $-0,2$ до $+1,2$ В на платиновому електроді синтезовано поліанілінові та наповнені багатостінними вуглецевими нанотрубками композитні шари. Полімерні й композитні шари було використано як платформи амперметричного сенсора для визначення кислотності середовища. Порівняння результатів показало, що струми відклику для композитного чутливого шару в

2,1 раз перевищують струми окиснення поліаніліну. Статистичний аналіз визначень величини рН розчинів засвідчив, що при $E = 0,8$ В сенсор має більшу чутливість із кращою відтворюваністю результатів. Вуглецеві нанотрубки в композитному чутливому шарі забезпечують кращий контакт електроактивних поліанілінових центрів із електрохімічним трансд'юсером, виконуючи функцію посередника-медіатора в процесі електронного перенесення.

Введение углеродных нанотрубок в состав синтезированного электрохимическим способом полианилина приводит к двукратному увеличению окислительно-восстановительного тока, который соотносится с формированием полярона ($E = 0,35$ В) и биполярона ($E = 0,80$ В). Этот эффект использован для повышения чувствительности амперометрического рН-сенсора на основе платформы из полианилина, модифицированного углеродными нанотрубками.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, электрохимическая полимеризация, полианилин, амперометрический ответ

The introduction of carbon nanotubes in the composition of electrochemically synthesized polyaniline results in two times increase in the oxidation/reduction currents which correspond to the formation of polarons ($E = 0.35$ V) and bipolarons ($E = 0.80$ V). This effect was used for the increase in the sensitivity of amperometric pH sensor platform based on polyaniline modified with carbon nanotubes.

Key words: carbon nanotubes, electrochemically polymerization, polyaniline, amperometric response

1. *Нанохімія. Наносистеми. Наноматеріали* / С.В. Волков, С.П. Ковальчук, В.М. Огенко, О.В. Решетняк. — К.: Наукова думка. 2008. — 424 с.

2. *Fullerene pipes* / Liu L., Rinzler A.G., Smalley R.E. et al. // *Science*. — 1998, 280:1253.
3. *Organic modification of carbon nanotubes* / Liu L., Guo Z., Dai L., Zhu D. // *Chinese Science Bull.* — 2002. — 47. — P. 441–447.
4. *Panchakarla L.S., Govindaray A.* Covalent and non-covalent functionalization and solubilization of double-walled carbon nanotubes in nonpolar and aqueous media // *J. Chem. Sci.* — 2008. — 120. — P. 607–611.
5. *Thostenson E.T., Chou T.-W.* Processing-structure-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites // *Carbon*. 2006. — 44. — P. 3022–3029.
6. *Polystyrene/multi-wall nanotube composites prepared by suspension polymerization and their electrorheological behavior* / P. Slobodian, V. Pavlinek, A. Lengalova, P. Saha // *Current Appl. Phys.* — 2009. — 9. — P. 184–188.
7. *Kim H.S., Myung S.J., Jin H.J.* Microspherical poly(methyl methacrylate)/multiwalled carbon nanotube composites prepared via in situ dispersion polymerization // *J. Nanosci. Nanotechnol.* — 2007. — 7. — P. 4045–4048.
8. *Organic thin-film transistors based on conjugated polymer/carbon nanotube composites* / G. Ye, C.M. Li, J. Zhang, D. Gamota // *Int. J. Nanotech.* — 2007. — 4. — P. 441–449.
9. *Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites* / Frackowiak E., Khomenko V., Jurewicz K. et al. // *Power Sources*. — 2006. — 153. — P. 413–418.
10. *Detection of brominated by-product using a sensor array based on nanostructured thin films of conducting polymers* / Carvalho E.R., Filho N.C., Venancio E.C. et al. // *Sensors*. — 2007. — 7. — P. 3258–3271.
11. *Ковальчук С.П., Срібний В.М., Блажейовський С.* Реакційна здатність ароматичних амінів у реакціях окислювальної конденсації // *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* — 2002. — Вип. 42, ч. 1. — С. 142–145.