

На правах рукописи



**Милакин**

**Константин Андреевич**

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОИАНИЛИНА, ПОЛУЧЕННОГО В  
ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТРИЦ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

МОСКВА-2015

Работа выполнена в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова на химическом факультете (кафедра высокомолекулярных соединений, лаборатория полиэлектролитов и биополимеров).

**Научный руководитель:** доктор химических наук **Сергеев Владимир Глебович**

**Официальные оппоненты:**

**Чвалун Сергей Николаевич**, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение “Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, начальник отдела нанобиоматериалов и структур Курчатовского комплекса НБИКС-технологий

**Карпачева Галина Петровна**, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), заведующая лабораторией химии полисопряженных систем

**Ведущая организация:**

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)**

Защита состоится «23» декабря 2015 года в 15<sup>30</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.60 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В.Ломоносова, д. 1, стр. 3, химический факультет, Лабораторный корпус «А», кафедра высокомолекулярных соединений, аудитория 501.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В.Ломоносова и на сайте химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова <http://www.chem.msu.ru/rus/theses/2015/2015-09-24-mielakin/>. Текст автореферата размещен на сайте ВАК при Министерстве образования и науки Российской Федерации <http://vak.ed.gov.ru/>.

Автореферат разослан «        » октября 2015 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Долгова Алла Анатольевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Полианилин является одним из наиболее важных представителей класса проводящих полисопряженных полимеров и привлекает к себе значительный интерес за счет простоты синтеза, устойчивости к условиям внешней среды и способности вступать как в кислотно-основные, так и окислительно-восстановительные взаимодействия. Углеродные материалы, в частности, многостенные углеродные нанотрубки и производные графита, характеризуются уникальными физическими и механическими свойствами, что в сочетании с их высокой удельной поверхностью лежит в основе их широкого применения в качестве матриц для создания перспективных нанокомпозитов. Введение углеродных матриц, характеризующихся электропроводностью, высокоразвитой поверхностью и наличием на поверхности полярных групп, способных взаимодействовать с полианилином (ПАНИ), в нанокомпозиты на основе ПАНИ является предпосылкой к повышению электропроводности наноматериала, а также к повышению его редокс емкости и стабильности его электрохимической активности при рН, при которых исходный ПАНИ неэлектроактивен. В последнее время нанокомпозиты на основе ПАНИ и углеродных матриц широко используются для создания высокоемких конденсаторов (с емкостью до 1700 Ф/г), проводящих покрытий (с проводимостью до 1000 См/см), электрохимических сенсоров для количественного определения, например, аммиака (предел обнаружения – 0,2 част./млн.), п-аминофенола (предел обнаружения -  $7 \cdot 10^{-8}$  моль/л) и т.д.

**Степень разработанности темы.** В литературе отсутствует описание систематического исследования структуры продуктов полимеризации анилина в присутствии углеродных матриц различной природы и свойств полученных нанокомпозитов, а представленные в ней данные носят фрагментарный характер. В связи с этим данная работа представляется актуальной, так как описывает влияние структуры поверхности углеродных матриц на физико-химические свойства наноматериалов на основе ПАНИ. Изучение взаимосвязи между структурой матрицы и свойствами получаемых на ее основе нанокомпозитов лежит в основе направленного синтеза материалов с контролируемыми свойствами, необходимыми для решения широкого круга практических задач.

**Цель работы** состояла в изучении структуры и свойств продуктов окислительной полимеризации анилина в присутствии углеродных матриц (многостенные углеродные нанотрубки и производные графита) и улучшении физико-химических свойств ПАНИ за счет введения углеродной матрицы. Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- исследование влияния природы углеродной матрицы на структуру и физико-химические свойства нанокомпозитов на основе ПАНИ;
- изучение влияния условий полимеризации анилина в присутствии углеродных матриц на физико-химические свойства образующегося ПАНИ;
- оценка возможности использования полученных нанокомпозитов в качестве электрохимических сенсоров.

**Научная новизна.** В работе впервые показано, что способность поверхности нанотрубок перехватывать свободные радикалы препятствует протеканию окислительной полимеризации анилина, и образование ПАНИ в присутствии нанотрубок возможно только при нивелировании данного эффекта за счет увеличения количества окислителя и уменьшения содержания нанотрубок в реакционной смеси. Впервые проведено систематическое исследование структуры и физико-химических свойств нанокомпозитов на основе ПАНИ, многостенных углеродных нанотрубок (МНТ) и производных графита и установлено, что структура и свойства таких наноматериалов определяются химической структурой поверхности углеродных матриц. Впервые показано, что графитовые электроды, модифицированные ПАНИ, могут быть использованы в качестве потенциометрических сенсоров на аскорбиновую кислоту с контролируемым пределом обнаружения (0,1 мкМ – 30 мкМ) и диапазоном линейности (1-80 мкМ - 100-3000 мкМ).

**Теоретическая значимость работы** обоснована тем, что впервые проведено систематическое исследование структуры и свойств продуктов окислительной полимеризации анилина в присутствии различных углеродных матриц, в частности, многостенных углеродных нанотрубок и производных графита, и установлено, что физико-химические свойства нанокомпозитов на основе ПАНИ определяются природой поверхности углеродной матрицы.

**Практическая значимость работы.** Полученные в работе результаты представляют интерес для получения нанокомпозитов на основе ПАНИ и углеродных матриц с контролируемыми свойствами, находящимися в основе их практического применения, такими как электрохимическая стабильность и устойчивость к депротонированию (при рН 6). Нанокомпозиты на основе ПАНИ и углеродных матриц могут применяться в электрохимическом анализе для количественного определения аскорбиновой кислоты (предел обнаружения до 0,1 мкМ и диапазон линейности 1-80 мкМ - 100-3000 мкМ), а также в качестве высокоемких редокс конденсаторов (удельная редокс емкость до 260 Ф/г).

**Положения, выносимые на защиту:** (1) изучение влияния структуры поверхности многостенных углеродных нанотрубок и производных графита на химическую структуру и электрохимические свойства продуктов полимеризации анилина в их присутствии; (2) образование ПАНИ в присутствии нанотрубок только при нивелировании перехвата их поверхностью свободных радикалов за счет увеличения количества окислителя и уменьшения содержания нанотрубок в реакционной смеси; (3) улучшение физико-химических свойств нанокомпозитов на основе ПАНИ и углеродных матриц по сравнению с исходным ПАНИ, обусловленное введением матрицы; (4) управление химической структурой и электрохимическими свойствами ПАНИ, полученного на электроде на основе графита, путем варьирования условий полимеризации; (5) возможность применения графитовых электродов, модифицированных ПАНИ, для потенциометрического определения аскорбиновой кислоты с контролируемым пределом обнаружения и диапазоном линейности.

**Методология и методы диссертационного исследования** основаны на использовании комплексного подхода к изучению влияния природы и структуры поверхности углеродных матриц на физико-химические свойства нанокomпозиционных материалов на основе полианилина, а также теоретических и экспериментальных наработок по выяснению взаимосвязи между условиями окислительной полимеризации анилина и химической структурой и физико-химическими свойствами полученных продуктов. В работе применяли следующие экспериментальные методы исследований: термогравиметрический анализ, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия ультрафиолетовой и видимой области, спектроскопия комбинационного рассеяния, просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, циклическая вольтамперометрия, потенциометрия, четырехточечный метод измерения электропроводности, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, а также статистическая обработка результатов.

**Личный вклад автора** заключался в участии автора во всех этапах диссертационного исследования: в планировании и постановке задач; в сборе и анализе литературных данных; в непосредственном участии в научных экспериментах, в обработке, анализе и обсуждении полученных результатов; в подготовке публикаций по теме выполненного исследования и участии в тематических конференциях.

**Апробация работы.** Результаты работы были доложены на международной конференции «Балтийский полимерный симпозиум» (Лиепая, Латвия, 2012), всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, Россия, 2013, 2014), всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2014» (Москва, 2014), международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2014), международной конференции по электрохимическим сенсорам (Вишеград, Венгрия, 2014), международной конференции «Графен-2014» (Тулуза, Франция, 2014), международной конференции «ICSM-2014» (Турку, Финляндия, 2014).

**Публикации.** Основные результаты диссертации изложены в 12 печатных работах, из них 4 статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией, и 8 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы (223 наименования). Диссертация изложена на 142 страницах машинописного текста, содержит 35 рисунков, 20 схем и 6 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** дано обоснование актуальности диссертационной работы, указаны ее цель и задачи, показана ее теоретическая и практическая значимость, перечислены использованные в работе подходы и методы исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, а также представлены данные по апробации работы и опубликованным статьям в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК.

В обзоре литературы (Глава 1) рассмотрены особенности получения полианилина и нанокомпозитов на его основе в присутствии матриц различной природы, показаны зависимость свойств продуктов реакции от условий синтеза, а также ряд возможных областей применения полученных материалов.

В экспериментальной части (Глава 2) приведены характеристики использованных реагентов, методики получения и изучения свойств нанокомпозитов на основе полианилина и углеродных матриц, а также описаны физико-химические методы исследования. В качестве матриц для получения ПАНИ использовали многостенные углеродные нанотрубки (диаметр 8 – 20 нм, длина до 2 мкм), производные графита (марки АО1 и АО3), состоящие из различного количества углеродных монослоев (АО1 - <3 графеновых монослоев, средняя толщина частиц – 1,6 нм, средний размер – 5 мкм и АО3 - 30-50 монослоев, 12 нм, 10 мкм) и электроды на основе графита (Русенс, Россия). В качестве окислителя в работе использовали персульфат аммония.

Перед полимеризацией анилина многостенные углеродные нанотрубки (МНТ) предварительно обрабатывали соляной кислотой для удаления фрагментов катализатора. Для этого 100 мг МНТ перемешивали в 200 мл концентрированной HCl в течение 48 ч при температуре 20°C. МНТ, выдержанные в HCl (МНТ<sub>HCl</sub>), выделяли фильтрованием с использованием нейлоновых фильтров с диаметром пор 0,2 мкм, промывали водой до нейтрального pH и сушили на воздухе.

Методами просвечивающей электронной микроскопии, термогравиметрического анализа и Раман спектроскопии показали, что обработка МНТ раствором соляной кислоты приводит к удалению остатков металлического катализатора и фрагментов аморфного углерода с кислородсодержащими группами с поверхности МНТ.

Для получения композиционных материалов на основе полианилина и углеродных матриц (МНТ, МНТ<sub>HCl</sub>, АО1, АО3 и электродов на основе графита) проводили окислительную полимеризацию анилина под действием персульфата аммония.

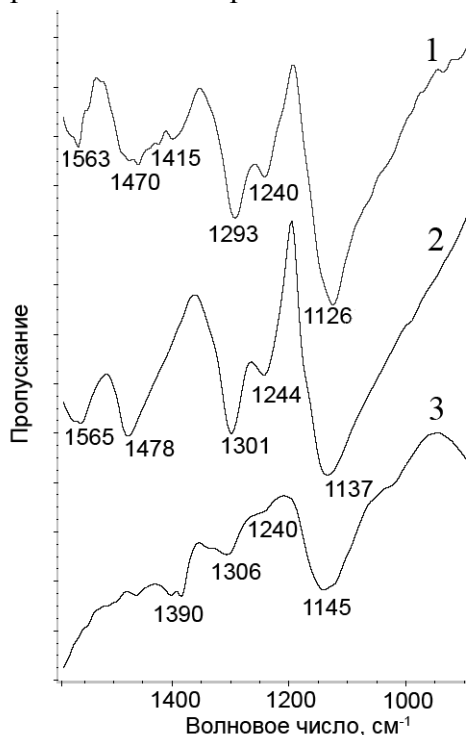
Термогравиметрический анализ проводили на приборе для синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия). Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии проводили с использованием микроскопа LEO912 AB OMEGA (Carl Zeiss, Германия). Электрохимические свойства изучали методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и потенциометрии с использованием трехэлектродной или двухэлектродной электрохимической ячейки на базе прибора EmStat (PalmSens, Нидерланды),  $\mu$ AutolabIII (Польша) или Keithley System Electrometer 6514 (США). Инфракрасные спектры (ИК-спектры) регистрировали с использованием ИК-спектрометра IR200 (ThermoNicolet, США) (погрешность определения волнового числа – 0,01 см<sup>-1</sup>). Раман спектры регистрировали на спектрометре Renishaw inVia (Великобритания) (длина волна возбуждения – 514 нм) или Nicolet Almega XR (США) при длинах волн возбуждения – 532 нм, 780 нм (погрешность определения волнового числа – менее 0,5 см<sup>-1</sup>). Электронные спектры образцов записывали на спектрометре Helios  $\alpha$  (Thermo Electron, Intertech Corp., США). Дифрактограммы регистрировали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на

приборе Bruker D8 (США) или URD-6 (Германия). Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) регистрировали на приборе Phi Quantum 2000 (Physical Electronics, США). Структуру поверхности методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе LEO Gemini 1530 (Германия). Удельную электропроводность измеряли стандартным четырехточечным методом на приборе Loresta-GP, MCP-T610 (Япония).

### Глава 3. Обсуждение результатов

#### 3.1. Влияние поверхности МНТ на полимеризацию анилина в их присутствии и свойства образующегося полианилина в составе нанокпозиционных материалов ПАНИ-МНТ

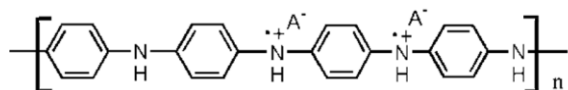
Окислительную полимеризацию анилина под действием персульфата аммония в кислой среде (рН 0) проводили в присутствии исходных МНТ и МНТ<sub>НСI</sub> при массовом соотношении АНИ:МНТ(МНТ<sub>НСI</sub>) = 10:1 в реакционной смеси. Указанное соотношение было выбрано на основании предварительных экспериментов так, чтобы реакция полимеризации анилина в основном происходила на поверхности МНТ. ИК-спектры полученных продуктов представлены на рис. 1.



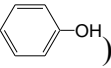
**Рисунок 1.** ИК-спектры продуктов окислительной полимеризации АНИ в присутствии исходных МНТ (m(АНИ):m(МНТ) 10:1, кривая 1), в отсутствие МНТ (кривая 2) и в присутствии МНТ<sub>НСI</sub> (m(АНИ):m(МНТ) 10:1, кривая 3).

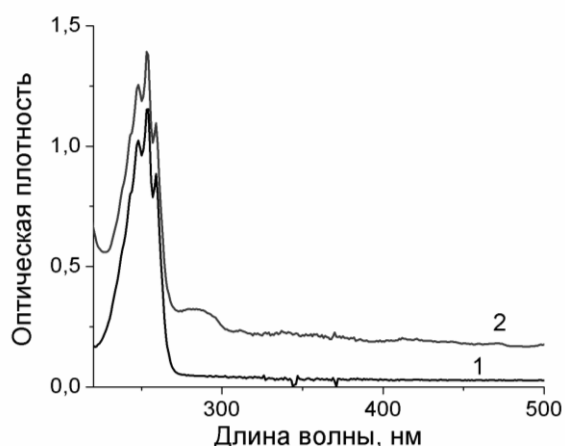
ИК-спектр продукта, полученного окислительной полимеризацией анилина в присутствии МНТ (рис. 1, кривая 1), содержит полосы поглощения, характерные для полианилина: 1563 см<sup>-1</sup> - валентные колебания С=С связей хинондииминных фрагментов -N=C6H4=N-, 1470 см<sup>-1</sup> - валентные колебания С-С фенилендиаминных фрагментов -Nc1ccc(N)cc1-, 1293 см<sup>-1</sup> - деформационные колебания связи С-N, 1240 см<sup>-1</sup> и 1126 см<sup>-1</sup> - валентные колебания С-N<sup>1\*</sup> поляронных структур. Уширение полосы поглощения при 1415 см<sup>-1</sup> (С=N

хинондииминных фрагментов) по сравнению со спектром ПАНИ, полученным в отсутствие матрицы (рис. 1, кривая 2), указывает на присутствие в продукте олигомеров анилина. Полосы поглощения ПАНИ в спектре сдвинуты в область меньших волновых чисел (на 5-10  $\text{см}^{-1}$ ) по сравнению со спектром ПАНИ в форме соли эмеральдина (схема 1), полученной в отсутствие МНТ, что указывает на взаимодействие между молекулами ПАНИ и матрицы.



**Схема 1.** Структурная формула ПАНИ в форме соли эмеральдина ( $A^-$  - анион).

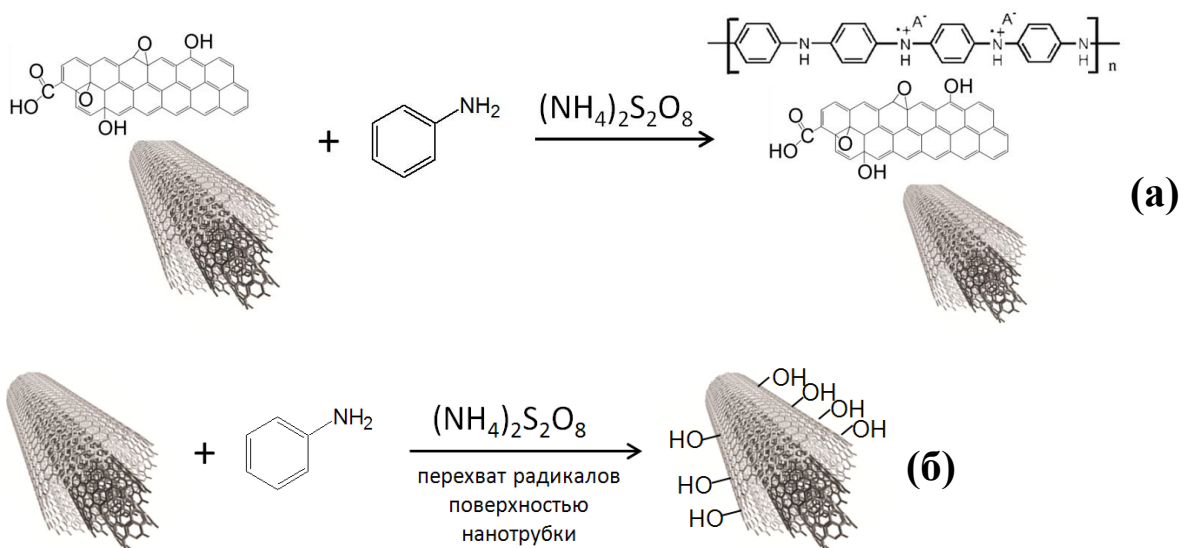
ИК-спектр продукта окислительной полимеризации анилина в присутствии  $\text{МНТ}_{\text{HCl}}$  (рис. 1, кривая 3) содержит интенсивную полосу в  $1390 \text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания  $\text{СОН}$  группы ) , которую обычно наблюдают в ИК-спектрах МНТ, обработанных персульфатом аммония (ПСА), и малоинтенсивные полосы поглощения, характерные для ПАНИ, в области  $1306 \text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания связи  $\text{С-N}$ ) и  $1240 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{С-N}^{+*}$  поляронных структур). Интенсивную полосу в области  $1145 \text{ см}^{-1}$  можно отнести как к валентным колебаниям  $\text{С-N}^{+*}$  поляронных структур в ПАНИ, так и к валентным колебаниям фенольной  $\text{С-O}$  группы  $\text{МНТ}_{\text{HCl}}$ , окисленных ПСА. Слабая интенсивность полос поглощения ПАНИ в полученном спектре указывает на низкий выход полимеризации в присутствии  $\text{МНТ}_{\text{HCl}}$ . Действительно, по данным УФ-видимой спектроскопии (рис. 2) в супернатанте реакционной смеси после полимеризации и отделения нанотрубок содержится анилин гидрохлорид, и оптическая плотность его максимума поглощения при  $254 \text{ нм}$  практически не изменяется по сравнению с оптической плотностью в исходной реакционной смеси. Это позволяет сделать вывод о том, что мономер в процессе синтеза расходуется в незначительной степени. Таким образом, по данным ИК и УФ-видимой спектроскопии в данных условиях в основном происходит модификация поверхности нанотрубок, а полимеризация АНИ практически не идет. Аналогичный результат также наблюдается при уменьшении соотношения  $m(\text{АНИ}):m(\text{МНТ}_{\text{HCl}})$  с 10:1 до 2:1 в реакционной смеси. Соответственно, существует такое соотношение  $m(\text{АНИ}):m(\text{МНТ}_{\text{HCl}}) = 10:1$ , ниже которого полимеризация анилина не протекает.



**Рисунок 2.** УФ-видимые спектры супернатанта реакционной смеси до (1) и после (2) полимеризации анилина в присутствии  $\text{МНТ}_{\text{HCl}}$ .



Наблюдаемое различие в продуктах полимеризации АНИ в присутствии МНТ и МНТ<sub>НСl</sub>, описанное выше, можно объяснить с использованием схемы 2. При обработке МНТ соляной кислотой с их поверхности происходит удаление аморфного углерода. Соответственно, методом Раман спектроскопии показано, что при этом увеличивается количество дефектов МНТ<sub>НСl</sub>, которые являются акцепторами свободных радикалов, доступных для взаимодействия с сульфат анион-радикалами, гидросульфат радикалами и гидроксильными радикалами, образующимися при разложении ПСА. В отличие от МНТ<sub>НСl</sub> в исходных МНТ на поверхности присутствуют фрагменты аморфного углерода, не являющиеся акцепторами свободных радикалов, и, соответственно, в их присутствии протекает полимеризация анилина.



**Схема 2.** Схематические изображения продукта полимеризации анилина в присутствии исходных МНТ, содержащих на поверхности аморфный углерод с кислородсодержащими группами (а), и продукта модификации МНТ<sub>НСl</sub>, не содержащих аморфного углерода, в реакционной среде, содержащей АНИ и ПСА (б).

Увеличение соотношения  $m(\text{АНИ}):m(\text{МНТ}_{\text{НСl}})$  с 10:1 до 30:1 (уменьшение количества МНТ<sub>НСl</sub>, которые, как показано выше, являются акцепторами свободных радикалов и препятствуют полимеризации АНИ) или увеличение соотношения окислитель:мономер с(ПСА):с(АНИ) с 1:1 до 2:1 (введение дополнительного количества окислителя, необходимого для полимеризации АНИ одновременно с модификацией нанотрубок) в полимеризационной смеси приводит к образованию ПАНИ на поверхности нанотрубок одновременно с модификацией их поверхности гидроксильными группами.

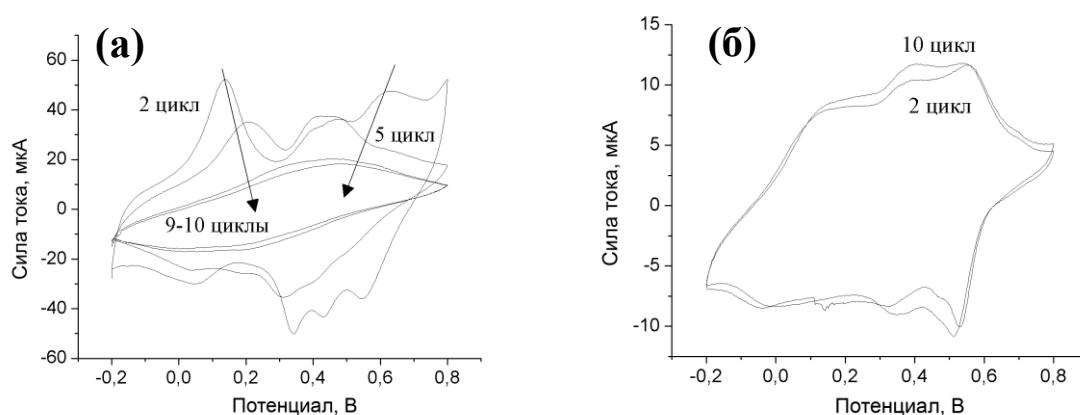
Электропроводность МНТ<sub>НСl</sub> и МНТ<sub>НСl</sub>, модифицированных гидроксильными группами ( $m(\text{АНИ})/m(\text{МНТ}_{\text{НСl}}) = 10:1$ ), соответствует проводимости МНТ ( $\approx 15$  См/см). Электропроводность нанокомпозита ПАНИ-МНТ ( $m(\text{АНИ})/m(\text{МНТ}) = 10:1$ ), содержащего избыток ПАНИ по отношению к матрице ( $5 \pm 1$  См/см), близка к проводимости ПАНИ

( $3 \pm 1$  См/см), что свидетельствует о том, что значительная часть поверхности нанотрубок покрыта ПАНИ, который и определяет электропроводность наноматериала (Схема 3, а). Однако, при уменьшении относительного количества ПАНИ в составе нанокompозита ( $m(\text{ПАНИ})/m(\text{МНТ}) = 1:5$ ) его электропроводность возрастает до 60 См/см, что в 5-10 раз выше электропроводности исходных компонентов и обусловлено снижением сопротивления контактов между отдельными нанотрубками за счет электропроводящего ПАНИ (Схема 3, б). Таким образом, введение нанотрубок в состав нанокompозита с ПАНИ приводит к значительному (практически на порядок величины) повышению его электропроводности по сравнению с электропроводностью исходного ПАНИ.



**Схема 3.** Схематическое изображение структуры нанокompозитов ПАНИ-МНТ (а) ( $m(\text{ПАНИ})/m(\text{МНТ}) = 10:1$ ) и (б) ( $m(\text{ПАНИ})/m(\text{МНТ}) = 1:5$ ).

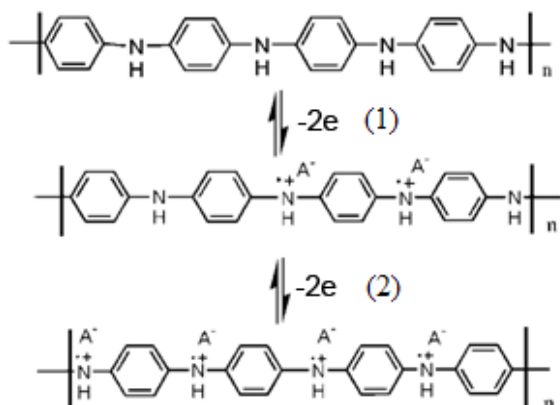
Электрохимические свойства нанокompозитов изучали методом циклической вольтамперометрии. Циклическая вольтамперометрия заключается в приложении внешнего потенциала к исследуемому образцу и регистрации силы возникающего в цепи тока. Вольтамперограммы нанокompозитов ПАНИ-МНТ и ПАНИ-МНТ<sub>НСІ</sub> представлены на рис. 3.



**Рисунок 3.** Циклические вольтамперограммы нанокompозитов ПАНИ-МНТ (а), ПАНИ-МНТ<sub>НСІ</sub> (б), зарегистрированные в 0,1 М соляной кислоте при скорости развертки потенциала 10 мВ/с относительно электрода сравнения Ag/AgCl/0,1 М HCl.

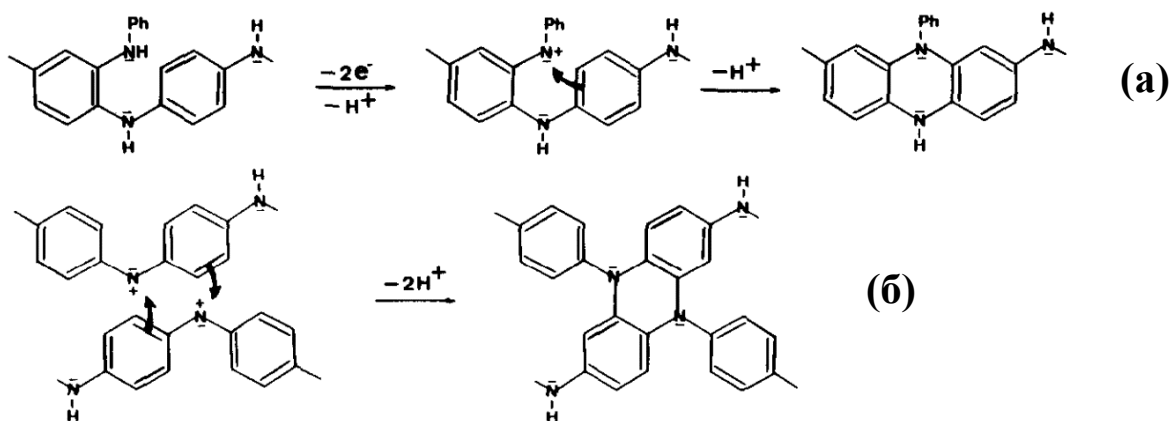
Для обоих нанокompозитов при увеличении потенциала рабочего электрода с -0,2 В до 0,8 В на вольтамперограммах (рис. 3, 2-е циклы) наблюдаются характерные для ПАНИ пики окисления в области  $\approx 0,15$  В и  $\approx 0,6$  В, соответствующие переходам из полностью восстановленной формы ПАНИ (лейкоэмеральдин) в катион-радикальную форму

(эмеральдин) (схема 4, 1) и из эмеральдина в полностью окисленную форму ПАНИ (пернигранилин) (схема 4, 2), соответственно.



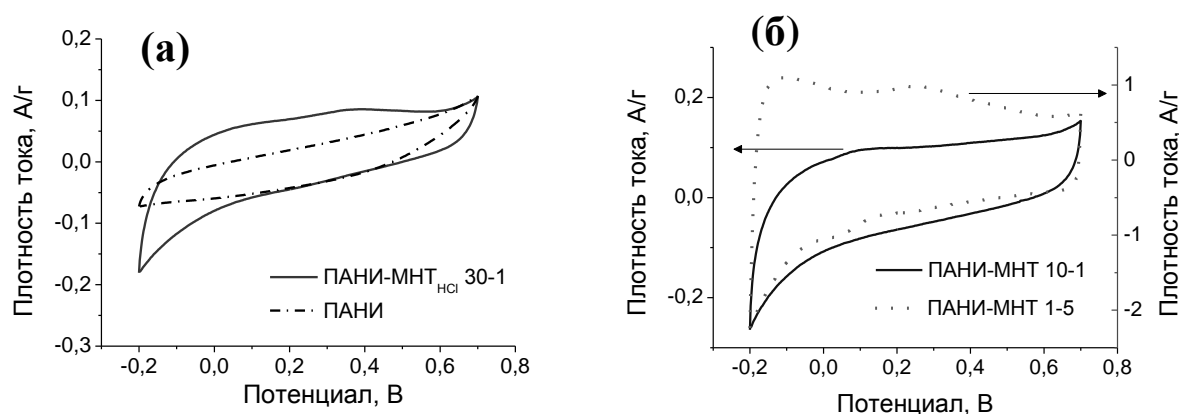
**Схема 4.** Переходы ПАНИ из лейкоэмеральдина в эмеральдин (1) и эмеральдина в пернигранилин (2).

Кроме того, из представленных на рис. 3 вольтамперограмм видно, что поведение нанокомпозитов на основе ПАНИ, полученных в присутствии МНТ и МНТ<sub>НСI</sub>, в процессе циклирования принципиально отличается. В вольтамперограмме нанокомпозита ПАНИ-МНТ при переходе от 2го цикла к 10му пики, соответствующие редокс переходам в ПАНИ, исчезают, и появляется пик в области  $\approx 0,4$  В из-за протекания реакции сшивания макромолекул ПАНИ (схема 5), соответственно, данный нанокомпозит электрохимически нестабилен. При переходе к ЦВА нанокомпозитов ПАНИ-МНТ<sub>НСI</sub> форма вольтамперограммы и ее интенсивность практически не изменяются при циклировании на протяжении 10 циклов. Подобное отличие в электрохимическом поведении нанокомпозитов, полученных в присутствии МНТ и МНТ<sub>НСI</sub>, обусловлено различной химической природой продуктов полимеризации АНИ в присутствии данных матриц: в присутствии МНТ в отличие от МНТ<sub>НСI</sub> образуется ПАНИ, содержащий олигомеры анилина, наличие которых облегчает протекание процесса сшивания продукта полимеризации.



**Схема 5.** Внутримолекулярное (а) и межмолекулярное (б) сшивание макромолекул ПАНИ в процессе циклирования.

Аморфный углерод на поверхности МНТ содержит карбоксильные и гидроксильные группы, в то время как в процессе полимеризации анилина в присутствии МНТ<sub>НСl</sub> поверхность нанотрубок модифицируется преимущественно гидроксильными группами за счет взаимодействия с ПСА. Следовательно, МНТ и МНТ<sub>НСl</sub> за счет наличия поверхностных групп могут выступать в качестве противоионов для ПАНИ, которые по аналогии с высокомолекулярными противоионами (например, полиакриловой кислотой и полистиролсульфокислотой) приводят к повышению его стабильности к депротонированию при увеличении рН по сравнению с ПАНИ, полученным в отсутствие матрицы и протонированным соляной кислотой. При этом исходя из различного качественного состава данных групп на поверхности МНТ (гидроксильные и карбоксильные) и МНТ<sub>НСl</sub> (гидроксильные) и их рK<sub>a</sub> (рK<sub>a</sub> (ОН) ≈ 10, рK<sub>a</sub> (СООН) ≈ 4), можно ожидать, что наноматериалы на основе ПАНИ, полученные в присутствии исходных МНТ, будут характеризоваться большей устойчивостью к депротонированию при рН 6 по сравнению с нанокомпозитами ПАНИ-МНТ<sub>НСl</sub> за счет способности карбоксильных групп протонировать ПАНИ на поверхности нанотрубок при данном рН. Циклические вольтамперограммы нанокомпозитов на основе ПАНИ, МНТ и МНТ<sub>НСl</sub>, зарегистрированные при рН 0 и рН 6, представлены на рис. 4.



**Рисунок 4.** Циклические вольтамперограммы: (а) – нанокомпозита ПАНИ-МНТ<sub>НСl</sub> (m(АНИ)/m(МНТ<sub>НСl</sub>) 30:1) и ПАНИ, полученного в отсутствие матрицы; (б) - нанокомпозитов ПАНИ-МНТ (m(АНИ)/m(МНТ) 10:1) и ПАНИ-МНТ (m(АНИ)/m(МНТ) 1:5), - зарегистрированные при рН 6, 0,1 М NaCl при скорости развертки потенциала 50 мВ/с относительно электрода сравнения Ag/AgCl/0,1 М HCl.

Как видно из рис. 4, вольтамперограммы нанокомпозитов на основе МНТ и МНТ<sub>НСl</sub>, зарегистрированные при рН 6, существенно отличаются. Вольтамперограммы ПАНИ, ПАНИ-МНТ<sub>НСl</sub> 30:1 (рис. 4, а) и ПАНИ-МНТ 10:1 (рис. 4, б) характеризуются отсутствием редокс пиков и, соответственно, при рН 6 данные материалы неэлектроактивны, что обусловлено депротонированием ПАНИ. При использовании в качестве матрицы МНТ<sub>НСl</sub> это обусловлено присутствием на поверхности МНТ<sub>НСl</sub> гидроксильных групп, которые

характеризуются  $pK_a \approx 10$ , и, соответственно, при pH 6 находятся в протонированном состоянии и не могут выступать в качестве противоионов для ПАНИ, и, таким образом, депротонирование ПАНИ в нанокompозите происходит аналогично ПАНИ, полученному в отсутствие матрицы. Однако, на поверхности МНТ на фрагментах аморфного углерода присутствуют карбоксильные группы ( $pK_a \approx 4$ ), которые взаимодействуют с ПАНИ и способны протонировать его при pH 6. По-видимому, отсутствие ожидаемой стабильности к депротонированию в нанокompозите ПАНИ-МНТ 10:1 обусловлено присутствием в материале относительного избытка ПАНИ, часть из которого не взаимодействует с матрицей и который вследствие депротонирования является неэлектроактивным. Ожидаемый эффект наличия электроактивности при pH 6 за счет взаимодействия ПАНИ с карбоксильными группами на поверхности МНТ наблюдается лишь при значительном увеличении относительного содержания нанотрубок в нанокompозите с ПАНИ-МНТ 10:1 до ПАНИ-МНТ 1:5 и в случае ПАНИ-МНТ 1:5 (рис. 4, б) выражается в виде пика окисления в области 0,25 В, соответствующего переходу из ПАНИ в форме лейкоэмеральдина в ПАНИ в форме эмеральдина.

Таким образом, проведение полимеризации АНИ в присутствии углеродных нанотрубок позволяет установить влияние наличия при полимеризации акцепторов свободных радикалов, способных перехватывать продукты распада окислителя и за счет этого препятствовать окислению мономера. Показано, что существует такое соотношение  $m(\text{АНИ}):m(\text{МНТ}_{\text{НСI}}) = 10:1$ , ниже которого полимеризация анилина практически не идет. Данный эффект можно исключить за счет изменения соотношения АНИ/МНТ/окислитель в реакционной смеси. Введение нанотрубок в состав нанокompозита с ПАНИ приводит к значительному (практически на порядок величины) повышению его электропроводности по сравнению с электропроводностью исходного ПАНИ. Получение нанокompозитов на основе ПАНИ и МНТ также позволяет повысить устойчивость ПАНИ к депротонированию при повышении pH (до pH 6) по сравнению с ПАНИ, полученным в отсутствие матрицы, что может быть использовано, например, для электрохимического определения биологически активных соединений при физиологических значениях pH.

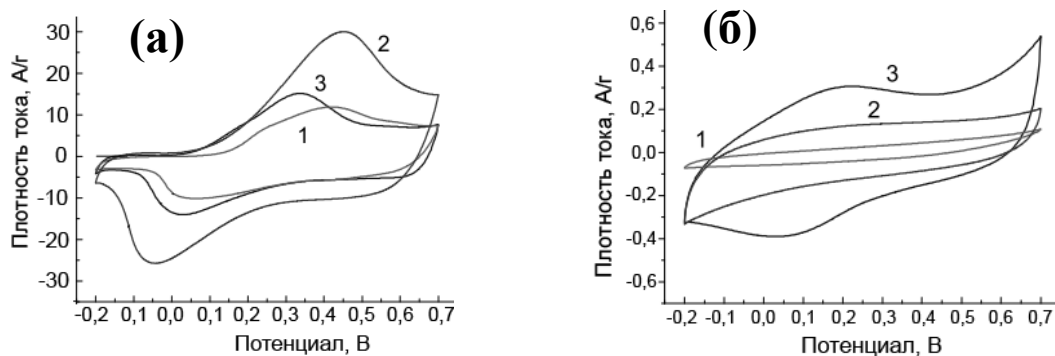
### **3.2. Влияние структуры поверхности производных графита на структуру и электрохимические свойства нанокompозиционных материалов на основе полианилина**

Производные графита, состоящие из различного количества углеродных монослоев, которые можно рассматривать в качестве фрагментов поверхности многостенной нанотрубки, использовали в качестве матрицы для получения нанокompозитов на основе ПАНИ. Различие в структуре исходных производных графита (АО1 и АО3) показано методами РСА, РФЭС и Раман спектроскопии. Оно заключается в том, что АО3 содержит большее количество графеновых слоев (АО3 – 30-50 графеновых слоев, АО1 – менее 3 слоев) и поверхностных полярных групп (С-О/С-О-С (гидрокси/эпокси) и карбоксильные группы) по сравнению с матрицей АО1 (элементное соотношение  $O:C_{\text{АО3}} = 0,033$  и  $O:C_{\text{АО1}} = 0,008$ ).

Окислительную полимеризацию анилина под действием персульфата аммония в кислой среде (0,09 М HCl, pH≈1) проводили в присутствии матриц АО1 и АО3. В ИК спектре

продуктов полимеризации в присутствии обеих матриц наблюдаются полосы поглощения, характерные для ПАНИ. Спектр материала ПАНИ-АО3 характеризуется более сильным сдвигом (до  $25 \text{ см}^{-1}$ ) полос поглощения ПАНИ по сравнению со спектром ПАНИ, полученного в отсутствие матрицы, чем материал ПАНИ-АО1 (до  $6 \text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует о более сильном взаимодействии между ПАНИ и матрицей в первом случае. Это обусловлено большим количеством полярных групп, способных к образованию водородных связей с ПАНИ, на поверхности матрицы АО3 по сравнению с матрицей АО1. Соответственно, матрицы АО1 и АО3 могут выступать в качестве высокомолекулярных противоионов для ПАНИ и обуславливать их устойчивость к депротонированию при повышении рН, как уже было показано выше на примере нанокompозитов ПАНИ-МНТ.

Влияние рН среды на электроактивность нанокompозиционных материалов ПАНИ-АО1 и ПАНИ-АО3 изучено методом ЦВА (рис. 5). Вольтамперограммы регистрировали в растворах с рН 0 и рН 6, где ПАНИ, полученный в отсутствие матрицы и протонированный соляной кислотой, находится в протонированной и депротонированной форме, соответственно.



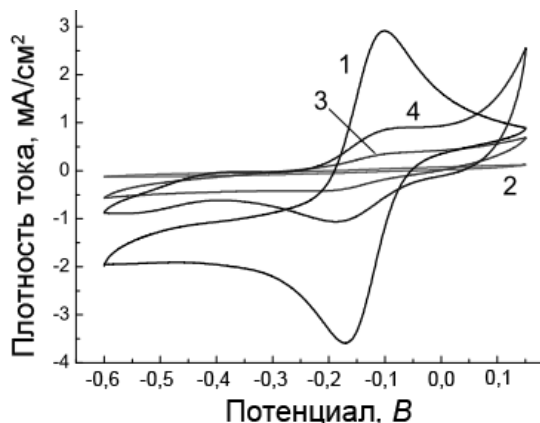
**Рисунок 5.** ЦВА ПАНИ (1), ПАНИ-АО1 (2) и ПАНИ-АО3 (3), зарегистрированные при рН 0 (а) и рН 6 (б). Фоновый электролит - 0,1 М NaCl, скорость развертки потенциала 50 мВ/с, электрод сравнения - Ag/AgCl/3 М KCl.

Как видно из рис. 5а, на вольтамперограмме ПАНИ и нанокompозиционных материалов ПАНИ-АО1 и ПАНИ-АО3 в растворе при рН 0 присутствует широкий пик окисления ПАНИ с максимумом при 0,35-0,45 В, соответствующий переходу из полностью восстановленной формы ПАНИ (лейкоэмеральдина) в его катион-радикальную форму (соль эмеральдина). Удельная редокс емкость ПАНИ, ПАНИ-АО1 и ПАНИ-АО3, пропорциональная площади вольтамперограммы, составила 131 Ф/г, 257 Ф/г и 136 Ф/г, соответственно. Из представленных значений следует, что введение матрицы АО1 в состав нанокompозита на основе ПАНИ приводит к увеличению его редокс емкости (пропорциональной количеству перенесенного заряда) по сравнению с емкостью ПАНИ, полученного в отсутствие матрицы, что обусловлено облегчением редокс переходов ПАНИ в нанокompозите за счет его стэкинг взаимодействия с матрицей. Следует отметить, что удельная емкость нанокompозита ПАНИ-

АОЗ соответствует данному значению для ПАНИ, полученного в отсутствие матрицы, и существенно меньше емкости ПАНИ-АО1. В данном случае это обусловлено менее интенсивным стэкинг взаимодействием между ПАНИ и матрицей АОЗ по сравнению с АО1, что обусловлено частичным нарушением ароматичности за счет большего количества полярных групп на поверхности АОЗ.

При переходе к рН 6 (рис. 5б) пик в области 0,2 В, соответствующий переходу из ПАНИ в форме лейкоэмеральдина в ПАНИ в форме эмеральдина, присутствует только на вольтамперограмме материала ПАНИ-АОЗ. Вольтамперограммы ПАНИ и нанокompозита ПАНИ-АО1 характеризуются отсутствием редокс пиков ПАНИ. Из представленных данных видно, что при нейтральном рН нанокompозиционный материал ПАНИ-АОЗ сохраняет электроактивность в отличие от нанокompозита ПАНИ-АО1. Это связано с тем, что при повышении рН карбоксильные группы на поверхности матриц диссоциируют и становятся способными выступать в качестве противоионов для ПАНИ. На основании полученных результатов можно заключить, что наличие в матрице АОЗ по сравнению с АО1 большего количества кислородсодержащих групп, способных взаимодействовать с ПАНИ, приводит к большей стабильности нанокompозиционного материала ПАНИ-АОЗ к депротонированию при повышении рН.

Одним из известных в литературе методов изучения распределения углеродной матрицы в композиционных материалах на основе полианилина является циклическая вольтамперометрия в присутствии соединения-маркера, окислительно-восстановительные переходы которого находятся в интервале, в котором ПАНИ переходит в полностью восстановленную неэлектропроводящую форму - лейкоэмеральдин (схема 2). Таким образом, если при приложении разности потенциалов в системе будет наблюдаться электрохимический отклик (т.е. пики окисления и восстановления соединения-маркера), то это означает, что система в целом сохраняет электропроводность за счет того, что углеродная матрица образует в составе композита непрерывную фазу. В качестве соединения-маркера использовали окислительно-восстановительную пару Ru(II)/Ru(III) в составе комплексной соли  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ , которая характеризуется редокс переходом в диапазоне потенциалов -0,6 – 0,15 В относительно  $\text{Ag}/\text{AgCl}/3 \text{ M KCl}$ , в котором ПАНИ находится в непроводящей восстановленной форме лейкоэмеральдина. Таким образом, электрохимический отклик, связанный с окислением (при увеличении потенциала) или восстановлением (при уменьшении потенциала) соединения-маркера в данных условиях, будет обусловлен исключительно формированием электропроводящей непрерывной фазы из углеродной матрицы.



**Рисунок 6.** Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродной подложки (1), ПАНИ, полученного в отсутствии матрицы (2), нанокomпозиционных материалов ПАНИ-АО1 (3) и ПАНИ-АО3 (4), зарегистрированные в растворе 1 мМ  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  (рН 9,5). Фоновый электролит - 0,1 М  $\text{KNO}_3$ , скорость развертки потенциала 50 мВ/с, электрод сравнения -  $\text{Ag}/\text{AgCl}/3$  М  $\text{KCl}$ .

На рис. 6 (кривая 1) представлена вольтамперограмма стеклоуглеродного электрода, который использовали в качестве подложки для электрохимического изучения ПАНИ, в растворе 1 мМ  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ . Зарегистрированная кривая характеризуется пиками окисления и восстановления при -0,1 В (переход  $\text{Ru}(\text{II})$  в  $\text{Ru}(\text{III})$ ) и -0,17 В (переход  $\text{Ru}(\text{III})$  в  $\text{Ru}(\text{II})$ ), соответственно. Как видно из рис. 6 (кривая 2), вольтамперограмма ПАНИ, нанесенного на стеклоуглеродную подложку, характеризуется отсутствием редокс пиков и, соответственно, ПАНИ не обладает электрохимической активностью в данных условиях ввиду того, что находится в непроводящей восстановленной форме в использованном диапазоне потенциалов -0,6-0,15 В. Однако, ЦВА нанокomпозиционных материалов ПАНИ-АО1 и ПАНИ-АО3 (рис. 6, кривые 3 и 4, соответственно) характеризуются наличием пиков окисления  $\text{Ru}(\text{II})$ , и полученные значения потенциалов окисления/восстановления практически не отличаются от зарегистрированных для контрольной вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода. Это свидетельствует о том, что в описанных условиях, несмотря на непроводящее состояние ПАНИ, нанокomпозиты сохраняют электропроводность, что может быть обусловлено только наличием в составе композита непрерывной фазы проводящей углеродной матрицы.

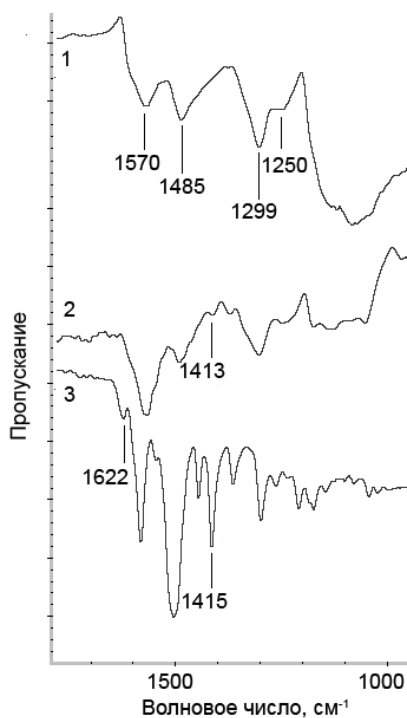
Таким образом, основные свойства углеродных графитовых матриц, а именно сохранение ими электропроводности в интервале рН 0-6 и наличие на их поверхности полярных групп, способных к взаимодействию с ПАНИ, обеспечивает привнесение ими в нанокomпозиционные материалы характеристик, зависящих от структуры матрицы и в значительной степени улучшающих свойства исходного ПАНИ. К таким характеристикам относятся: повышение редокс емкости композитов (до 260 Ф/г) по сравнению с исходным ПАНИ (130 Ф/г), сохранение композитами электроактивности в интервале рН 0-6 по сравнению с электроактивностью исходного ПАНИ в области рН 0-1.

### **3.3. Влияние условий полимеризации анилина на химическую структуру и электрохимические свойства ПАНИ, полученного на поверхности электрода на основе графита. Применение электродов на основе графита, модифицированных ПАНИ, для потенциометрического определения аскорбиновой кислоты**

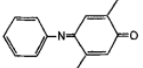
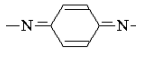
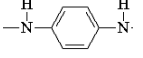
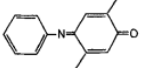
Для изучения влияния условий полимеризации анилина (концентрация мономера, рН среды) и его химической структуры на его реакционную способность в окислительно-



восстановительных взаимодействиях полимеризацию проводили, варьируя условия: концентрацию анилина (0,18 М и 0,025 М) и рН реакционной среды (рН 0 (1 М HCl) и рН 7 (фосфатный буферный раствор)). ИК-спектры продуктов реакций приведены на рис. 7 и отнесение полос поглощения в полученных спектрах представлено в табл. 1.



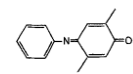
**Рисунок 7.** ИК-спектры продуктов полимеризации анилина на поверхности графитового электрода, полученных с использованием различных концентраций мономера и рН реакционной среды: 1 – с(АНИ) = 0,18 М, рН 0 (1 М HCl); 2 – с(АНИ) = 0,025 М, рН 0 (1 М HCl); 3 – с(АНИ) = 0,025 М, рН 7 буферный раствор.

Волновое число, см <sup>-1</sup>	Функциональные группы
1622	C=O в 
1570	C=C в 
1485	C-C в 
1415 (1413)	C=N в 
1299	C-N
1250	C-N <sup>+</sup> *

**Таблица 1.** Полосы поглощения в ИК-спектрах продуктов полимеризации анилина на поверхности графитового электрода, полученных с использованием различных концентраций мономера и рН реакционной среды.

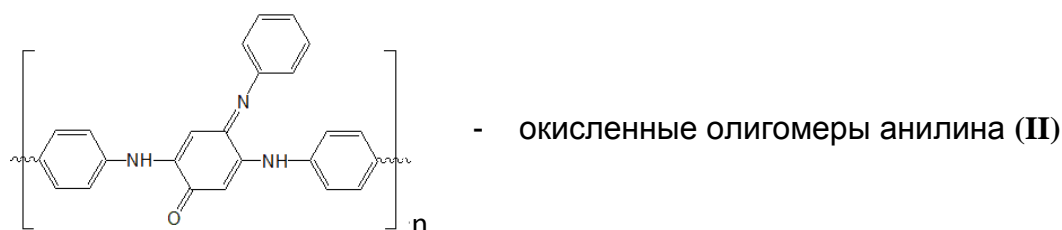
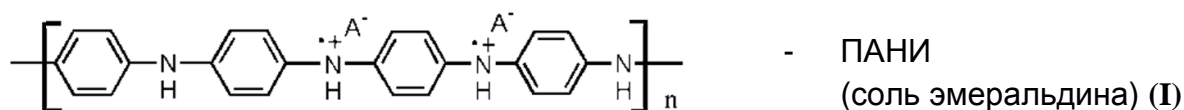
Как видно из рис. 7 и табл. 1, все спектры содержат основные полосы поглощения, характерные для ПАНИ (см. рис. 1, кривая 2). Возрастание соотношения интенсивностей полос поглощения при 1570 см<sup>-1</sup> и 1500 см<sup>-1</sup> (мера степени окисления ПАНИ), наблюдающееся для спектра ПАНИ, полученного при концентрации мономера 0,025 М, рН 0, по сравнению со спектром ПАНИ, полученного при 0,18 М АНИ (рН 0) свидетельствует об увеличении содержания в нем хиноидных структур. Наличие в спектре продукта

полимеризации при концентрации мономера 0,025 М (рН 7) полосы поглощения 1415 см<sup>-1</sup> и полосы 1620 см<sup>-1</sup> (связей C=N и C=O, соответственно) указывает на содержание в продукте



окисленных олигомеров анилина с иминохиноидными структурами. Интенсивность полосы поглощения при 1415 см<sup>-1</sup> уменьшается при переходе от спектра продукта полимеризации в нейтральной среде (0,025 М, рН 7) к спектру продукта, полученного при меньшей концентрации мономера при низком рН (0,025 М, рН 0), и данная полоса отсутствует в спектре продукта полимеризации при большей концентрации анилина при низком рН (0,18 М, рН 0). Это указывает на уменьшение содержания олигомеров анилина при переходе от нейтрального рН к кислому и от разбавленного раствора анилина к более концентрированному. Таким образом, как свидетельствуют данные, полученные с помощью ИК-спектроскопии, значительное количество олигомеров анилина образуется при полимеризации анилина на поверхности электрода на основе графита при 0,025 М АНИ и рН 7. При полимеризации анилина при низком рН и разбавленном растворе мономера (0,025 М, рН 0) их количество снижается, и они полностью отсутствуют при увеличении концентрации мономера (0,18 М, рН 0). Данные Раман спектроскопии находятся в хорошем соответствии с данными ИК спектроскопии.

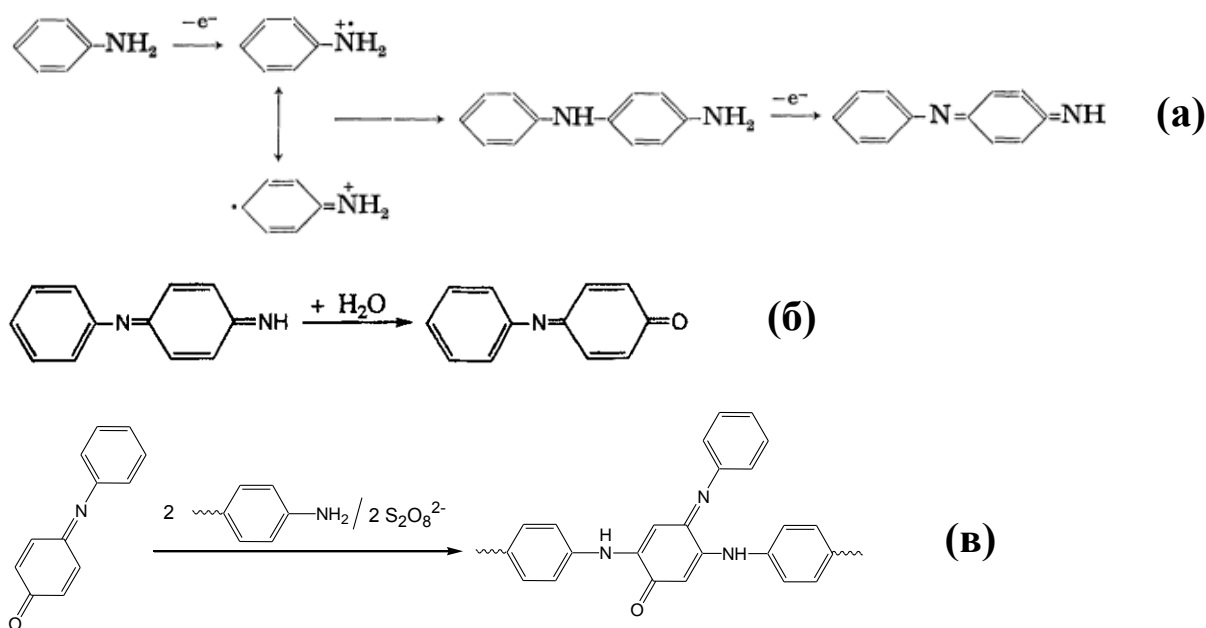
На схеме 6 представлены схематические изображения структур, которые могут образовываться при полимеризации анилина в зависимости от концентрации мономера и рН полимеризационной среды по данным ИК и Раман спектроскопии.



**Схема 6.** Схематические изображения структур, которые могут образовываться при полимеризации анилина в зависимости от рН полимеризационной среды по данным ИК и Раман спектроскопии.

Согласно полученным данным, количество олигомеров анилина (схема 6, II) возрастает, а фрагментов эмеральдина (схема 6, I) уменьшается при изменении условий полимеризации в следующем порядке: полимеризация анилина в концентрированном растворе в кислой среде (0,18 М АНИ, рН 0), в разбавленном растворе в кислой среде (0,025 М АНИ, рН 0) и в буферном растворе рН 7 (0,025 М АНИ, рН 7). Условия полимеризации анилина (с(АНИ) = 0,18 М, 2 часа, 4°С) при рН 0 (1 М НСl) под действием ПСА являются общепринятыми для образования полианилина в форме соли эмеральдина. Снижение

концентрации анилина примерно на порядок ( $c(\text{АНИ}) = 0,025 \text{ М}$ ) приводит к снижению скорости полимеризации и образованию олигомеров анилина. При pH 7 ( $c(\text{АНИ}) = 0,025 \text{ М}$ ) на начальных стадиях полимеризации, как известно из литературы, образуется N-фенил-п-фенилендиамин, который затем окисляется и гидролизуется с образованием N-фенил-1,4-иминохинона. N-фенил-1,4-иминохинон в дальнейшем выступает в качестве субстрата присоединения по реакции Михаэля анилина или его олигомеров. Схема образования продуктов полимеризации анилина при pH 7 представлена на схеме 7.



**Схема 7.** Схема образования продукта окислительной полимеризации анилина при нейтральном pH: (а) – образование N-фенил-п-фенилендиимина (окисленного димера анилина), (б) – гидролиз N-фенил-п-фенилендиимина, (в) – присоединение по реакции Михаэля анилина или его олигомеров к N-фенил-1,4-иминохинону.

Влияние условий полимеризации анилина и присутствия различных химических структур в составе полученных продуктов на их электрохимическую активность изучено методом ЦВА (табл. 2).

**Таблица 2.** Влияние условий полимеризации анилина на поверхности электрода на основе графита на электрохимическую активность полученных продуктов методом циклической вольтамперометрии.

Условия полимеризации	Положение максимумов на ЦВА
$c(\text{АНИ}) = 0,18 \text{ М}$ , pH 0 (1 М HCl)	0,2 и 0,7 В
$c(\text{АНИ}) = 0,025 \text{ М}$ , pH 0 (1 М HCl)	0,2, 0,45 и 0,7 В
$c(\text{АНИ}) = 0,025 \text{ М}$ , pH 7 (буферный раствор)	0,2, 0,45 и 0,7 В

Как видно из табл. 2, вольтамперограмма продукта полимеризации анилина при большей концентрации мономера (0,18 М) при рН 0 содержит пики в области ~0,2 В и ~0,7 В, соответствующие переходу ПАНИ из восстановленной формы лейкоэмеральдина в эмеральдиновую катион-радикальную форму и переходу ПАНИ в форме эмеральдина в окисленную пернигранилиновую форму, соответственно. При снижении концентрации мономера в полимеризационной смеси с 0,18 М до 0,025 М (рН 0) на вольтамперограмме продукта, кроме описанных выше пиков, наблюдается пик при ~0,45 В, отвечающий окислению олигомеров анилина. Вольтамперограмма продукта полимеризации анилина при рН 7 также содержит пик при ~0,45 В, что свидетельствует о корреляции данных ЦВА с данными ИК-спектроскопии и присутствию в составе продуктов полимеризации анилина в разбавленном растворе мономера (0,025 М АНИ, рН 0 и 7) олигомеров анилина.

Влияние условий полимеризации, а, следовательно, химической структуры полученных продуктов на их реакционную способность в окислительно-восстановительных взаимодействиях исследовано на примере реакции с аскорбиновой кислотой. В табл. 3 представлено сравнение аналитических характеристик графитовых электродов, модифицированных продуктами полимеризации анилина, синтезированных при различных условиях, при потенциометрическом определении аскорбиновой кислоты (фосфатный буферный раствор (рН 7, 0,05 М), 0,5 М NaCl), в основе которого лежит процесс ее окисления продуктами полимеризации анилина.

**Таблица 3.** Влияние условий полимеризации анилина на графитовом электроде на аналитические характеристики потенциометрического определения аскорбиновой кислоты.

<b>Условия полимеризации анилина</b>	<b>Предел обнаружения, мкМ</b>	<b>Диапазон линейности, мкМ</b>
рН 0; 0,18 М анилин	30	100-3000
рН 0; 0,025 М анилин	2	6-100
рН 7; 0,025 М анилин	0,1	1-80

Как видно из табл. 3, уменьшение концентрации мономера с 0,18 М до 0,025 М и увеличение рН реакционной среды с 0 до 7 при полимеризации АНИ, приводящие к увеличению содержания окисленных олигомеров анилина в составе полученных продуктов, сопровождается снижением предела обнаружения аскорбиновой кислоты и смещением диапазона линейности в область меньших концентраций. Это обусловлено тем, что окисленные олигомеры анилина характеризуются большей величиной редокс потенциала (~0,45 В) по сравнению с парой лейкоэмеральдин/эмеральдин (~0,1 В) и, соответственно, обладают большей реакционной способностью и проявляют более сильные окислительные свойства по отношению к аскорбиновой кислоте.

Таким образом, показана возможность управления химической структурой и электрохимическими свойствами ПАНИ, полученного на поверхности электрода на основе

графита, путем варьирования концентрации мономера и рН реакционной среды. Уменьшение концентрации анилина и увеличение рН реакционной среды приводят к образованию продукта, содержащего окисленные олигомеры анилина. Установлено, что увеличение содержания олигомеров анилина в продуктах полимеризации коррелирует с увеличением реакционной способности продуктов в окислительно-восстановительных реакциях, в частности, со снижением предела обнаружения потенциометрического определения аскорбиновой кислоты с 30 мкМ до 0,1 мкМ и смещением диапазона линейности в область меньших концентраций с 100-3000 мкМ до 1-80 мкМ. Показана возможность применения электродов, модифицированных ПАНИ, для потенциометрического определения аскорбиновой кислоты в растворе с контролируемым пределом обнаружения и диапазоном линейности.

### **Выводы**

1. Впервые проведено систематическое исследование структуры и физико-химических свойств нанокompозитов на основе полианилина (ПАНИ), многостенных углеродных нанотрубок (МНТ) и производных графита и установлено, что структура и свойства таких наноматериалов определяются химической структурой поверхности углеродных матриц.
2. В работе впервые показано, что поверхность нанотрубок способна перехватывать свободные радикалы, что препятствует протеканию окислительной полимеризации анилина в их присутствии. Данный эффект можно исключить при изменении соотношения АНИ/МНТ/окислитель в реакционной смеси. Композит ПАНИ-МНТ обладает повышенной электропроводностью (примерно на порядок) и устойчивостью к депротонированию при нейтральном рН по сравнению с исходным ПАНИ.
3. Установлено, что введение углеродных матриц на основе производных графита в нанокompозиты на основе ПАНИ приводит к повышению редокс емкости композитов (до 260 Ф/г) по сравнению с исходным ПАНИ (130 Ф/г), к сохранению композитами электроактивности в более широком интервале рН (рН 0-6) по сравнению с исходным ПАНИ (рН 0-1).
4. Показано, что уменьшение концентрации мономера и увеличение рН реакционной среды приводит к изменению химической структуры, электрохимических свойств и реакционной способности ПАНИ на поверхности графитовых электродов в окислительно-восстановительных взаимодействиях. Впервые показано, что электроды, модифицированные ПАНИ, могут быть использованы для потенциометрического определения аскорбиновой кислоты в растворе с контролируемым пределом обнаружения (0,1 – 30 мкМ) и диапазоном линейности (1 – 3000 мкМ).

**Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:  
Статьи из перечня ВАК российских рецензируемых научных журналов и  
индексируемых Web of Science:**

1. Милакин К.А., Яременко И.С., Смирнова А.В., Пышкина О.А., Сергеев В.Г. Влияние поверхности многостенных углеродных нанотрубок на полимеризацию анилина и свойства образующихся продуктов // Журнал общей химии. – 2015. – Т. 85. – № 5. – с. 852-858.  
(Английский вариант статьи: Russian Journal of General Chemistry. – 2015. – V. 85. – № 5. – pp. 1146-1151. DOI: 10.1134/S1070363215050242. Impact factor: 0,461.)
2. Boeva Zh.A., Milakin K.A., Pesonen M., Ozerin A.N., Sergeyev V.G., Lindfors T. Dispersible composites of exfoliated graphite and polyaniline with improved electrochemical behaviour for solid-state chemical sensor applications // RSC Advances. – 2014. – V. 4. – pp. 46340-46350. DOI: 10.1039/C4RA08362H. Impact factor: 3,907.
3. Milakin K.A., Korovin A.N., Moroz E.V., Levon K., Guiseppi-Elie A., Sergeyev V.G. Polyaniline-based sensor material for potentiometric determination of ascorbic acid // Electroanalysis. – 2013. – V. 25. – № 5. – pp. 1323-1330. DOI: 10.1002/elan.201300023. Impact factor: 2,409.
4. Милакин К.А., Яременко И.С., Кубарьков А.В., Пышкина О.А., Сергеев В.Г. Материал на основе углеродных нанотрубок и полианилина для потенциметрического определения аскорбиновой кислоты в растворе // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 35. – № 7. – с. 142-147.

**Материалы конференций:**

1. Пышкина О.А., Милакин К.А., Яременко И.С., Сергеев В.Г. Полимерные композиционные материалы на основе полианилина и углеродных нанотрубок // VI Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры-2014». – Москва, Россия. – 2014. – Сб. тезисов докладов. – Т. 1. – с. 160.
2. Lindfors T., Österholm A., Boeva Zh.A., Kauppila J., Bober P., Milakin K.A., Gyurcsányi R.E. Composites materials of graphene derivatives and electrically conducting polymers and their application in solid-state ion-selective electrodes // Graphene-2014. – Toulouse, France. – 2014. – Book of abstracts. – p. 166.
3. Lindfors T., Österholm A., Boeva Zh.A., Kauppila J., Milakin K.A., Bober P., Gyurcsányi R.E. Composite materials of graphene derivatives and conducting polymers: potential cycling stability and applications in solid-state chemical sensors // International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals «ICSM-2014». – Turku, Finland. – 2014. – Book of abstracts. – p. 57.
4. Lindfors T., Österholm A., Boeva Zh., Bober P., Milakin K.A., He N., Kauppila J., Antonio L.J.S. Ion-to-electron transducer materials based on composite materials of graphene derivatives and electrically conducting polymers // International Conference on

Electrochemical Sensors (Mátrafüred 2014). – Visegrád, Hungary. – 2014. – Book of abstracts. – p. 49.

5. Яременко И.С., Милакин К.А. Влияние соотношения компонентов на электрохимические свойства композиционного материала на основе многостенных углеродных трубок и полианилина // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2014» [Электронный ресурс]. – М.: МАКС Пресс. – 2014. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).
6. Яременко И.С., Милакин К.А., Кубарьков А.В., Смирнова А.В., Пышкина О.А., Сергеев В.Г. Влияние условий полимеризации на структуру и свойства композиционного материала на основе полианилина и многостенных углеродных нанотрубок // Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем (Яльчик-2014)». – Яльчик, Россия. – 2014. – Сб. тезисов докладов. – с. 106.
7. Яременко И.С., Кубарьков А.В., Милакин К.А., Пышкина О.А., Сергеев В.Г. Материал на основе углеродных нанотрубок и полианилина для потенциометрического определения аскорбиновой кислоты в растворе // Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем (Яльчик-2013)». – Яльчик, Россия. – 2013. – Сб. тезисов докладов. – с. 174.
8. Milakin K.A., Sergeyev V.G. Polyaniline-based sensor for determination of ascorbic acid // International conference «Baltic Polymer Symposium-2012». – Liepaja, Latvia. – 2012. – Book of abstracts. – p. 71.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

**ПАНИ** – полианилин

**МНТ** – многостенные углеродные нанотрубки

**МНТ<sub>HCl</sub>** – многостенные углеродные нанотрубки, обработанные соляной кислотой

**ПСА** – персульфат аммония

**АНИ** – анилин

**АНИ·HCl** – анилин гидрохлорид

**ИК** спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

**УФ**-видимая спектроскопия – спектроскопия ультрафиолетовой и видимой области

**ЦВА** – циклическая вольтамперометрия (вольтамперограмма)

**РФЭС** – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

**ПЭМ** – просвечивающая электронная микроскопия

**РСА** – рентгеноструктурный анализ

**СЭМ** – сканирующая электронная микроскопия

**АО1, АО3** – марки производных графита, которые использовали в качестве матриц для получения нанокмпозитов на основе полианилина

**ПАНИ-МНТ(МНТ<sub>HCl</sub>) 30:1, 10:1, 2:1 и 1:5** – нанокмпозиционные материалы на основе полианилина и многостенных углеродных нанотрубок, полученные путем полимеризации

анилина в присутствии нанотрубок при массовых соотношениях  $m(\text{АНИ}):m(\text{МНТ}/\text{МНТ}_{\text{HCl}}) = 30:1, 10:1, 2:1$  и  $1:5$ , соответственно