Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies
2014, т. 12, № 1, сс. 143–152

© 2014 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.
Фотокопіювання дозволено
тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 68.37.Hk, 72.80.Le, 72.80.Tm, 81.07.Pr, 82.35.Jk, 82.35.Np, 82.45.Yz

Синтез та фізико-хімічні властивості наноструктурованого композита полі(Ан-*со*-2-МАн)–Au

О. Б. Перевізник[*], О. В. Решетняк[*,**], І. В. Салдан[*], Ю. Я. Семенюк[*]

[*]*Львівський національний університет імені Івана Франка,*
вул. Кирила і Мефодія, 6,
79005 Львів, Україна

[**]*Академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного,*
вул. Гвардійська, 32,
79012 Львів, Україна

Досліджено електрохімічний синтез та властивості тонких плівок нового сополімера 2-меркаптоаніліну й аніліну як засіб втілення у полімерний ланцюг меркапто-групи. Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено наявність меркапто-груп у синтезованому сополімері, які виступають ініціаторами росту золотих наночастинок (Au-НЧ) під час формування металополімерного композита. В свою чергу, Au-НЧ зшивають ланцюги сополімера, результатом чого є утворення сферичних аґреґатів з пористою структурою. Наночастинки золота одночасно виступають перколяційними кластерами, значно збільшуючи провідність плівки сополімера. Показано, що, змінюючи вміст наночастинок золота в композиті, можна реґулювати ступінь зшивання макромолекулярних ланцюгів і одержувати струмопровідну плівку з наперед заданою електропровідністю.

Electrochemical synthesis and properties of the thin films of novel copolymer of aniline and 2-mercaptoaniline as a mean of introduction of the mercapto-group into the polymeric chain are studied. The presence of mercapto-group in synthesized copolymer chains is confirmed by the IR-spectroscopy method. As determined, the HS-groups initiate the growth of gold nanoparticles (Au-NP) during formation of the metal–polymeric composite. Besides, Au-NPs cross-link the chains of copolymer that leads to the formation of spherical aggregates with a porous structure. In the same time, gold nanoparticles are the percolation clusters and increase significantly the electrical conductivity of fabricated copolymeric film. As shown, the change of the Au-NPs content in a composite allows adjusting the degree of cross-linking of macromolecular chains and, as a result, to fabricate the conductive film with predetermined electrical conduction.

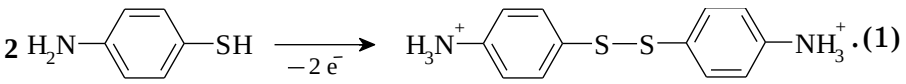
Исследованы электрохимический синтез и свойства тонких плёнок нового сополимера 2-меркаптоанилина и анилина как средства введения в полимерную цепь меркапто-группы. Методом ИК-спектроскопии подтверждено наличие меркапто-групп в синтезированном сополимере, которые выступают инициаторами роста наночастиц золота (Au-НЧ) при формировании металлополимерного композита. В свою очередь, Au-НЧ сшивают цепи сополимера, результатом чего является образование сферических агрегатов с пористой структурой. Наночастицы золота одновременно выступают перколяционными кластерами, значительно увеличивая проводимость сополимерной плёнки. Показано, что, изменяя содержание наночастиц золота в композите, можно регулировать степень сшивания макромолекулярных цепей и, как результат, получать токопроводящие плёнки с заранее заданной электропроводимостью.

Ключові слова: анілін, 2-меркаптоанілін, сополімер, наночастинки золота, металополімерний композит, електропровідність, губчасте золото.

(Отримано 18 листопада 2013 р.; після доопрацювання — 13 грудня 2013 р.)

1. ВСТУП

Сьогодні полімерні композиційні матеріали, зокрема, метал-полімерні, мінерал-полімерні чи полімер-полімерні, широко використовують у різноманітних технологіях, зокрема, в хемо- та біосенсорах, електронних пристроях як антикорозійні, антифрикційні чи іншого призначення покриття тощо. Тому однією з проблем, яку вирішує при цьому сучасне матеріалознавство, є підвищення сумісності компонентів композитів. У випадку електропровідних композиційних матеріалів на основі дрібнодисперсних частинок металів та полімерів вона може бути розв'язана шляхом ковалентного прищеплення до поверхні металу низькомолекулярних органічних сполук або полімерних ланцюгів. У випадку золотовмісних метал-полімерних композитів це зробити достатньо просто, використовуючи сполуки, що містять меркапто- або інші сульфуровмісні функціональні групи [1]. Проте введення меркапто-групи в полімерний ланцюг електропровідних полімерів є суттєво утрудненим внаслідок високої реакційної здатності цієї групи. Зокрема хімічна чи електрохімічна окиснювальна поліконденсація меркаптоанілінів є практично неможливою, оскільки, як у присутності хімічних окиснювачів, так і під час анодної поляризації робочого електрода, незаміщені меркапто-групи легко окиснюються [2–16]. Зокрема, у випадку 4-меркаптоаніліну головним продуктом окиснення є дисульфід:

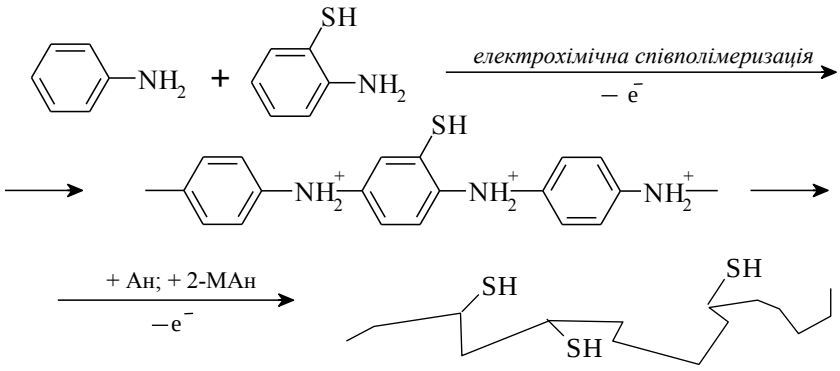


(1)

Подібним чином процес відбувається також для 2- та 3-меркапто-

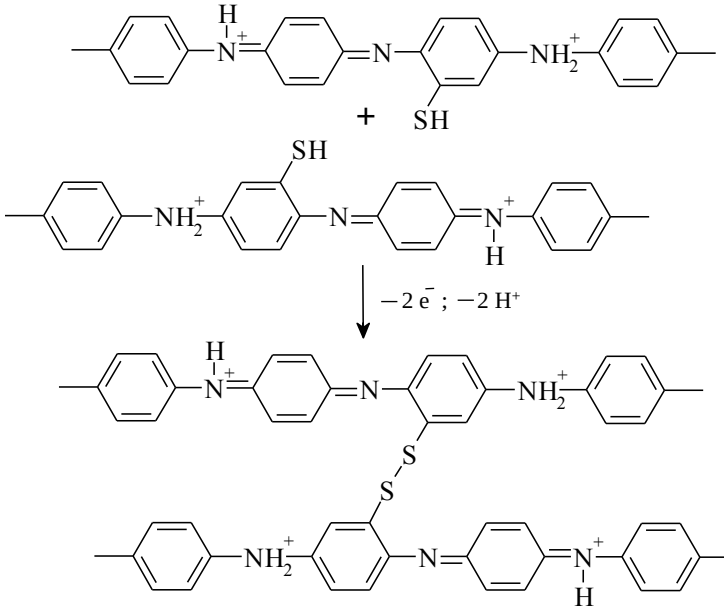
анілінів.

Альтернативою може слугувати електрохімічна співполімеризація меркаптоанілінів та аніліну, яка може призвести до включення меркаптоанілінових фраґментів у поліанілінову матрицю:



(2)

Проте, і в цьому випадку, за класичних умов одержання поліаніліну (ПАн), меркапто-групи не зберігаються, електроокиснюючись до сульфінових (–S(O)OH) або, за анодного потенціалу понад 1,2 В, до електронеактивних сульфо-груп (–SO_3H) [7, 17], або ж у вигляді емеральдинової солі беруть участь у зшиванні макромолекулярних ланцюгів:



(3)

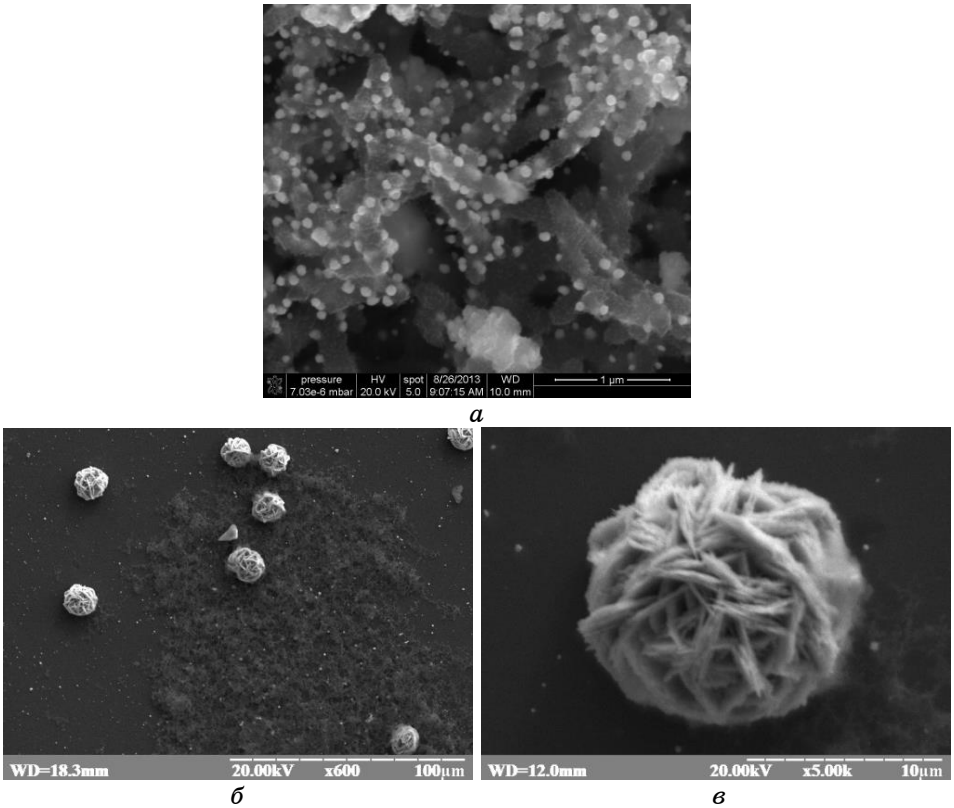
Нами з'ясовано, що запобігти окисненню меркапто-груп можна, використовуючи імпульсний режим електроокиснення вихідних

мономерів у присутності солей Fe(III). Тому метою цієї роботи був електрохімічний синтез тонких плівок сополімера аніліну і 2-меркаптоаніліну, введення в його структуру дрібнодисперсного золота та дослідження фізико-хімічних властивостей одержаного композита полі(Ан-*со*-2-МАн)–Au.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Характеристика реактивів та обладнання

У роботі використовували наступні реактиви та матеріали: $H[AuCl_4]\cdot H_2O$ (марки Aldrich, чистота 99,999%), HCl та H_2SO_4 (кваліфікації х.ч.), 2-меркаптоанілін (2-МАн, марки Sigma-Aldrich, чи-



а

б *в*

Рис. 1. СЕМ-зображення (збільшення у 5000 (*а*), 600 (*б*) та 1500 (*в*) разів) поверхні плівки сополімера полі(Ан-*со*-2-МАн) з утвореними наночастинками золота (*а*) та сформованими окремими сферичними аґреґатами композита полі(Ан-*со*-2-МАн)-Au (*б*, *в*). Концентрація $H[AuCl_4]$ під час синтезу композита, М: 10^{-4} (*а*) та 10^{-2} (*б*, *в*).

стота 99%) без попереднього очищення. Анілін (Ан, кваліфікація ч.д.а.) попередньо переганяли з ректифікаційною насадкою за пониженого тиску в атмосфері арґону. Усі розчини готувалися на бідистильованій воді.

Для електрохімічного синтезу тонких плівок сополімера використовували потенціостат моделі AFCBP1 (Pine Instrument Comp.). Як робочий електрод використовували платиновий диск, допоміжний — платинову дротину. Всі значення електродних потенціалів у роботі наведено стосовно насиченого Ag/AgCl-електрода, який слугував електродом порівняння. Інфрачервоні спектри одержаних плівок сополімера записували, використовуючи спектрофотометр NICOLET IS 10. Для кондуктометричних вимірювань використовували автоматичний мостовий вимірювач Щ306-1. Морфологічні дослідження поверхні електрода-субстрату виконували за допомогою сканівної електронної мікроскопії (СЕМ), використовуючи електронний мікроскоп FEI QUANTA 3*D* (рис. 1, *а*) або ж мікроскоп-аналізатор РЕММА-102 (рис. 1, *б*, *в*). Прискорювальна напруга електронного пучка становила 20 кВ, тиск у камері — $7\cdot10^{-5}$–$1{,}3\cdot10^{-4}$ Па (залежно від використаного мікроскопа). СЕМ-зображення були одержані при збільшенні у 600, 1500 та 5000 разів.

2.2. Синтез полі(анілін-*Со*-2-меркаптоаніліну) та його композита з нанодисперсним золотом

Наважки мономерів розчиняли в 3 М H_2SO_4 при неперервному барботуванні арґону, після чого вносили наважку $Fe_2(SO_4)_3\cdot9H_2O$ з розрахунку на концентрацію конденсувального аґента, що становила 0,5 мол·л$^{-1}$. Після фільтрування розчин переносили в триелектродну комірку для електрохімічного синтезу.

Електрохімічну співполімеризацію здійснювали в імпульсному режимі [18], коли через полімеризаційну суміш за рахунок розряду конденсатора пропускали короткочасний анодний поляризаційний імпульс, протягом якого ($\cong$ 20 мс) густина струму поляризації зменшувалася з $\cong$ 15 до 0,15 мА·см$^{-2}$. При цьому в приелектродному шарі утворювались продукти олігомеризації вихідних мономерів, які надалі формували тонку полімерну плівку на поверхні електрода. Під час цієї стадії процесу підтримувався потенціал робочого електрода $\cong$ 0,15–0,2 В для запобігання електрохімічного окиснення меркапто-груп. За використання такого значення захисного потенціалу співполімер на поверхні електрода відкладався у формі лейкоемеральдинової солі (повністю відновлена форма поліанілінів; див. рівняння (2)). Присутність солі Fe(III) запобігала окисненню меркапто-групи 2-МАн, результатом чого було включення його ланок у структуру поліаніліну зі сополімера.

Для введення в плівку сополімера дрібнодисперсних частинок

золота субстрат (електрод) з осадженою полімерною плівкою на 10–15 хв. поміщали у 10^{-4}–10^{-2} М розчин хлористого золота в 1 М HCl. Швидке, протягом декількох десятків секунд, знебарвлення розчину свідчило про швидку хімічну взаємодію між співполімером та аніонами тетрахлораурату. По закінченні реакції субстрат промивали дистильованою водою та висушували за кімнатної температури у вакуумній шафі при залишковому тиску 10 мм. рт. ст.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Встановлено, що оптимальне мольне співвідношення Ан:2-МАн при електрохімічній окиснювальній поліконденсації цих мономерів становить 100:1. Збільшення вмісту 2-МАн призводить до зменшення адгезії сополімера до основи (електрода), або ж утворення водорозчинних олігомерів. Встановлено, що синтезовані полімерні

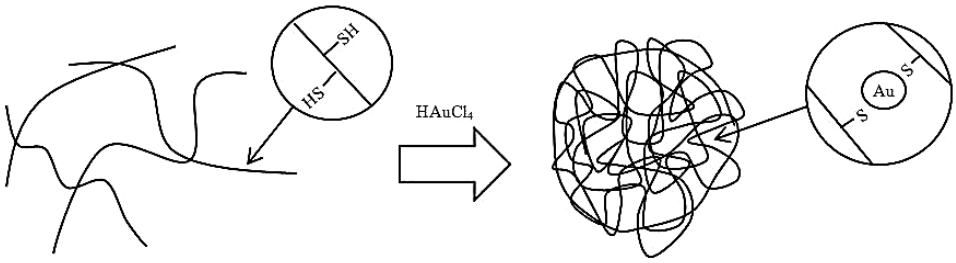


Рис. 2. Схематичне представлення утворення сферичних аґреґатів сополімера полі(анілін-со-2-меркаптоанілін) внаслідок зшивання макромолекулярних ланцюгів наночастинками золота.

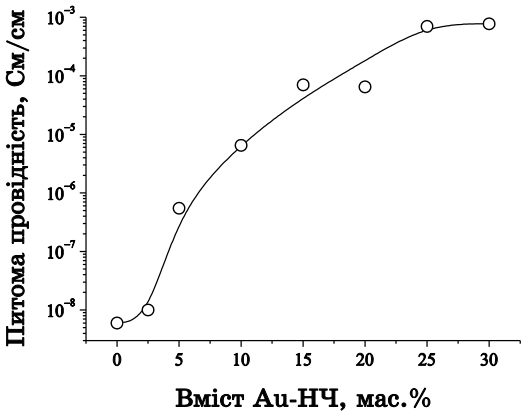


Рис. 3. Залежність електропровідності зразків сополімера від вмісту золота (у мас.%).

зразки стійкі як у сильнокислому, так і нейтральному чи слабколужному середовищі. Наявність в ІЧ-спектрах осадженої полімерної плівки характеристичної смуги з максимумом при ≅ 2580 $см^{-1}$, яка відповідає валентним коливанням зв'язку S–H [19], є підтвердженням наявності меркапто-групи в структурі полімеризату, а отже свідчить про утворення сополімера.

Співполімер, що утворюється, перебуваючи у формі лейкоемеральдинової солі, при експозиції в кислих розчинах $H[AuCl_4]$ кількісно відновлює іони $AuCl_4^-$ до Au^0, включаючи метал у свою структуру з утворенням композита та, у свою чергу, окиснюючись до емеральдину. При цьому кожна меркапто-група може бути ініціатором росту золотої наночастинки (НЧ). З'ясовано, що за концентрації $H[AuCl_4]$, яка становила 10^{-4}–10^{-3} М, Au–НЧ утворюються рівномірно по поверхні модифікованої тонким шаром сополімера підкладки-електрода (рис. 1, *а*). Змінюючи, окрім концентрації аніонів $[AuCl_4]^-$, яка є головним обмежувальним фактором, також співвідношення Ан:2-МАн в полімеризаційній суміші (і, відповідно, кількість меркапто-груп у структурі макромолекули — якірних точок, де відбувається хімічне прищеплення Au–НЧ до полімерного ланцюга), розміри синтезованих наночастинок золота можна змінювати в межах від 10 до 500 нм.

Збільшення концентрації $H[AuCl_4]$ до 10^{-2} М істотно змінює характер процесів, які відбуваються на модифікованій співполімером поверхні. СЕМ-зображення поверхні субстрату, наведено на рис. 1, *б*, *в*, свідчать, що кінцевим продуктом взаємодії сополімера та золотохлористоводневої кислоти в такому випадку є утворення окремих сферичних аґреґатів (рис. 1, *б*) з розміром близько 10 мкм та пористою структурою (рис. 1, *в*). Відкладаючись вздовж макромолекули сополімера, Au-НЧ, відповідно до схеми, зображеної на рис. 2, хімічно взаємодіють [2, 17] також з меркапто-групами сусідніх макромолекул, зшиваючи їх, що й призводить до формування аґреґатів сферичної форми.

Результати вимірювань електропровідності наповнених Au-наночастинками метал-полімерних композицій з різним вмістом золота наведено на рис. 3. При збільшенні вмісту Au до 10–15 мас.% питома електропровідність композитів зростає від ≅ 10^{-8} См/см, що відповідає електропровідності нелеґованої ПАн-матриці, до ≅ 10^{-6}–10^{-4} См/см. Перколяційний поріг електропровідності синтезованих композитів досягається при введенні ≅ 5 мас.% Au-НЧ, тоді як для недопованого ПАн ця величина становить близько 70 мас.% [20]. Максимальна провідність для синтезованих зразків композита полі(Ан-*со*-2-МАн)–Au становить $(3{,}2–6{,}3)\cdot10^{-4}$ См/см і досягається за вмісту золота в межах 20–25 мас.%. Можна передбачити, що продуктом оброблення N-вінілпіролідіноном чи концентрованою сульфатною кислотою (розчинники для поліаніліну) таких

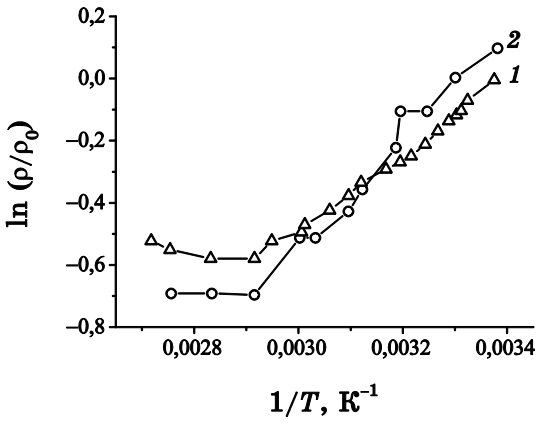


Рис. 4. Залежність $\ln(\rho/\rho_0)$ від оберненої температури для композита полі(Ан-*со*-2-МАн)–Au при вмісті Au-НЧ 1 (*1*) та 5 (*2*) мас.%.

ТАБЛИЦЯ. Активаційні параметри процесу перенесення заряду в композиті полі(Ан-*со*-2-МАн)–Au за різного масового вмісту наночастинок золота.

Вміст Au-НЧ, мас.%	E_a, еВ
1	0,21
5	0,31

композитів з високим вмістом металу буде губчасте золото, яке, як відомо, виявляє досить високу каталітичну активність, а значить може бути в подальшому використано як низькотемпературний каталізатор окиснення чадного газу [21, 22], електроокиснення метанолу [23] тощо.

Досліджуючи температурну залежність питомого опору композитів ρ, нормованого до опору ρ_0, виміряного за кімнатної температури, виявлено, що для всіх досліджених композитів, як і для більшості органічних напівпровідників, на початковій ділянці підвищення температури питомий опір зразків зменшується за експоненційним законом. Лінійний характер залежності в інтервалі температур 303–373 К (рис. 4) дав змогу розрахувати значення активаційних параметрів перенесення заряду (див. табл.). Одержані значення E_a свідчать, що композит можна використовувати як елемент контакту між напівпровідником, наприклад структурами на основі силіцію, та металевими поверхнями в електронних пристроях.

4. ВИСНОВКИ

З метою пошуку нових функціональних матеріалів синтезовано та досліджено властивості сополімера полі(Ан-*со*-2-МАн) та Au-полі-

мерного композита на його основі. Завдяки стійкості синтезованого сополімера як у сильнокислому, так і нейтральному чи слабколужному середовищі, він з успіхом може бути використаний як колектор для концентрування малих концентрацій золота з хлоридних комплексів у відсутності сильних окисників. Водночас композит полі(Ан-*со*-2-МАн)-Au, що характеризується достатньою електричною провідністю та порівняно низькою енергією активації перенесення електрона, може бути рекомендований для застосування як платформа (основа з чутливим та провідним шаром) хемо- та біосенсорів, йон-селективних електродів тощо. Більше того, композит полі(Ан-*со*-2-МАн)-Au, одержаний за великих концентрацій золота, містить структури, які можуть виступати прекурсорами при одержанні губчастого золота — перспективного каталізатора багатьох хімічних та електрохімічних перетворень.

ПОДЯКА

Ця праця стала можливою частково завдяки науково-дослідній роботі ХФ-149Ф (№ держреєстрації 0113U003055), що фінансується Міністерством освіти і науки України.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. С. В. Волков, Є. П. Ковальчук, В. М. Огенко, О. В. Решетняк. *Нанохімія, наносистеми, наноматеріали* (Київ: Наукова думка: 2008).
2. M. Wakasa, Y. Nakamura, Y. Sakaguchi, and H. Hayashi, *Chem. Phys. Let.*, **215**: 631 (1993).
3. C. Xie, H. Li, S. Li, Ju Wu, and Z. Zhang, *Anal. Chem.*, **8**: 241 (2010).
4. S. Zong, Z. Wang, J. Yang, and Y. Cui, *Anal. Chem.*, **83**: 4178 (2011).
5. L. Cao, P. Diao, L. Tong,T. Zhu, and Z. Liu, *Chem. Phys. Chem.*, **6**: 913 (2005).
6. M. Osawa, N. Matsuda, K. Yoshii, and I. Uchida, *J. Phys. Chem.*, **98**: 12702 (1994).
7. J. Sharma, N. K. Chaki, A.B. Mandale, R. Pasricha, and K. Vijayamohanan, *J. Colloid Interf. Sci.*, **272**: 145 (2004).
8. Y. Ma, K. Jiao, T. Yang, and D. Sun, *Sensor. Actuat. B*, **131**: 565 (2008).
9. A. A. Soliman and G. G. Mohamed, *Thermochim. Acta*, **421**: 151–159 (2004).
10. E. Keinan and D. Eren, *J. Org. Chem.*, **51**: 16 (1986).
11. J. Sharma, S. Mahima, B. A. Kakade, R. Pasricha, A. B. Mandale, and K. Vijayamohanan, *J. Phys. Chem. B*, **108**: 35 (2004).
12. J. Zheng, Y. Zhou, X. Li, Y. Ji, T. Lu, and R. Gu, *Langmuir*, **19**: 3 (2003).
13. J. Lukkari, K. Kleemola, M. Meretoja, T. Ollonqvist, and J. Kankare, *Langmuir*, **14**: 1705 (1988).
14. A. A. Soliman and W. Linert, *Thermochim. Acta*, **338**: 67 (1999).
15. T. Torimoto, T. Sakata, H. Mori, and H. Yoneyama, *J. Phys. Chem.*, **98**: 3036 (1994).
16. Y. Huang, Y. Fang, Z. Yang, and M. Sun, *J. Phys. Chem. C*, **114**: 18263 (2010).

17. S. Liu, X. Zhao, Y. Li, X. Zhao, and M. Chen, *J. Chem. Phys.*, **130**: 234509 (2009).
18. P. T. Binh, *Macromol. Symp.*, **249–259**: 228 (2007).
19. Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская, *Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии* (Москва: Высшая школа: 1971).
20. Г. Н. Дульнев, *Процессы переноса в неоднородных средах* (Ленинград: Энергоатомиздат: 1991).
21. C. Xu, J. Su, X. Xu et al., *J. Am Chem. Soc.*, **129**: 42 (2007).
22. A. Wittstock, J. Biener, and M. Bäumer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**: 12919 (2010).
23. J. Zhang, P. Liu, H. Ma, and Y. Ding, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 10382 (2007).

REFERENCES

1. S. V. Volkov, E. P. Koval'chuk, V. M. Ogenko, and O. V. Reshetnyak. *Nanochemistry, Nanosystems, Nanomaterials* (Kyyiv: Naukova Dumka: 2008) (in Ukrainian).
2. M. Wakasa, Y. Nakamura, Y. Sakaguchi, and H. Hayashi, *Chem. Phys. Let.*, **215**: 631 (1993).
3. C. Xie, H. Li, S. Li, Ju Wu, and Z. Zhang, *Anal. Chem.*, **8**: 241 (2010).
4. S. Zong, Z. Wang, J. Yang, and Y. Cui, *Anal. Chem.*, **83**: 4178 (2011).
5. L. Cao, P. Diao, L. Tong,T. Zhu, and Z. Liu, *Chem. Phys. Chem.*, **6**: 913 (2005).
6. M. Osawa, N. Matsuda, K. Yoshii, and I. Uchida, *J. Phys. Chem.*, **98**: 12702 (1994).
7. J. Sharma, N. K. Chaki, A.B. Mandale, R. Pasricha, and K. Vijayamohanan, *J. Colloid Interf. Sci.*, **272**: 145 (2004).
8. Y. Ma, K. Jiao, T. Yang, and D. Sun, *Sensor. Actuat. B*, **131**: 565 (2008).
9. A. Soliman and G. G. Mohamed, *Thermochim. Acta*, **421**: 151–159 (2004).
10. E. Keinan and D. Eren, *J. Org. Chem.*, **51**: 16 (1986).
11. J. Sharma, S. Mahima, B. A. Kakade, R. Pasricha, A. B. Mandale, and K. Vijayamohanan, *J. Phys. Chem. B*, **108**: 35 (2004).
12. J. Zheng, Y. Zhou, X. Li, Y. Ji, T. Lu, and R. Gu, *Langmuir*, **19**: 3 (2003).
13. J. Lukkari, K. Kleemola, M. Meretoja, T. Ollonqvist, and J. Kankare, *Langmuir*, **14**: 1705 (1988).
14. A. Soliman and W. Linert, *Thermochim. Acta*, **338**: 67 (1999).
15. T. Torimoto, T. Sakata, H. Mori, and H. Yoneyama, *J. Phys. Chem.*, **98**: 3036 (1994).
16. Y. Huang, Y. Fang, Z. Yang, and M. Sun, *J. Phys. Chem. C*, **114**: 18263 (2010).
17. S. Liu, X. Zhao, Y. Li, X. Zhao, and M. Chen, *J. Chem. Phys.*, **130**: 234509 (2009).
18. P. T. Binh, *Macromol. Symp.*, **249–259**: 228 (2007).
19. L. A. Kazitsyna, N. B. Kupletskaya, *Application of UV-, IR- and NMR-Spectroscopy in Organic Chemistry* (Moscow: Vysshaya Shkola: 1971) (in Russian).
20. G. N. Dul'niev, *Transport Processes in Inhomogeneous Media* (Leningrad: Energoatomizdat: 1991) (in Russian).
21. C. Xu, J. Su, X. Xu et al., *J. Am Chem. Soc.*, **129**: 42 (2007).
22. A. Wittstock, J. Biener, and M. Bäumer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**: 12919 (2010).
23. J. Zhang, P. Liu, H. Ma, and Y. Ding, *J. Phys. Chem. C*, **111**: 10382 (2007).