

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

Химический факультет

На правах рукописи



МИЛАКИН Константин Андреевич

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

(02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук  
Сергеев Владимир Глебович

Москва - 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ .....	5
1. ВВЕДЕНИЕ .....	6
2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
2.1. Полианилин.....	10
2.1.1. Структура полианилина.....	10
2.1.2. Допирование полианилина .....	12
2.1.3. Синтез полианилина.....	13
2.1.4. Механизм полимеризации анилина .....	15
2.2. Композиционные материалы на основе полианилина и матриц различной природы .....	17
2.2.1. Композиционные материалы на основе полианилина и углеродных нанотрубок .....	20
2.2.1.1. Углеродные нанотрубки: получение, структура, свойства и применение .....	20
2.2.1.2. Получение, структура и свойства нанокompозиционных материалов на основе полианилина и многостенных углеродных нанотрубок .....	25
2.2.1.3. Применение нанокompозиционных материалов на основе полианилина и многостенных углеродных нанотрубок.....	30
2.2.2. Композиционные материалы на основе полианилина, графена, графита и их производных.....	32
2.2.2.1. Получение, свойства и применение графена, графита и их производных .....	32
2.2.2.2. Получение и структура нанокompозитов на основе полианилина, графена, графита и их производных .....	36
2.2.2.3. Свойства и применение нанокompозитов на основе полианилина и производных графита .....	41
2.3. Применение ПАНИ и композиционных материалов на его основе в сенсорах различного типа .....	42
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	48
3.1. Объекты исследования.....	48
3.2. Приготовление образцов и исследование их физико-химических свойств .....	50
3.2.1. Обработка исходных МНТ соляной кислотой и получение МНТ <sub>HCl</sub> .....	50
3.2.2. Полимеризация анилина в присутствии МНТ или МНТ <sub>HCl</sub> .....	50
3.2.3. Полимеризация анилина в присутствии производных графита АО1 и АО3 .....	51
3.2.4. Получение ПАНИ на поверхности электродов на основе графита.....	52
3.2.5. Моделирование условий полимеризации анилина на поверхности электрода на основе графита в буферном растворе при рН 7 с использованием N-фенил-п-фенилендиамина .....	52

3.2.6. Изучение электрохимических свойств нанокompозитов на основе ПАНИ и углеродных матриц.....	52
3.2.7. Изучение влияния химической структуры ПАНИ на поверхности электродов на основе графита на его реакционную способность в окислительно-восстановительных взаимодействиях на примере реакции с аскорбиновой кислотой .....	54
3.2.8. Изучение восстановления продуктов полимеризации анилина, полученных при различном рН, под действием аскорбиновой кислоты методом спектрофотометрии .....	54
3.2.9. Применение электродов на основе графита, модифицированных ПАНИ, для потенциометрического определения аскорбиновой кислоты в присутствии мешающих ионов.....	54
3.2.10. Применение электродов на основе графита, модифицированных ПАНИ, для определения аскорбиновой кислоты в реальном объекте .....	55
3.2.11. Изучение возможности регенерирования электродов на основе графита, модифицированных ПАНИ, после взаимодействия с аскорбиновой кислотой.....	55
3.3. Методы исследования .....	55
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	58
4.1. Композиционные материалы на основе полианилина и многостенных углеродных нанотрубок .....	58
4.1.1. Очистка исходных МНТ от металлического катализатора и аморфного углерода. Получение МНТ <sub>НСI</sub> .....	59
4.1.2. Влияние структуры поверхности углеродных нанотрубок на химическую структуру продукта полимеризации анилина в их присутствии .....	64
4.1.3. Влияние структуры поверхности углеродных нанотрубок на физико-химические свойства продуктов полимеризации анилина в их присутствии.....	71
4.2. Нанокompозиционные материалы на основе полианилина и производных графита.....	77
4.2.1. Изучение структуры производных графита АО1 и АО3.....	77
4.2.2. Влияние структуры производных графита АО1 и АО3 на химическую структуру, морфологию и физико-химические свойства продуктов полимеризации анилина в их присутствии. ....	80
4.3. Получение и свойства полианилина на электродах на основе графита. Применение данной системы для потенциометрического определения аскорбиновой кислоты .....	92
4.3.1. Влияние условий полимеризации анилина на поверхности электродов на основе графита на химическую структуру полученных продуктов.....	93
4.3.2. Электрохимические свойства продуктов полимеризации анилина, полученных при различных условиях, на поверхности электродов на основе графита.....	102
4.3.3. Применение электродов на основе полианилина для определения аскорбиновой кислоты в реальных объектах .....	108

4.3.4. Изучение возможности регенерирования полианилина на поверхности электродов на основе графита после взаимодействия с аскорбиновой кислотой	111
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	115
ВЫВОДЫ.....	123
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	125

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ПАНИ – полианилин

МНТ – многостенные углеродные нанотрубки

ИЮПАК – Международный союз теоретической и прикладной химии

АПС – аммония персульфат

ОВП – окислительно-восстановительный потенциал

СВЭ – стандартный водородный электрод

ОНТ – одностенные углеродные нанотрубки

УФ-область – ультрафиолетовая область

АНИ – анилин

АНИ·НСl – анилин гидрохлорид

АО1 и АО3 – марки производных графита с различным количеством графеновых слоев (АО1 - <3 углеродных монослоев, АО3 - 30-50 монослоев)

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

ЦВА – циклическая вольтамперометрия (вольтамперограмма)

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

УФ-видимая спектроскопия – спектроскопия ультрафиолетовой и видимой области

КР (Раман) спектроскопия – спектроскопия комбинационного рассеяния

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

## 1. ВВЕДЕНИЕ

**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 [1]. 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 [2,3]. 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 в целом, а также к повышению его редокс емкости и стабильности его электрохимической активности при рН, в которых исходный ПАНИ неэлектроактивен [4,5]. В последнее время нанокомпозиты на основе ПАНИ и углеродных матриц широко используются для создания высокочастотных конденсаторов (с емкостью до 1700 Ф/г [6]), проводящих покрытий (с проводимостью до 1000 См/см [7]), электрохимических сенсоров для количественного определения, например, аммиака (предел обнаружения – 0,2 част./млн. [8]), п-аминофенола (предел обнаружения -  $7 \cdot 10^{-8}$  моль/л [9]) и рН среды (диапазон рН 1-13 [10]), и т.д.

**Степень разработанности темы.** В литературе отсутствует систематическое исследование 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 природы и структуры поверхности углеродных матриц на структуру и 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;
- рассмотрение 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 применение графитовых электродов, модифицированных ПАНИ, 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 и практическая значимость работы.**

- 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.

- 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 pH 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 высокочувствительных редокс конденсаторов (удельная редокс емкость до 260 Ф/г).

### **Методология и методы исследования.**

Методологической основой исследования послужили подходы к изучению влияния природы и структуры поверхности углеродных матриц на физико-химические свойства нанокомпозиционных материалов на основе полианилина, а также теоретические и экспериментальные наработки 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.

### **Положения, выносимые на защиту:**

- изучение влияния структуры поверхности многостенных углеродных нанотрубок и производных графита на химическую структуру и электрохимические свойства продуктов полимеризации анилина в их присутствии;
- 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.

- улучшение физико-химических свойств нанокомпозитов на основе ПАНИ и углеродных матриц по сравнению с исходным ПАНИ, обусловленное введением матрицы;
- управление химической структурой и электрохимическими свойствами ПАНИ, полученного на электроде на основе графита, путем варьирования условий полимеризации;
- возможность применения графитовых электродов, модифицированных ПАНИ, для потенциметрического определения аскорбиновой кислоты с контролируемым пределом обнаружения и диапазоном линейности.

**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).

**Степень достоверности результатов** проведенных исследований подтверждена публикацией научных результатов диссертационной работы в 12 печатных работах, в том числе в 4 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, и 8 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

## 2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 2.1. Полианилин

#### 2.1.1. Структура полианилина

Полианилин (ПАНИ), относящийся к числу полисопряженных полимеров, привлек к себе значительный интерес исследователей после того, как в работах МакДиармида, Хигера и Ширакавы [11] была показана возможность окислительно-восстановительного допирования полиацетилена для придания ему электропроводности, сопоставимой с электропроводностью металлов (до  $10^5$  См/см). Известно [12], что ПАНИ представляет собой полимер, состоящий из окисленных и восстановленных фрагментов, и его структуру можно представить в виде следующей схемы (схема 1).

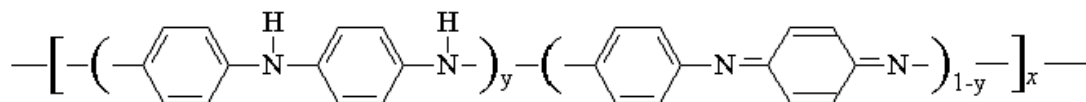
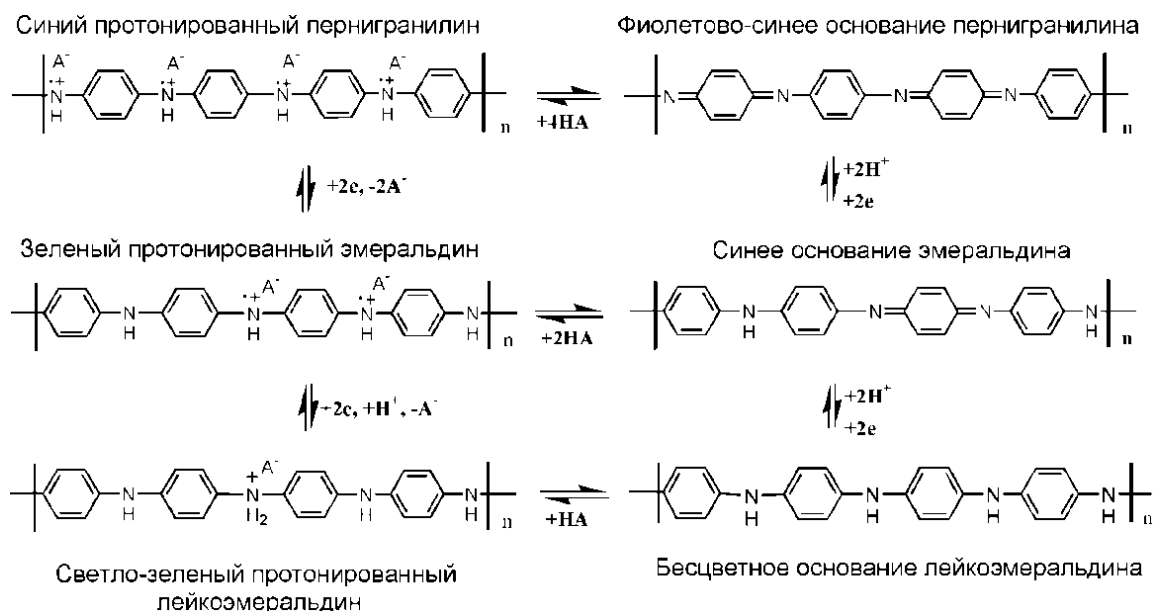


Схема 1. Структура полианилина [12]

В зависимости от степени окисления выделяют 3 основные формы ПАНИ [12]:  $y=0$  – полностью окисленная форма ПАНИ – пернигранилин,  $y=1$  – полностью восстановленная форма ПАНИ – лейкоэмеральдин,  $y=0,5$  – форма ПАНИ с соотношением окисленных и восстановленных фрагментов равным 1:1 – эмеральдин. Данные формы ПАНИ могут вступать в кислотно-основные реакции и существовать как в виде соли, так и в виде основания [13,14]. Общая схема кислотно-основных и окислительно-восстановительных переходов между формами ПАНИ представлена на схеме 2.



**Схема 2.** Формы полианилина и переходы между ними

Наиболее важной формой ПАНИ, обладающей электропроводностью, является протонированный эмеральдин [15]. Он получается непосредственно в результате окислительной полимеризации анилина в кислой среде [16]. Электропроводность соли эмеральдина, полученной при полимеризации анилина под действием персульфата аммония в среде соляной кислоты (методика, рекомендованная ИЮПАК [16]), составляет около 5 См/см.

Депротонирование соли эмеральдина при воздействии на нее оснований, например, раствора аммиака, приводит к образованию неэлектропроводящего основания эмеральдина [16]. Процесс депротонирования является обратимым, и обработка основания эмеральдина протонными кислотами ведет к получению соли эмеральдина [17]. В ходе данной реакции в первую очередь протонируются иминные группы, так как они характеризуются более высоким значением  $pK_a$  ( $pK_a = 5,5$ ), чем аминные ( $pK_a = 2,5$ ) [17]. Протонирование аминных групп возможно в сильноокислых средах. Так при pH 0 ПАНИ содержит около 14% протонированных аминных групп и 32% иминных групп [17].

В ранней работе [18] показано, что при обработке раствора основания эмеральдина в муравьиной кислоте сильными окислителями, такими как хромовая кислота или персульфат аммония, и последующем депротонировании можно получить основание пернигранилина. При этом авторам не удалось выделить вещество в индивидуальном виде ввиду его нестабильности при высушивании. Одна из первых удачных попыток получения основания пернигранилина в виде порошка

или пленки описана в работе [19], где основание эмеральдина окисляли м-хлорпербензойной кислотой в смеси N-метилпирролидона и ледяной уксусной кислоты. При взаимодействии основания пернигранилина с протонными кислотами получается соответствующая соль, неустойчивая к гидролизу [20]. Однако, при использовании определенных условий, в частности, в среде гидрофобных ионных жидкостей [21], показано, что стабилизация данной соли возможна.

При взаимодействии основания эмеральдина с восстановителями, например, с фенилгидразином [18] или аскорбиновой кислотой [22], образуется основание лейкоэмеральдина, неустойчивое к окислению на воздухе [14]. При взаимодействии с протонными кислотами лейкоэмеральдин образует соли [14].

### 2.1.2. Допирование полианилина

Как было отмечено выше, при взаимодействии основания эмеральдина с протонными кислотами в первую очередь протонируются хинондииминные фрагменты в структуре ПАНИ (схема 3). Получившиеся хинондииминные катионы (биполярны) переходят в резонансные им фенилендиаминные катион-радикалы (поляроны), образование которых более выгодно с энергетической точки зрения [23]. Распаривание и делокализация поляронов по цепи сопряжения ПАНИ обуславливает возникновение электронной проводимости полимера [24]. При этом отмечается, что обозначенные переходы протекают без изменения количества электронов в системе [25].

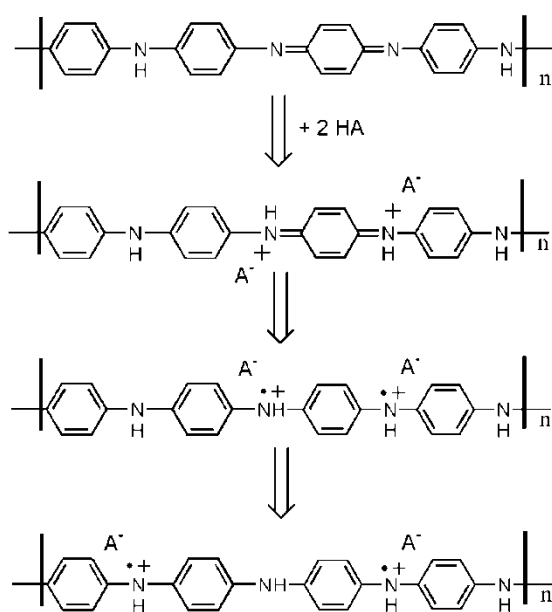


Схема 3. Схема протонирования основания эмеральдина

Электропроводность соли эмеральдина существенно зависит от степени допирования. В работе [24] показано, что при увеличении степени допирования эмеральдина проводимость полимера возрастает. При допировании соляной кислотой проводимость ПАНИ выходит на максимальное значение, составляющее около 5 См/см, при степени допирования около 30%. При этом переход от основания эмеральдина со степенью протонирования 0% к данной степени допирования сопровождается увеличением электропроводности полимера на 10 порядков. Установлено [24], что для получения ПАНИ с максимальной проводимостью значение pH раствора допирующей кислоты должно быть не выше 2.

### ***2.1.3. Синтез полианилина***

Методы получения ПАНИ делят на 2 большие группы, отличающиеся по способу окисления анилина: химические и электрохимические. В основе электрохимического синтеза лежит окисление анилина в кислой среде под действием приложенного постоянного потенциала (потенциостатический метод [26]) или развертки потенциалов (потенциодинамический метод [27]). В случае электрохимического способа получения слой ПАНИ образуется непосредственно на поверхности электрода, и его толщину можно регулировать путем контроля величины заряда, протекающего через систему [26]. В результате синтеза получают воспроизводимые электроды на основе ПАНИ, которые не содержат побочных продуктов и непрореагировавшего окислителя, а также непосредственно готовы к применению, например, для электрохимического анализа [26].

В отличие от электрохимического способа получения ПАНИ химический синтез не требует дополнительного оборудования и обладает большим потенциалом для масштабирования с целью последующего применения. Химический способ получения ПАНИ основан на полимеризации анилина под действием окислителей. При этом природа окислителя, соотношение мономер:окислитель, pH реакционной среды и природа допирующей кислоты существенным образом влияют на структуру и свойства полученного продукта полимеризации.

Согласно методике [16], рекомендованной ИЮПАК, ПАНИ получают в результате окислительной полимеризации анилина под действием персульфата

аммония в среде 1 М соляной кислоты при комнатной температуре и мольном соотношении мономер:окислитель равном 1:1,25. Электропроводность продукта, образующегося с выходом не ниже 90%, составляет около 5 См/см.

В работе [28] показано, что соотношение мономер:окислитель существенным образом влияет на выход реакции и электропроводность продукта полимеризации. В частности, использование менее чем 1,15-кратного избытка персульфата аммония приводит к уменьшению выхода продукта полимеризации при сохранении его электропроводности на уровне около 5 См/см. В свою очередь использование большего относительного избытка окислителя приводит к снижению как выхода реакции, так и электропроводности ПАНИ, что обусловлено переокислением ПАНИ и его последующей деградацией за счет гидролиза [28,29].

Использование персульфата аммония (окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) = 2 В относительно стандартного водородного электрода (СВЭ)) в качестве стандартного окислителя для синтеза ПАНИ обусловлено тем, что его применение позволяет получать продукт с более высокими выходом, электропроводностью и характеристической вязкостью по сравнению с другими окислителями [29]. Использование окислителей с меньшими значениями ОВП, в частности, иодата калия (ОВП = 1,09 В/СВЭ) или хлорида железа (III) (ОВП = 0,77 В/СВЭ) приводит к снижению выхода реакции и получению продукта, содержащего значительное количество олигомеров анилина.

По рекомендованной ИЮПАК методике [16] полимеризацию проводят в сильноокислой среде (1 М HCl), что обусловлено значительным влиянием pH на механизм реакции, структуру и свойства конечного продукта. Показано [30], что условно полимеризацию анилина можно проводить в двух режимах в зависимости от pH среды:  $pH < 2,5$  и  $pH > 2,5$ . В первом случае в результате реакции получается ПАНИ с высокой длиной цепи сопряжения и электропроводностью. При этом отмечается [29], что использование сильноокислых сред, в частности, соляной кислоты с концентрацией более 2 М, приводит к снижению характеристической вязкости полученного продукта за счет ускорения процесса гидролиза полимерных цепей. В случае увеличения pH среды ( $pH > 2,5$ ) получают олигомерные продукты с низкими значениями электропроводности за счет увеличения вклада побочных процессов, протекающих на стадии роста цепи, в частности, присоединения фрагментов анилина

в орто-положение и образования феназиновых сшивок [30]. Кроме того, в работах [29,31] показано, что при полимеризации в кислой среде природа допирующей кислоты также оказывает влияние на свойства продукта полимеризации. В частности, использование соляной кислоты позволяет получать ПАНИ с более высокими электропроводностью [31] и характеристической вязкостью [29], чем, например, использование серной кислоты в качестве допанта.

Согласно механизму полимеризации (см. п. 2.1.4) [13], полимеризация анилина сопровождается увеличением кислотности среды. В работах [30,32] показано, что структура и свойства продуктов реакции, выделенных при различных временах полимеризации и, соответственно, различных конечных значениях pH, значительным образом отличаются. В частности, в работе [32] показано, что продукт полимеризации анилина, выделенный при pH 3, содержит в своей структуре большое число фрагментов замещенных хинонов, а продукт, выделенный при pH 2, представляет собой преимущественно эмеральдин с небольшим содержанием олигомеров.

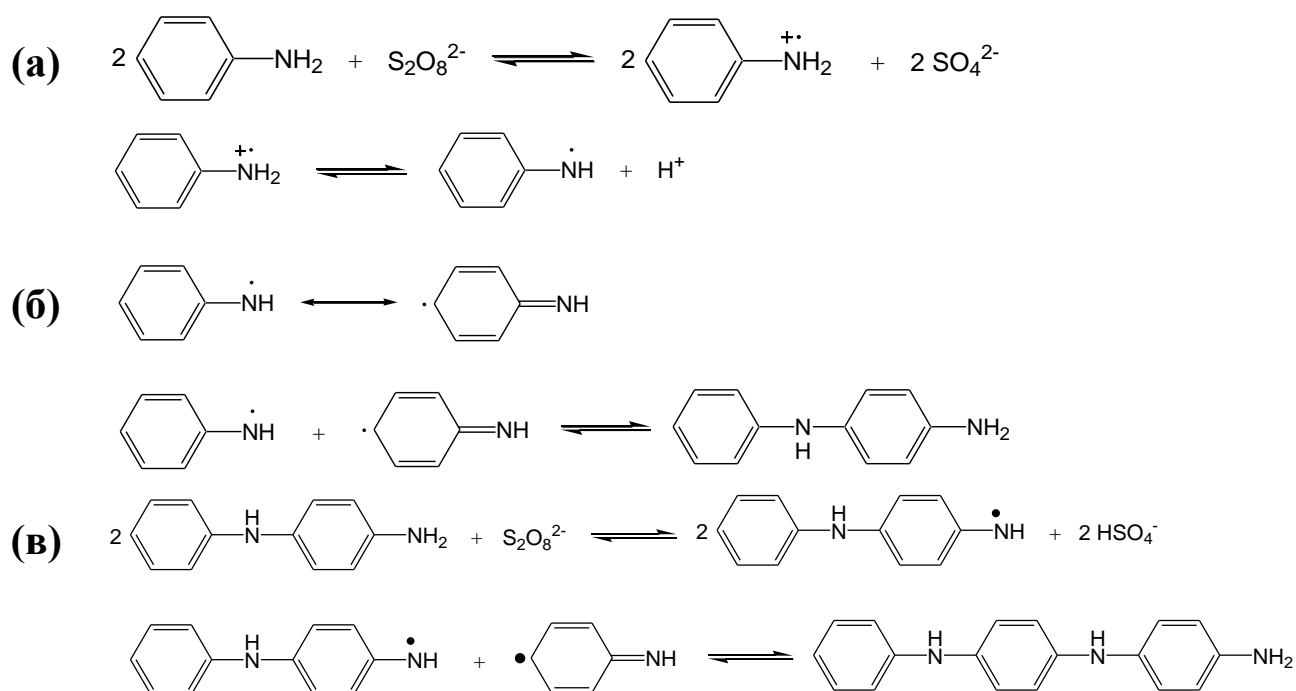
Для исключения влияния изменения pH реакционной среды, в том числе и для целенаправленного синтеза олигомеров ПАНИ, в ряде работ [32,33] предложено проводить реакцию в буферных растворах. В работе [32] показано, что структура продукта, синтезированного в буферном растворе с заданным pH, не отличается от продукта, выделенного из реакционной смеси в отсутствие буферного раствора при том же pH. В работе [33] установлено, что проведение полимеризации анилина в буферных растворах при нейтральном pH позволяет получить олигомерный продукт, содержащий значительное количество фрагментов иминоквинона.

#### ***2.1.4. Механизм полимеризации анилина***

В работах [13,15,30] обсуждается механизм химической полимеризации анилина. Данная реакция протекает по цепному механизму с реактивацией цепи [34]. Несмотря на то, что в кислой среде анилин присутствует преимущественно в протонированной форме [15] ( $pK_a \approx 4,6$ ), считается, что на первой стадии полимеризации с окислителем взаимодействует непротонированная молекула мономера [13] (схема 4, а). В дальнейшем анилиний радикалы рекомбинируют (схема 4, б) с образованием димера анилина (N-фенил-п-фенилендиамин), что сопровождается высвобождением протонов и, соответственно, увеличением

кислотности среды в процессе полимеризации [13]. На данной стадии при рекомбинации двух радикалов, находящихся в пара-положении по отношению к амино-группе, возможно образование бензидина, являющегося побочным продуктом полимеризации. Получение димера анилина является лимитирующей стадией полимеризации [30], чем обусловлено наличие индукционного периода реакции. Показано, что введение небольшого количества N-фенил-п-фенилендиамина в реакционную смесь позволяет исключить медленную стадию и существенно повысить скорость полимеризации.

Димер и олигомеры анилина характеризуются меньшими окислительно-восстановительными потенциалами по сравнению с анилином, за счет стабилизации образующегося радикала путем дополнительной делокализации электронной плотности [35]. Таким образом, на последующих стадиях полимеризации рост цепи происходит преимущественно за счет окисления олигомеров (схема 4, в), и в дальнейшем рост цепи полимера происходит по аналогичному механизму до тех пор, пока не израсходуется оставшийся окислитель [15]. При этом часть звеньев внутри растущей цепи ПАНИ также может взаимодействовать с окислителем, что приводит к образованию формы полимера, близкой к пернигранилину [30]. После израсходования оставшегося окислителя окисленные фрагменты восстанавливаются непрореагировавшим мономером до эмеральдина [15].



**Схема 4.** Механизм окислительной полимеризации анилина.



## *2.2. Композиционные материалы на основе полианилина и матриц различной природы*

Одним из наиболее существенных недостатков ПАНИ, значительным образом затрудняющих его практическое применение, является сложность переработки, обусловленная неплавкостью, хрупкостью и нерастворимостью ПАНИ в органических и неорганических растворителях [36]. Способом решения данной проблемы является создание композиционных материалов на основе ПАНИ для сочетания физико-химических свойств ПАНИ и свойств матрицы. При данном подходе значительная гибкость в выборе матрицы позволяет создавать композиционные материалы для различных практических целей. Так, применение в композитах непроводящих полимерных матриц позволяет существенно улучшить механические свойства ПАНИ за счет выбора подходящего субстрата [37], что может быть использовано, например, для создания на основе таких композитов гибких электродов. В свою очередь использование проводящих матриц, в частности, на основе углерода, находит широкое применение в электрохимических методах анализа [26,38,39], так как, помимо улучшения механических свойств, позволяет композитам сохранять электропроводность при протекании химических реакций с участием ПАНИ. Кроме того, сочетание свойств ПАНИ и матрицы часто приводит к синергетическому эффекту, обуславливающему улучшение свойств композита по сравнению с характеристиками исходных компонентов. Действительно, создание композиционных материалов на основе ПАНИ и углеродных матриц, например, углеродных нанотрубок, позволяет получить материалы с электропроводностью и окислительно-восстановительной емкостью больше, чем у исходных компонентов, что, в частности, лежит в основе создания высокоемких редокс конденсаторов [40].

Описанные в литературе [41] основные способы получения композиционных материалов на основе ПАНИ и полимерных матриц включают в себя химическую и электрохимическую полимеризацию анилина в присутствии матриц, а также смешение предварительно полученных ПАНИ и матриц в растворе и расплаве.

Для приготовления композиционных материалов на основе ПАНИ смешением в растворе принципиально важной стадией является получение растворимого ПАНИ,

что осуществляется путем введения сульфогрупп в его структуру [42], использования замещенных анилинов при полимеризации [43] и сополимеризации [44] или использования амфифильных допирующих агентов, например, камфоросульфокислоты [45]. К числу преимуществ данного подхода можно отнести простоту его масштабирования, что является важным для потенциального промышленного производства композитов, а к числу недостатков - необходимость перевода ПАНИ в раствор, что приводит к усложнению синтеза за счет введения дополнительных стадий модификации ПАНИ при его сульфировании или замене допанта, а также более низкой проводимости продуктов на основе замещенных анилинов по сравнению с незамещенными [41].

Получение композитов на основе ПАНИ путем его добавления в расплав термопластичной матрицы также является привлекательным методом с учетом возможного масштабирования для промышленности [41]. Однако, принципиальная проблема данного подхода заключается в склонности частиц ПАНИ к агрегации, что обуславливает необходимость усложнения методики получения композитов, в частности, введения стадии замены допанта по аналогии с методом смешения в растворе.

Синтез композиционных материалов на основе ПАНИ за счет химической или электрохимической полимеризации является наиболее гибким подходом, т.к. путем варьирования условий полимеризации позволяет контролировать структуру и свойства конечного продукта [41]. Для электрохимического получения композиционных материалов непроводящую полимерную матрицу наносят на электрод, и электрополимеризация протекает на границе раздела электрод-матрица за счет диффузии мономера к проводящей поверхности электрода через непроводящую матрицу. Естественным недостатком данного подхода, помимо необходимости использования стадии нанесения матрицы на электрод, является градиентное распределение проводящего ПАНИ по объему образца, что может обуславливать более низкую электропроводность поверхности композита, обращенной в раствор по сравнению с поверхностью, находящейся в контакте с электродом. В случае использования химической полимеризации анилина в присутствии матрицы подобного неравномерного распределения ПАНИ удастся избежать. Кроме того, данный метод также обладает большим потенциалом для промышленного

применения за счет простоты масштабирования. Для получения композиционных материалов на основе ПАНИ методом химической полимеризации используют так называемые «жесткие» и «мягкие» матрицы [46]. В первом случае полимеризацию ведут в присутствии пленок, волокон или диспергированных в растворе частиц полимера, а во втором - в среде в присутствии растворенной пленкообразующей матрицы. Для получения композиционных материалов используют широкий диапазон матриц, в частности, полистирол [47], полиамиды [48,49] и полиэтилентерефталат [50] – для получения по первому методу, полисульфоокислоты [51], поливиниловый спирт [52] – для получения по второму. При этом особую важность приобретает возможность матрицы взаимодействовать с ПАНИ путем водородных связей, стэкинг или электростатических взаимодействий, что в случае использования «жестких» подложек позволяет улучшить адгезию ПАНИ к поверхности матрицы, а в случае использования «мягких» подложек обуславливает сам принцип матричной полимеризации, т.к. обеспечивает возможность направленного роста ПАНИ на матрице [46]. Кроме того, отмечается [50] также, что природа матрицы может определять возможность полимеризации анилина в ее присутствии. В частности, в работе [50] показано, что окислительная полимеризация анилина под действием раствора хлора в воде возможна в присутствии полиэтилентерефталата и поливинилхлорида, но не протекает при использовании в качестве матрицы поливинилиденфторида, что предположительно связано с возможностью первых двух матриц образовывать водородные связи с молекулами мономера.

Однако следует отметить, что электропроводность композиционных материалов на основе ПАНИ и непроводящих полимерных матриц определяется электропроводностью ПАНИ и, следовательно, зависит от его степеней окисления и протонирования [15]. С учетом того, что ПАНИ характеризуется наличием электропроводности при нахождении в форме протонированного эмеральдина, которая обычно получается непосредственно в результате синтеза, протекание кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций с участием ПАНИ приводит к переходу в непроводящее состояние как самого полимера, так и композиционного материала в целом, что может ограничивать возможность его использования в ряде областей, в частности, в электрохимическом анализе [53] и для

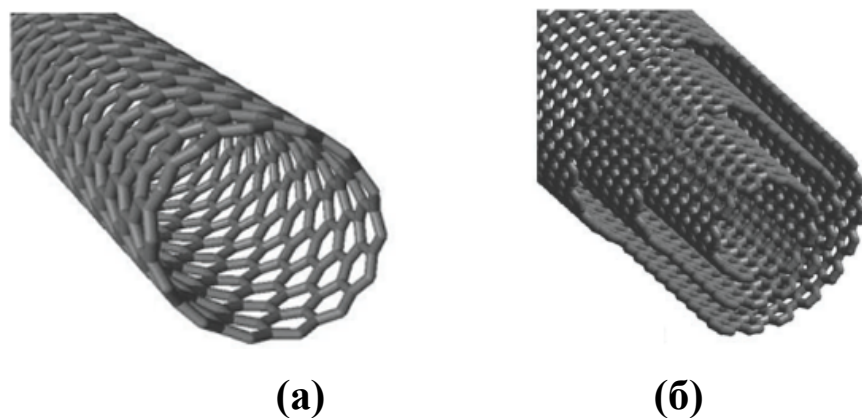
получения антистатических покрытий [54], где наличие электропроводности является определяющим фактором.

Одним из возможных путей решения данной проблемы является использование в композиционном материале проводящей матрицы, например, на основе металлов или углерода [55]. Особый интерес в качестве матриц для композитов на основе ПАНИ представляют углеродные нанотрубки, графит/графен и их производные, которые по сравнению с металлами обладают более высокими значениями механической прочности при сопоставимой электропроводности [56].

### ***2.2.1. Композиционные материалы на основе полианилина и углеродных нанотрубок***

#### ***2.2.1.1. Углеродные нанотрубки: получение, структура, свойства и применение***

Углеродные нанотрубки - представляют собой свернутые в цилиндр листы графена, состоящие из конденсированных шестичленных ароматических колец [56]. В зависимости от количества графеновых слоев, формирующих трубку, выделяют одностенные (ОНТ) и многостенные углеродные нанотрубки (МНТ) (рис. 1). Впервые похожие структуры описывали еще в 1952 году в работе советских физиков, опубликованной в Журнале Физической Химии [57]. Однако, значительный интерес к углеродным нанотрубкам появился лишь в начале 1990-х годов после работ японских ученых, где с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения была показана возможность получения многослойных [58] и однослойных [59] цилиндрических структур, сформированных из графеновых листов. В дальнейшем теоретически было показано, что индивидуальная одностенная нанотрубка может обладать проводимостью, характерной для полупроводников и металлов, в зависимости от ее хиральности и диаметра [60]. Кроме того, установлено [61], что индивидуальная многостенная трубка характеризуется высокой механической прочностью и модулем Юнга, достигающим нескольких ТПа. Таким образом, сочетание механических и электропроводящих свойств углеродных нанотрубок обуславливает их широкое применение для создания на их основе сенсоров [62], конденсаторов [63] и композиционных материалов [64].



**Рис. 1.** Схематическое изображение одностенных (а) и многостенных (б) углеродных нанотрубок [65].

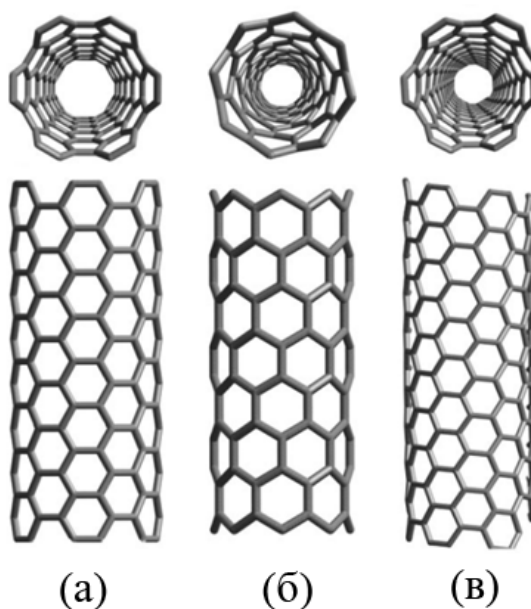
#### ***2.2.1.1.1. Получение углеродных нанотрубок***

В настоящее время существует 3 основных способа производства углеродных нанотрубок [2]: дуговой разряд, лазерная абляция и химическое парожидкостное осаждение. В основе первых двух методов лежит высокотемпературная сублимация графита в инертной атмосфере при температурах порядка  $3200^{\circ}\text{C}$  с последующей его быстрой конденсацией в холодной части камеры с высоким градиентом температуры [66]. Таким образом, данные методы принципиально отличаются только способом сублимации графита. При использовании метода дугового разряда 2 графитовых электрода с высокой разностью потенциала между ними постепенно сближаются друг с другом до возникновения пробоя, который сопровождается сублимацией материала анода при температурах порядка  $6000^{\circ}\text{C}$ . В случае применения метода лазерной абляции испарение графита происходит под воздействием сфокусированного лазерного излучения. Данные высокотемпературные методы позволяют получать как МНТ, при использовании мишени и анода из чистого графита, так и ОНТ, при добавлении небольших количеств металлического катализатора (железо, кобальт, никель), соответственно [56]. Однако, при использовании данных методов полученные нанотрубки загрязнены частицами катализатора и побочными продуктами синтеза, в частности, фуллеренами и аморфным углеродом, что требует введения дополнительных стадий очистки перед их применением. Таким образом, в настоящее время все большее распространение приобретают среднетемпературные методы получения углеродных нанотрубок, обеспечивающие больший контроль

параметров синтеза и получающегося продукта, в частности, химическое парофазное осаждение. В данном методе рост нанотрубок происходит на частицах металлического катализатора (железо, кобальт) из газовой фазы (метан, ацетилен) при температурах порядка 500-1000°C. Химическое парофазное осаждение на данный момент является основным промышленным методом получения углеродных нанотрубок благодаря простоте масштабирования процесса и меньшему количеству побочных продуктов по сравнению с высокотемпературными методами [66].

#### **2.2.1.1.2. Структура и свойства углеродных нанотрубок**

ОНТ является графеновым монослоем цилиндрической формы, состоящим из  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода, входящих в состав шестичленных ароматических циклов. Способ сворачивания графеновой плоскости определяет хиральность нанотрубки, которая в свою очередь оказывает влияние на ее электропроводность [56]. Нанотрубки называют хиральными или спиральными, если связь С-С образует с осью нанотрубки угол, отличный от 90° или 180°. Металлическим типом проводимости обладают нехиральные нанотрубки с ориентацией С-С связей типа «кресло» (рис. 2).



**Рис. 2.** Модели ОНТ с различными способами сворачивания графенового монослоя: а - «кресло», б - «зиг-заг», в - хиральный [56].

Для описания структуры МНТ существует 2 наиболее распространенных модели [66]. Согласно модели «матрешки», многостенная нанотрубка представляет собой листы графена, организованные в виде концентрических цилиндров. В модели «пергамента» единичный графеновый лист сворачивается в многослойную структуру, подобную свитку пергамента. Расстояние между слоями в МНТ близко по значению к межслоевому расстоянию в графите (3,4 Å). В зависимости от количества слоев диаметр углеродных нанотрубок может варьироваться от 0,3 - 5 нм, характерных для ОНТ, до десятков нанометров - для МНТ [56]. Длина нанотрубок может достигать сотен микрон [66]. Электропроводность индивидуальных углеродных нанотрубок составляет порядка  $10^5$  См/см [56].

Механические свойства углеродных нанотрубок зависят от их дефектности и способа получения. Для МНТ, полученных методом дугового разряда, зафиксированы значения модуля Юнга более 1 ТПа [61]. В случае МНТ, полученных каталитическим разложением ацетилена, значения модуля Юнга составляют порядка 0,05 ТПа, что может быть связано с относительно большей дефектностью МНТ, полученных в данных условиях [67].

### ***2.2.1.1.3. Применение углеродных нанотрубок***

Совокупность высокой электропроводности, механической прочности, высокого значения отношения длины к диаметру нанотрубок обуславливает широкий диапазон потенциальных областей применения углеродных нанотрубок.

Высокая удельная поверхность и пористая структура ОНТ позволяет использовать их в качестве материала для сорбции газов, например, водорода [68]. В дальнейшем при изучении сорбции кислорода было установлено, что данный процесс может влиять на электропроводность ОНТ [69], что легло в основу использования углеродных нанотрубок в качестве сенсоров на газы различной природы [70]. В частности, показана возможность создания высокочувствительных сенсоров на газообразные аммиак (предел чувствительности – 5 част./млн. [62]), оксид азота (IV) (10 част./млрд. [71]) и оксид углерода (II) (100 част./млн. [71]). Одним из подходов для увеличения чувствительности сенсора на основе углеродных нанотрубок является синтез нанокомпозита на основе нанотрубок и наночастиц металлов. Например, исходные ОНТ не имеют отклика на газообразный водород [70], однако, получение

наночастиц палладия на поверхности ОНТ позволяет получить сенсорный материал с пределом обнаружения водорода порядка 40 част./млн. [72].

Сочетание электропроводности и высокой удельной поверхности МНТ лежит в основе их использования в качестве компонентов электрохимических устройств, в частности, в электрохимических конденсаторах. В работе [63] показано, что электрод на основе МНТ, модифицированных карбоксильными, гидроксильными и карбонильными группами, обладает большей доступной удельной поверхностью, чем существующие угольные электроды, что позволяет получать системы с большей удельной емкостью. Кроме того, относительно низкая дефектность углеродных нанотрубок по сравнению с активированным углем позволяет электродам на основе нанотрубок работать при более высоких напряжениях, что позволяет достигать более высоких плотностей энергии [2].

Углеродные нанотрубки также нашли широкое применение в области литий-ионных батарей. В частности, показано, что использование анодов на основе МНТ, обладающих большей удельной поверхностью по сравнению с графитовыми, позволяет достичь более высоких значений емкости [2]. К числу недостатков такого подхода относят возможность протекания необратимых реакций на поверхности МНТ, приводящих к образованию пассивирующего слоя из карбоната и алкилкарбоната лития, что снижает емкость батареи при проведении последовательных циклов зарядки-разрядки [73]. Однако, увеличения обратимой емкости можно достичь путем введения дополнительных дефектов в структуру углеродных нанотрубок за счет механической [74] или химической обработки [75]. Данный эффект объясняется доступностью внутренней поверхности нанотрубок для сорбции лития за счет возникновения дефектов на боковых стенках и концах нанотрубок [75]. В литературе также показана возможность применения углеродных нанотрубок в качестве катодного компонента литий-ионных батарей. В частности, высокая электропроводность, механические свойства и морфология нанотрубок обуславливают их использование в качестве связующего компонента катода, обеспечивающего формирование электропроводящей сетки и взаимодействие с основным литий-содержащим компонентом [76]. Данный подход позволяет повысить проводимость и стабильность катода по сравнению с использованием сажи в качестве наполнителя [76].



Сочетание низкой плотности, высокой электропроводности, высокого соотношения длины к диаметру лежит в основе использования углеродных нанотрубок в качестве наполнителей для матриц различной природы. Одними из наиболее распространенных являются нанокпозиционные материалы на основе углеродных нанотрубок и полимерных матриц (полипропилен [77], полистирол [78], полиэтилентерефталат [79]). В подобных системах нанотрубки используются для двух основных целей. Во-первых, это улучшение механических свойств исходного полимера [78]. Например, введение 0,06 масс.% ОНТ в полистирол позволяет на 80% увеличить предел прочности системы за счет перераспределения нагрузки в образце [78]. Во-вторых, углеродные нанотрубки вводят в непроводящие полимерные матрицы для придания им электропроводности [79]. В частности, показано [79], что введение 2 масс.% МНТ в матрицу полиэтилентерефталата приводит к получению нанокпозицита с электропроводностью порядка  $10^{-5}$  См/см, что значительно выше критерия проводимости для антистатического покрытия ( $1 \cdot 10^{-8}$  См/см [79]).

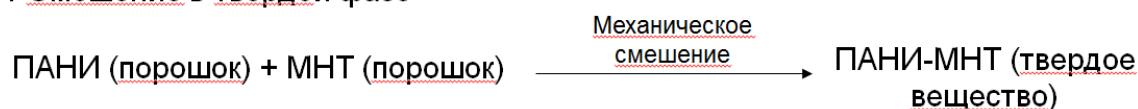
#### ***2.2.1.2. Получение, структура и свойства нанокпозиционных материалов на основе полианилина и многостенных углеродных нанотрубок***

МНТ обладают рядом существенных преимуществ по сравнению с ОНТ при их рассмотрении в качестве основы для нанокпозиционных материалов на основе ПАНИ. Структура МНТ обуславливает большую возможность модификации поверхности нанотрубки по сравнению с ОНТ. Можно подобрать экспериментальные условия [80], при которых введение дефектов во внешнюю стенку МНТ в процессе модификации не затрагивает ее внутренние стенки, что позволяет избежать существенного снижения электропроводности МНТ, как под действием окислителя в процессе полимеризации анилина, так и при предварительной модификации МНТ для улучшения их диспергируемости в реакционной среде. Кроме того, меньшая стоимость МНТ по сравнению с ОНТ [81] делает их более привлекательной матрицей для создания нанокпозиционных материалов с потенциалом для дальнейшего промышленного производства и применения. Таким образом, в данном обзоре рассматривались способы получения и свойства нанокпозиционных материалов на основе ПАНИ и МНТ.

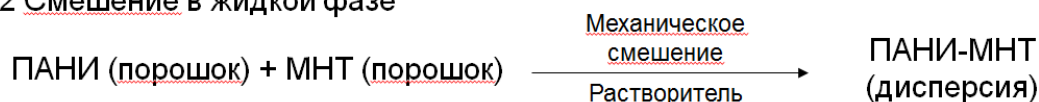
Создание нанокomпозиционных материалов на основе ПАНИ и МНТ позволяет сочетать реакционную способность и физико-химические свойства ПАНИ с механическими свойствами и электропроводностью МНТ. Существует несколько способов получения нанокomпозиционных материалов ПАНИ-МНТ (схема 5) [82]: механическое смешение предварительно полученного ПАНИ и МНТ в твердой и жидкой фазе, химическая полимеризация анилина в присутствии МНТ *in situ* и электрохимическая полимеризация анилина в присутствии МНТ.

## 1. Прямое смешение

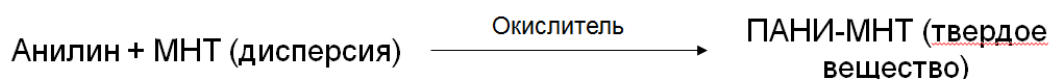
### 1.1 Смешение в твердой фазе



### 1.2 Смешение в жидкой фазе

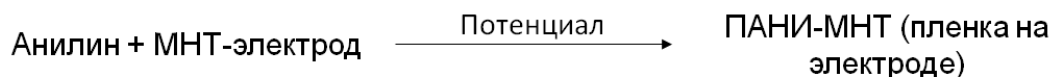


## 2. Химическая полимеризация *in situ*



## 3. Электрохимическая полимеризация

### 3.1 Электрополимеризация на поверхности МНТ-электрода



### 3.2 Электрополимеризация в присутствии дисперсии МНТ



**Схема 5.** Подходы к синтезу нанокomпозиционных материалов ПАНИ-МНТ [82].

Прямое смешение компонентов в твердой фазе является наиболее простым способом получения нанокomпозиционных материалов. Однако, данный метод в литературе применяется редко [83], т.к. при механическом смешении трудно обеспечить равномерность распределения компонентов в объеме нанокomпозита, что в случае с углеродными нанотрубками дополнительно осложняется их склонностью к образованию агрегатов [84]. Так при введении 30 масс.% МНТ [83] проводимость нанокomпозита при низкой температуре определяется исключительно проводимостью

МНТ и на 5 порядков ниже проводимости нанокompозита, полученного методом *in situ* (см. с. 27). Аналогичный эффект наблюдается и при комнатной температуре [85]. При введении 70 масс.% МНТ проводимость нанокompозита ПАНИ-МНТ, полученного методом смешения, в 3 раза ниже проводимости композита, полученного химической полимеризацией анилина в присутствии МНТ (8 См/см и 25 См/см, соответственно).

В ряде работ [86,87] также встречается модификация метода прямого смешения компонентов – смешение в жидкой фазе, например, с использованием соляной кислоты или N-метилпирролидона в качестве среды. Однако, естественным ограничением данного метода является сложность диспергирования МНТ в воде и органических растворителях, что обуславливает необходимость введения заряженных групп в структуру МНТ через их предварительную модификацию [86]. Кроме того, в случае использования N-метилпирролидона в качестве растворителя для ПАНИ требуется проведение дополнительных стадий, в частности, депротонирования ПАНИ для его растворения и репротонирования ПАНИ в составе нанокompозита для его перевода в проводящую форму [87], что также приводит к усложнению методики синтеза.

Одним из наиболее распространенных методов получения нанокompозиционных материалов на основе ПАНИ и МНТ является химическая полимеризация анилина *in situ* в присутствии МНТ. Возможность варьирования параметров реакции для получения продукта с заданными свойствами, простота синтеза и возможность его масштабирования для применения в промышленности относятся к числу основных достоинств данного метода [88]. В основе синтеза лежит окислительная полимеризация анилина в кислой среде в присутствии дисперсии МНТ [83,87,89]. Для улучшения диспергируемости МНТ также возможно проводить реакцию в смешанном растворителе, например, в системе этанол-вода [85].

В результате синтеза образуется нанокompозиционный материал, представляющий собой МНТ, равномерно покрытые слоем ПАНИ [85]. При этом отмечается, что ПАНИ на трубке обогащен хинондииминными фрагментами по сравнению с классическим эмеральдином [87], что может быть обусловлено наличием стекинг взаимодействия между данными структурами ПАНИ и МНТ [87,89]. В работе [89], в частности, предполагается наличие самоорганизации нанокompозитов ПАНИ-

МНТ за счет того, что стекинг взаимодействия могут возникать между хинондииминными фрагментами ПАНИ и поверхностью нескольких трубок одновременно.

Наличие  $\pi$ -стекинга также обуславливает облегчение переноса заряда между ПАНИ и МНТ, что обеспечивает рост проводимости нанокompозита по сравнению с исходными веществами [83]. В частности, показано что как при низких температурах [83], так и при обычных условиях [85], величина электропроводности композита на порядок превышает данное значение для отдельных компонентов. При этом отмечается [85], что проводимость нанокompозиционного материала возрастает с увеличением содержания МНТ в системе и при комнатной температуре выходит на максимальное значение 25 См/см при содержании МНТ 70 масс.%. При дальнейшем увеличении содержания МНТ в нанокompозите увеличивается сопротивление контакта между отдельными нанотрубками за счет наличия в системе недостаточного количества ПАНИ, что приводит к снижению проводимости [85]. Для дальнейшего увеличения проводимости нанокompозита в работе [83] предлагается вводить дополнительную стадию очистки МНТ, которые загрязнены полиэдрическими частицами, получающимися в качестве побочных продуктов синтеза МНТ.

Присутствие МНТ в системе оказывает влияние не только на свойства конечного продукта, но и на ход полимеризации анилина. В работе [85] показано, что в присутствии уже 1 масс.% МНТ время полимеризации анилина уменьшается в 3 раза с 60 до 20 минут за счет уменьшения индукционного периода. Увеличение содержания МНТ в реакционной среде приводит к дальнейшему уменьшению времени полимеризации (до 1,5 минут при 80 масс.% МНТ). В качестве одного из возможных объяснений данному явлению предложен механизм [85] полимеризации анилина, в котором МНТ являются медиаторами. Согласно этому механизму, молекулы анилина и персульфата могут обмениваться электронами с помощью нанотрубки, не находясь при этом в непосредственном контакте, что значительно повышает вероятность окисления мономера. При этом предполагается, что растущие цепи ПАНИ могут быть медиаторами по тому же механизму, что и МНТ, т.к. они также обладают электронной проводимостью.

Получение дисперсии МНТ является важной стадией при получении нанокompозиционного материала ПАНИ-МНТ методом химической полимеризации

*in situ*. Ковалентная модификация МНТ карбоксильными [90] или сульфогруппами [91] позволяет как обеспечить диспергируемость МНТ в воде, так и выступать матрицей для полимеризации анилина за счет взаимодействия с мономером и образующимся ПАНИ. Кроме того, после введения кислотных групп нанотрубки могут выступать в качестве допанта для ПАНИ, что позволяет вести полимеризацию в воде без добавления кислоты [91]. Однако, следует отметить, что полимеризация в отсутствие дополнительного допанта приводит к получению нанокomпозиционного материала с низкой степенью допирования и, соответственно, низкой проводимостью (порядка  $10^{-2}$  См/см).

Модификация поверхности МНТ п-фенилендиамином позволяет получить нанокomпозиционный материал ПАНИ-МНТ с ПАНИ, ковалентно связанным с нанотрубкой [92]. Данный подход приводит к получению более однородного по структуре материала с большей проводимостью по сравнению с композитом на основе МНТ, модифицированных карбоксильными группами [92]. Большая проводимость нанокomпозиционного материала с ковалентно пришитым ПАНИ объясняется допированием ПАНИ нанотрубкой и за счет этого более эффективной делокализацией заряда.

Альтернативным методом улучшения диспергирования МНТ в реакционной среде в процессе синтеза нанокomпозиционного материала ПАНИ-МНТ является использование стабилизаторов амфифильной природы, в частности, додецилбензолсульфокислоты [93,94]. Данный метод позволяет вести полимеризацию как в воде [94], так и в смешанном водно-органическом растворителе [93]. В результате получается нанокomпозиционный материал, диспергируемый в органических растворителях, например, в толуоле [93], что в значительной степени упрощает его дальнейшее применение, в частности, для создания проводящих полимерных композиций на его основе [95].

Еще одним распространенным методом получения нанокomпозиционных материалов ПАНИ-МНТ является электрохимическая полимеризация анилина [88]. В отличие от химической полимеризации данный способ мало пригоден для промышленного получения больших количеств продукта. Однако данный метод позволяет быстро и с высокой воспроизводимостью получать электроды, готовые к практическому применению, в частности, в электрохимическом анализе [96]. В

литературе описаны 2 основных способа электрохимического синтеза нанокompозитов ПАНИ-МНТ: электрополимеризация анилина на поверхности МНТ-электрода [97] и электрополимеризация анилина в присутствии дисперсии МНТ [98].

Первый способ позволяет синтезировать ПАНИ непосредственно на поверхности МНТ, что обеспечивает хороший омический контакт между ними, избежать стадии диспергирования МНТ, а также контролировать выход ПАНИ путем варьирования плотности тока [97]. Однако, в результате использования данного подхода получается гетерогенный материал за счет того, что с увеличением толщины слоя ПАНИ на поверхности МНТ-электрода внутренний слой МНТ становится недоступным для мономера и, соответственно, для протекания полимеризации [88]. Таким образом, с увеличением количества ПАНИ на поверхности электрода влияние МНТ на свойства нанокompозита нивелируется, и он проявляет свойства близкие к чистому ПАНИ.

В свою очередь электрополимеризация анилина в присутствии дисперсии МНТ позволяет получить гомогенный нанокompозиционный материал, состоящий из МНТ, покрытых слоем ПАНИ [40]. В данной методике одной из принципиальных стадий является получение стабильных дисперсий МНТ, что достигается, в частности, модификацией поверхности МНТ кислотными группами. Нанокompозит, получающийся при использовании данного подхода, обладает большей механической прочностью и стабильностью при циклировании, меньшим сопротивлением и большей удельной емкостью по сравнению с ПАНИ, полученным по аналогичной методике, но в отсутствие МНТ [40], что может лежать в основе их использования для создания электрохимических конденсаторов.

### ***2.2.1.3. Применение нанокompозиционных материалов на основе полианилина и многостенных углеродных нанотрубок***

Сочетание физико-химических свойств ПАНИ с высокой удельной поверхностью и электропроводностью МНТ обуславливает широкое практическое применение нанокompозитов на их основе. Например, способность ПАНИ в составе нанокompозитов с МНТ вступать в кислотно-основные и окислительно-восстановительные взаимодействия лежит в основе его применения в сенсорных устройствах для определения различных соединений, способных вступать в реакции

данных типов с ПАНИ. В частности, определение газообразного аммиака (предел обнаружения – 0,2 част./млн. [8]) при помощи нанокомпозита основано на реакции депротонирования ПАНИ в составе нанокомпозита, что приводит к повышению его сопротивления. В свою очередь, способность ПАНИ восстанавливаться под действием аскорбиновой кислоты, обуславливающая электрокаталитическую активность ПАНИ по отношению к ней, лежит в основе вольтамперометрического определения данного соединения в растворе (предел обнаружения – 1 мкМ [38]). На примере вольтамперометрического определения бисфенола А (предел обнаружения – 10 нМ) показано [39], что введение МНТ, характеризующихся высокой удельной поверхностью, в состав нанокомпозитов на основе ПАНИ позволяет увеличить электрохимический отклик на аналит в несколько раз.

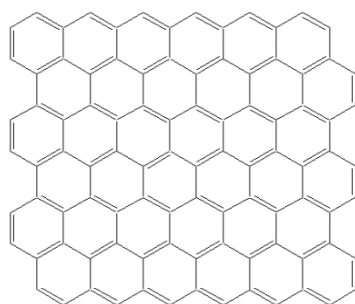
Способность ПАНИ обратимо вступать в окислительно-восстановительные взаимодействия в совокупности с высокой удельной поверхностью МНТ лежит в основе использования нанокомпозитов ПАНИ-МНТ в качестве высокоемких редокс конденсаторов. В литературе получены значения удельной редокс емкости, достигающие 800 Ф/г [99], что в несколько раз превышает удельную емкость электродов на основе исходного ПАНИ за счет большей площади поверхности композита, а также взаимодействия ПАНИ и МНТ, которые облегчают протекание редокс переходов ПАНИ [40]. В частности, показано [40], что введение всего 0,8 масс.% МНТ достаточно для формирования нановолокон, состоящих из покрытых ПАНИ нанотрубок, что приводит к повышению редокс емкости композита практически в 1,5 раза.

Высокая электропроводность нанокомпозитов ПАНИ-МНТ также позволяет получать на их основе гибкие проводящие покрытия [100] с электропроводностью, достигающей 1000 См/см [7], которые могут использоваться, например, для создания гибких дисплеев и электрохимических сенсоров.

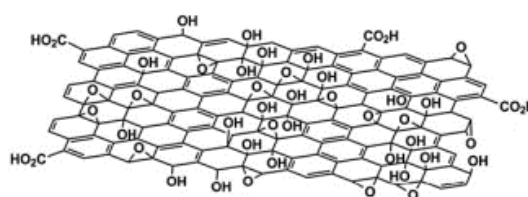
## 2.2.2. Композиционные материалы на основе полианилина, графена, графита и их производных

### 2.2.2.1. Получение, свойства и применение графена, графита и их производных

Графен – представляет собой плоскую конденсированную систему шестичленных ароматических колец, имеющую толщину в 1 атом углерода [101] (схема б). Таким образом, графен является базовым элементом других более сложных углеродных структур, таких как, графит и углеродная нанотрубка. В последнее время графен привлекает к себе значительный интерес поскольку его близкий к идеальному монослой обладает следующими характеристиками: высокой электропроводностью ( $\approx 10^3$  См/см) в сочетании с высокими модулем Юнга ( $\approx 1$  ТПа), площадью поверхности ( $\approx 2600$  м<sup>2</sup>/г) и оптической прозрачностью в видимой области ( $\approx 98\%$ ) [3,102], что позволяет его использовать для создания прозрачных электродов [103], конденсаторов [104] и сенсоров [105].



(а)



(б)

**Схема 6.** Структура графена (а) и оксида графена (б) [106]

В качестве основных методов получения графена выделяют механическое расширение графита, расширение графита в растворе, термическое расширение оксида графита, химическое парофазное осаждение, восстановление оксида графена и синтез на карбиде кремния. Исторически одним из первых и наиболее простых методов для получения графена является механическое расширение графита, например, отделение отдельных графеновых чешуек при помощи липкой ленты [107]. Хотя данный подход позволяет получить графен с низким количеством дефектов, он не пригоден для крупномасштабного производства, т.к. позволяет получать частицы размером до нескольких сотен мкм [3]. Еще одним методом получения графена,



использующим физическое разделение углеродных монослоев графита, является расширение в растворе. В данном подходе применяют интенсивную обработку дисперсии графита в органических растворителях (N-метилпирролидон, диметилформамид) ультразвуком [108]. Увеличение выхода частиц графена, состоящих из нескольких углеродных монослоев, достигается путем увеличения времени ультразвуковой обработки. Эффективным методом для получения графена с количеством углеродных монослоев, близким к 1, является термическое расширение оксида графита. Подход заключается в нагревании оксида графита в инертной атмосфере до температуры 250-1000°C, что сопровождается процессами дегидратирования и декарбоксилирования и приводит к увеличению давления между слоями графита до значений, превышающих силу взаимодействия между ними [109]. Следует отметить, что совместно с процессом расширения исходного оксида графита происходит его восстановление, что способствует частичному уменьшению степени дефектности полученного продукта и увеличению его электропроводности. Альтернативным вариантом метода термического расширения, который используется для получения графена с низким количеством дефектов, является расширение интеркалированного графита (графита, содержащего между слоями низкомолекулярные соединения). Например, в качестве прекурсора можно использовать графит, насыщенный уксусным ангидридом, который разлагается с образованием углекислого газа и воды [110]. Отмечено [109], что путем варьирования параметров процесса, в частности, температуры и давления, можно контролировать площадь поверхности полученного продукта и количество в нем углеродных монослоев. В методе химического парофазного осаждения газообразного углеводорода рост графеновых слоев происходит при температуре порядка 500-1000°C на поверхности металлической фольги (медь, никель) [111]. Данный метод позволяет получить графеновые листы большой площади, но при этом является трудоемким и дорогостоящим за счет необходимости удаления металлической подложки и высоких затрат энергии. Кроме того, отмечают также сложность контроля количества графеновых монослоев, полученных на подложке [112]. К числу высокотемпературных методов получения графена также относится синтез на карбиде кремния. Данный подход заключается в нагревании пластины из карбида кремния до температуры выше 1300°C с последующим испарением кремния [113].

Основным достоинством данного метода является возможность получения графена с низким числом дефектов непосредственно на поверхности пластин SiC, что позволяет применять его практически сразу после синтеза. К числу недостатков относится сложность контролирования числа углеродных монослоев в полученном продукте, а также высокая стоимость исходных пластин карбида кремния. Относительно простым и легко масштабируемым методом получения графена является восстановление оксида графена под действием гидразина или боргидрида натрия при температуре 80-100°C [114]. Однако графен, полученный подобным способом, характеризуется наличием большого количества дефектов, в частности, кислородсодержащих групп на поверхности, для уменьшения которого предложено повышение температуры реакции восстановления до 180°C [115]. Ввиду высокой токсичности гидразина большое внимание уделяется использованию более экологичных восстановителей, например, аскорбиновой кислоты [116].

При меньших степенях разделения углеродных монослоев описанными выше методами получают расширенный графит.

Уникальное сочетание высокой электропроводности, развитой поверхности и оптической прозрачности в видимой области лежит в основе практического применения графена и материалов на его основе. В частности, зависимость сопротивления графена от степени заполнения поверхности адсорбатом, способным выступать по отношению к графену донором или акцептором электронов, используется для создания высокочувствительных газосенсоров для определения единичных молекул, например, аммиака, оксида азота (IV) и монооксида углерода [105]. Показана также возможность использования восстановленного оксида графена для количественного определения ядовитых и взрывчатых веществ на примере циановодорода и динитротолуола (предел обнаружения – 70 част./млрд. и 0,1 част./млрд., соответственно) [117]. Дисперсии материалов на основе графена широко используются для создания прозрачных проводящих пленок, характеризующихся высокой прозрачностью в видимой области (до 95 %) и высокой электропроводностью (до 500 См/см) при помощи простых методов, например, спин коатинг или дип коатинг [103]. Высокая удельная площадь поверхности графена лежит в основе его применения в качестве конденсаторов на основе двойного электрического слоя, для которых получены удельные значения емкости до 190 Ф/г

[104]. Кроме того, графен и оксид графена используются в качестве наполнителей при создании композиционных материалов на основе полимерных матриц (полистирол, полиметилметакрилат, поливиниловый спирт [3]) для улучшения их механических характеристик (увеличение предела прочности и модуля Юнга до 80%) при низком содержании наполнителя (до 1 масс.%).

Одним из важнейших производных графена является его оксид. Он может использоваться в качестве прекурсора как для получения графена путем реакции восстановления, так и для дальнейшей функционализации графенового листа с целью расширения возможностей его практического применения. Оксид графена представляет собой графеновый слой, модифицированный кислородсодержащими группами (эпокси, гидроксильными и карбоксильными) [106], с массовой долей кислорода в образце, достигающей 40 масс.% [118] (схема 6). В отличие от графена оксид графена характеризуется низкой электропроводностью (порядка  $10^{-3}$  См/см [119]), что обусловлено нарушением сопряжения двойных связей в графеновых монослоях за счет наличия в их структуре кислородсодержащих групп [120]. Электропроводность оксида графена можно повысить путем удаления данных полярных групп с его поверхности (до  $10^3$  См/см), например, за счет восстановления гидразином (получение восстановленного оксида графена) [121].

Основным методом получения оксида графена является окисление графита, например, хлоратом калия в азотной кислоте или перманганатом калия в серной кислоте [3]. Окисленные графеновые листы, содержащие полярные группы, хорошо диспергируются в воде за счет своей гидрофильности и могут быть отделены друг от друга при помощи ультразвуковой обработки. При меньших степенях разделения углеродных монослоев аналогичным способом получают оксид графита.

Возможность химической функционализации кислородсодержащих групп на поверхности оксида графена лежит в основе его широкого применения. Например, реакция карбоксильных групп или эпоксидных групп оксида графена с алифатическими аминами с образованием амидной связи или раскрытием эпоксидного кольца, соответственно, способствует увеличению диспергируемости модифицированного оксида графена в органических растворителях [106]. В дальнейшем полученные дисперсии после восстановления оксида графена могут быть использованы для получения проводящих покрытий. Также показано [122], что

взаимодействие эпокси группы оксида графена с полилизинном позволяет получить биосовместимую основу для создания сенсорных материалов, в частности, на основе пероксидазы хрена для определения пероксида водорода. Кроме того, описана [123] функционализация оксида графена полиэтиленгликолем, модифицированным аминогруппой, что было использовано для потенциальной доставки водонерастворимых лекарственных соединений, способных образовывать комплекс с оксидом графена, в частности, за счет стэкинг взаимодействий.

#### ***2.2.2.2. Получение и структура нанокомпозитов на основе полианилина, графена, графита и их производных***

К настоящему времени существует целый ряд способов получения нанокомпозитов на основе ПАНИ, графена и оксида графена, которые позволяют сочетать физико-химические свойства ПАНИ со свойствами данных матриц: химическая окислительная полимеризация анилина в присутствии графена и оксида графена [124,125], электрополимеризация анилина в присутствии графена и оксида графена [126,127], межфазная полимеризация анилина [128], смешение в растворе предварительно полученного ПАНИ с углеродной матрицей [129–131].

Смешение в растворе предварительно полученного ПАНИ и графена или его производных является наиболее простым способом получения нанокомпозитов ПАНИ-графен [129–131]. В таком случае предварительно полученный ПАНИ и графеновые материалы перемешивают или обрабатывают ультразвуком, однако образующиеся композиты нестабильны и склонны к фазовому разделению. Для решения указанной проблемы [129,131] поверхность графеновых материалов активируют с образованием хлорангидридных групп, которые взаимодействуют с аминогруппой ПАНИ. Таким образом, ПАНИ ковалентно пришивается к поверхности матрицы за счет амидной связи, что увеличивает степень взаимодействия компонентов, снижает сопротивление композита и приводит к улучшению его электрохимических свойств (например, удельной редокс емкости с 200 до 600 Ф/г [129]).

На данный момент химическая окислительная полимеризация анилина в присутствии графена и оксида графена *in situ* является наиболее распространенным способом получения нанокомпозитов ПАНИ-графен и ПАНИ-оксид графена за счет

ее простоты и возможности масштабирования [103,132–135]. В процессе синтеза модификация поверхности графена полианилином может происходить как за счет нековалентных ( $\pi$ -стэкинг), так и ковалентных взаимодействий, что обусловлено возможностью химической модификации групп на поверхности матрицы.

В зависимости от условий получения нанокompозиты на основе ПАНИ и графена и оксида графена можно получать в виде различных наноструктур, например, наносфер [125], нановолокон [6,134] или нанотрубок [134]. В работе [134] подробно изучено влияние условий полимеризации анилина (рН, концентрация анилина, температура реакционной смеси) в присутствии оксида графена на морфологию образующихся нанокompозитов. В частности, показано, что при высокой концентрации анилина (0,1 М), кислом рН (0,05 М HCl) и температуре 0°C образуются нанотрубки, диаметр которых можно контролировать путем изменения концентрации мономера (снижение концентрации в 2 раза приводит к уменьшению диаметра нанотрубок в несколько раз). Снижение рН раствора и повышение температуры реакционной среды приводят к изменению морфологии образующихся нанокompозитов с нанотрубок на наносферы и упорядоченные нановолокна, соответственно.

Механизм влияния описанных выше параметров на морфологию образующихся нанокompозитов можно представить следующим образом. При высоком рН полимеризационной среды окисление анилина приводит к образованию цепей ПАНИ, содержащих феназиновые фрагменты, которые могут выступать в качестве оси нанотрубки, а изменение конформации цепи при протонировании эмеральдинового звена обеспечивает движущую силу для образования нанотрубки за счет процесса самоскручивания. Снижение рН реакционной среды способствует образованию на первой стадии реакции линейных цепей ПАНИ, которые служат матрицей для образования палочкообразных структур на поверхности оксида графена. При низкой температуре такие структуры в процессе реакции агрегируют с образованием наносфер. При повышении температуры агрегация таких палочкообразных структур не происходит, в результате чего образуются упакованные слои нановолокон.

Влияние соотношения углеродной матрицы и мономера в реакционной смеси на свойства композитов ПАНИ-графен и ПАНИ-оксид графена рассмотрено в работе [133]. Показано, что увеличение содержания мономера с 20 масс.% до 90 масс.% в

исходной реакционной смеси и, соответственно, увеличение содержания ПАНИ в полученном продукте, не приводит к значительным изменениям в морфологии композитов (равномерное распределение нановолокон ПАНИ по поверхности и между слоями графена и оксида графена) и в их структуре (во всех случаях образуется ПАНИ в форме эмеральдина), однако вызывает снижение их степени кристалличности и увеличение расстояний между слоями графена и оксида графена за счет интеркалирования ПАНИ между углеродными слоями. В работе отмечают, что проводимость полученных нанокомпозитов (до 250 См/см) превышает электропроводность исходного ПАНИ и оксида графена и приближается к проводимости исходного графена. Увеличение проводимости нанокомпозита ПАНИ-оксид графена на 2 порядка по сравнению с соответствующими значениями для исходных компонентов объясняют стэкинг-взаимодействием с ПАНИ с матрицей. При этом показано, что проводимость нанокомпозита ПАНИ-графен практически не зависит от содержания ПАНИ, в то время как увеличение содержания ПАНИ в составе наноматериала с оксидом графена приводит к увеличению его электропроводности, что обусловлено уменьшением вклада низкопроводящей матрицы.

Межфазная полимеризация анилина в присутствии графена или оксида графена отличается от обычной химической полимеризации анилина *in situ* тем, что мономер и окислитель растворяют в различных растворителях – в органическом растворителе и водном растворе кислоты, соответственно [128,136,137]. Графен и его производные можно диспергировать как в органическом растворителе, так и в водном растворе кислоты. Основное преимущество межфазной полимеризации анилина в присутствии графена и его производных заключается в том, что в результате нанокомпозит ПАНИ-графен образуется на границе раздела фаз в виде композитной пленки, которую можно легко выделить, в отличие от нерастворимого композитного порошка ПАНИ-графен, который образуется при обычной химической полимеризации анилина в присутствии графена и его производных.

Отдельно следует выделить ряд работ, посвященных окислительной полимеризации анилина, химически пришитого на поверхность оксида графена [132,135]. В этом случае процесс получения нанокомпозитов ПАНИ-восстановленный оксид графена состоит из нескольких стадий. Например [132], на основе оксида

графена сначала получают хлорангидрид путем его обработки тионил хлоридом, который затем реагирует с 4-аминофенолом с защищенной аминогруппой. В дальнейшем, после снятия защиты пришитый к поверхности оксида графена анилин полимеризуют в присутствии персульфата аммония. Однако к числу недостатков данного подхода, помимо его трудоемкости, также относят низкую электропроводность полученных нанокомпозитов по сравнению с соответствующими значениями для наноматериалов, синтезированных путем полимеризации анилина в растворе. Это связано со снижением электропроводности матрицы в процессе пришивки мономера, что обусловлено нарушением ее структуры.

К числу наиболее распространенных методов получения нанокомпозитов на основе ПАНИ и графена путем электрополимеризации относят потенциостатический [103] и потенциодинамический способы [127]. Преимущества электрополимеризации по сравнению с химическим синтезом заключаются в значительном снижении времени полимеризации и в отсутствии необходимости в окислителе, а основные недостатки сводятся к получению ПАНИ только в виде тонких пленок и с нерегулярной структурой.

Среди множества работ, посвященных электрополимеризации анилина, следует выделить получение гибких проводящих композитных пленок ПАНИ-графен, которые можно использовать в качестве электродов с высокой редокс емкостью (до 250 Ф/г) [138]. Для получения таких композитных пленок электрополимеризацию анилина проводили в присутствии листа графеновой бумаги, используемого в качестве рабочего электрода. Помимо перспективных электрохимических свойств таких композитных пленок они характеризуются высокой механической стабильностью, обеспечиваемой углеродной матрицей.

В литературе также присутствуют работы [79,139–142], посвященные получению нанокомпозитов на основе ПАНИ и наночастиц расширенного графита и оксида графита, которые состоят из нескольких десятков графеновых слоев [143].

К настоящему времени описаны 2 основных способа получения композитов на основе ПАНИ и графита. Первый способ включает смешение предварительно полученных дисперсий исходных компонентов – оксида графита и ПАНИ при обработке ультразвуком и перемешивании с последующим выделением образующегося продукта [139] или обработку предварительно полученных графита и

ПАНИ в шаровой мельнице [140]. Второй способ заключается в полимеризации анилина под действием персульфата аммония в присутствии графита [141,142,144]. Условия проведения описанной выше реакции полимеризации в указанных работах различаются и ниже приведен краткий анализ влияния условий проведения реакции на структуру и свойства образующегося ПАНИ.

В работе [141] полимеризацию анилина в присутствии графита проводили при различных соотношениях анилина и графита (от 0 до 100% графита) в присутствии метансульфоновой кислоты в качестве допанта и для композита, содержащего 80% графита, в присутствии различных кислот-допантов. Показано, что повышение содержания графита в композите с ПАНИ приводит к значительному возрастанию взаимодействия ПАНИ с графитом, но не влияет на эмеральдиновую структуру полимера. Кроме того, увеличение содержания ПАНИ в составе композита с графитом приводит к значительному возрастанию его проводимости. Природа допанта также влияет на электропроводность продукта полимеризации. Наибольшее значение (300 См/см) наблюдается для композита, допированного соляной кислотой.

В работе [142] также исследовали влияние соотношения ПАНИ:графит на электропроводность нанокомпозитов и показали, что увеличение содержания углеродной матрицы до 0,025 масс.% приводит к значительному возрастанию электропроводности композита (до 25 См/см) с последующим выходом на плато. Увеличение электропроводности композита по сравнению с исходным ПАНИ авторы объяснили стэкинг взаимодействием между ПАНИ и матрицей и формированием проводящей сетки из наночастиц графита. Также в работе также установлено, что введение графита в состав композиционного материала с ПАНИ увеличивает его термостабильность до 250°C.

Работа [144] посвящена в основном определению порога перколяции композиционного материала на основе ПАНИ и графита и объяснению его низкого значения. В работе предлагается объяснять низкую величину порога перколяции (менее 1 масс.%) и высокую проводимость композита (порядка 500 См/см) высоким отношением ширины к толщине наночастиц графита, что позволяет им сформировать перколяционную сетку при малой массовой доле в композите.



### ***2.2.2.3. Свойства и применение нанокомпозитов на основе полианилина и производных графита***

Сочетание физико-химических свойств ПАНИ с электропроводностью и высокой удельной поверхностью графена и его производных приводит к улучшению электропроводности, электрокаталитической активности, электрохимической стабильности и удельной емкости нанокомпозитов на их основе по сравнению с аналогичными свойствами исходных компонентов.

Повышенную по сравнению с ПАНИ электропроводность (до 250 См/см) наблюдали для композитов на основе ПАНИ, ковалентно пришитого к поверхности восстановленного оксида графена [132], ПАНИ и графена, модифицированного сульфогруппами [145], а также ПАНИ и оксида графена [133]. Улучшение электропроводности таких композитов связывают со стэкинг взаимодействием между ПАНИ и матрицей, а также с тем, что проводящая матрица графена облегчает перенос электрона между цепями ПАНИ.

Повышенная электрокаталитическая активность и улучшенная электрохимическая стабильность были показана для нанокомпозита на основе сульфированного ПАНИ и графена на примере взаимодействия с аскорбиновой кислотой [146]. Описанные свойства объясняют взаимодействием между цепями сульфированного ПАНИ и матрицей, что приводит к облегчению переноса электрона, а также образованием пространственной 3D-сетки, что снижает скорость перехода сульфированного ПАНИ в раствор. Увеличение электрокаталитической активности нанокомпозита на основе ПАНИ и графена по сравнению с ПАНИ, полученным в отсутствие матрицы, также было показано для взаимодействия с п-аминофенолом [9]. Данный эффект лег в основу создания высокочувствительного вольтамперометрического сенсора для количественного определения данного соединения с пределом обнаружения  $7 \cdot 10^{-8}$  моль/л.

Введение в состав нанокомпозитов на основе ПАНИ матриц на основе графена, характеризующихся высокой удельной поверхностью, приводит к повышению удельной емкости полученных материалов на порядок величины (до 1700 Ф/г [6]) по сравнению с ПАНИ. Увеличение площади поверхности нанокомпозита за счет введения графеновой матрицы может также лежать в основе создания сенсоров различного типа, что было, в частности, показано на примере определения

газообразного аммиака [147]. Большая площадь поверхности нанокompозита и, соответственно, большее количество ПАНИ в его составе, доступное для депротонирования под действием аммиака, приводит к увеличению отклика на аммиак в 3 раза по сравнению с ПАНИ, полученным в отсутствие матрицы.

Термическая стабильность нанокompозитов на основе ПАНИ и графена также повышается по сравнению с ПАНИ [130]. В частности, по данным термогравиметрического анализа композит на основе ПАНИ и восстановленного оксида графена начинает разрушаться на воздухе при 250°C в отличие от ПАНИ, начальная температура разложения которого составляет примерно 150°C [132]. Возрастание термостабильности таких нанокompозитов связывают со взаимодействиями ( $\pi$ -стэкингом, электростатическими взаимодействиями и водородными связями) между цепями ПАНИ и матрицей графена.

Кроме того, показано что электрохромные свойства нанокompозитов на основе ПАНИ и графена также улучшаются [148]. Время переключения электрохромного устройства, собранного на основе мультислоев из пленок ПАНИ и оксида графена, модифицированного сульфогруппами, оказалось значительно ниже (6 с) по сравнению с временем переключением пленки ПАНИ, полученной методом спин-коатинга (15 с). Уменьшение времени отклика электрохромного устройства на основе ПАНИ и оксида графена, модифицированного сульфогруппами, объясняется наличием у такого оксида графена не только высокой электронной, но и ионной проводимости, что обуславливает улучшенную подвижность электронов и ионов в пленках при протекании окислительно-восстановительных процессов.

Таким образом, описанная совокупность свойств обуславливает возможность применения нанокompозитов на основе ПАНИ, графена и его производных для создания высокочастотных электрохимических конденсаторов, электрохромных устройств и сенсоров различного типа.

### ***2.3. Применение ПАНИ и композиционных материалов на его основе в сенсорах различного типа***

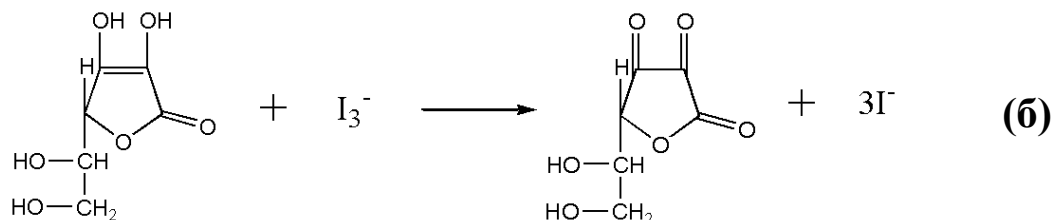
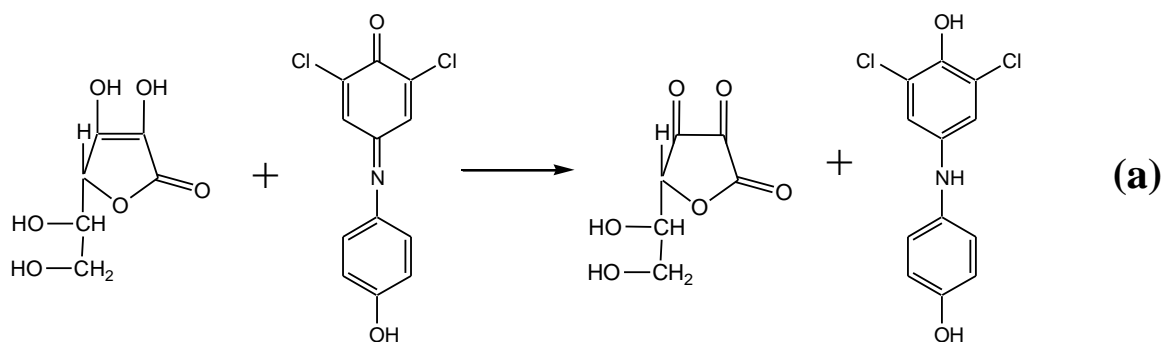
Способность ПАНИ вступать в кислотнo-основные и окислительно-восстановительные взаимодействия, сопровождающиеся изменением его спектра

поглощения и электрохимических свойств, лежит в основе его применения в сенсорных устройствах различного типа.

Кислотно-основные реакции с участием соли эмеральдина используют как для определения рН среды [149], так и для детектирования кислот и оснований различной природы в газовой фазе (аммиак [150] и хлороводород [151]), способных протонировать-депротонировать ПАНИ, что приводит к изменению его электрохимических характеристик и спектра поглощения. В частности, на основе ПАНИ разработан [149] потенциометрический сенсор для определения рН среды в широком диапазоне значений (2-12,5). При этом в отличие от классического стеклянного электрода, применяющегося для этой цели, сенсор на основе ПАНИ обладает лучшими временем отклика и механическими характеристиками.

Способность ПАНИ вступать в окислительно-восстановительные реакции также может лежать в основе детектирования соответствующих процессов как в газовой фазе, так и в растворе. В частности, высокочувствительное обнаружение (предел чувствительности – 0,6 част./млрд.) оксида азота (IV) [152] основано на его восстановлении при взаимодействии с солью эмеральдина, что сопровождается увеличением сопротивления системы, связанным с переходом ПАНИ в менее проводящую переоксиленную форму.

Окислительные свойства соли эмеральдина используются, в частности, для определения сульфит-иона [153] и аскорбиновой кислоты [26,53,154–158] в растворе. Количественное определение аскорбиновой кислоты является особенно важной аналитической задачей ввиду ее широкого использования в косметической и пищевой промышленности в качестве консерванта и участия в функционировании биологических систем, например, в регулировании уровня холестерина в крови [159]. Наиболее простыми и распространенными способами определения аскорбиновой кислоты являются методы, основанные на окислительно-восстановительном титровании, в частности, метод Тильманса (схема 7, а) и иодометрия (схема 7, б) [26]. Титрование по Тильмансу, основанное на окислении аскорбиновой кислоты 2,6-дихлорфенолиндофенолом, является рекомендованным методом Ассоциации Официальной Аналитической Химии (АОАС).

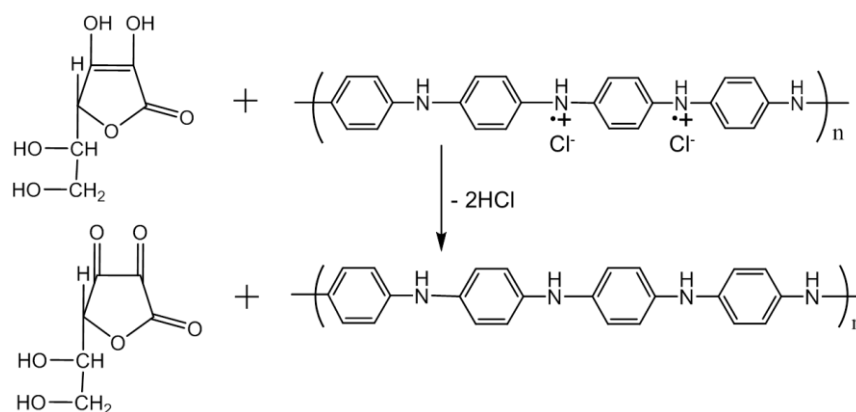


**Схема 7.** Схема определения аскорбиновой кислоты по методу Тильманса (а) и иодометрией (б).

К числу достоинств данных методов относят простоту и высокую воспроизводимость результатов. Общим недостатком является низкий предел обнаружения (порядка  $10^{-4}$  М [160,161]).

Большая чувствительность (порядка  $10^{-6}$  моль/л [162]) достигается при спектрофотометрическом определении аскорбиновой кислоты, основанном на том, что аскорбиновая кислота ( $\epsilon_{265 \text{ нм}} = 16500 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ , рН 7 [163]) и дегидроаскорбиновая кислота ( $\epsilon_{220 \text{ нм}} = 720 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ , рН 7 [159]), являющаяся ее окисленным производным, характеризуются наличием поглощения в УФ-области. Однако, использование данного метода осложняется наличием в реальных пробах маскирующих аскорбиновую кислоту соединений, также поглощающих в УФ-области, что требует дополнительной пробоподготовки [159].

Применение ПАНИ и композиционных материалов на его основе для определения аскорбиновой кислоты в растворе основано на реакции восстановления соли эмеральдина до лейкоэмеральдина (схема 8), сопровождающейся изменением спектра поглощения полимера и его электрохимических свойств [155,157].



**Схема 8.** Восстановление протонированной формы эмеральдина под действием аскорбиновой кислоты.

В частности, в работе [157] показана возможность использования данной реакции для создания спектрофотометрического сенсора на основе ПАНИ с пределом обнаружения  $5 \cdot 10^{-6}$  М. В данном случае в качестве градуировки авторы использовали зависимость интенсивности полосы поглощения полимера при 650 нм от концентрации добавленного аналита. При этом в работе отмечена возможность селективного определения аскорбиновой кислоты в присутствии  $\beta$ -каротина, рибофлавина, глюкозы и сахарозы, которые обычно содержатся в реальных пробах совместно с аскорбиновой кислотой.

В настоящее время также описано значительное количество сенсоров на основе ПАНИ для определения аскорбиновой кислоты при помощи электрохимических методов анализа, в основном амперометрии [26,53,154,155]. Предложенные системы позволяют достигать низких значений предела обнаружения (до  $4 \cdot 10^{-7}$  М [26]) при быстром времени отклика (до 5 с [154]). При этом в литературе крайне мало внимания уделяется потенциометрическим сенсорам на аскорбиновую кислоту на основе проводящих полимеров. Данное направление является одним из перспективных, т.к. позволяет создавать системы с меньшей стоимостью и большим потенциалом к миниатюризации при сопоставимых аналитических характеристиках по сравнению с амперометрическими сенсорами, что было показано в ряде работ по созданию электродов для определения аскорбиновой кислоты на основе полипиррола [164,165].

Таким образом, проведенный обзор литературы показал, что полианилин как представитель класса электропроводящих полимеров характеризуется простотой получения и широкими возможностями модификации его структуры и электропроводности путем варьирования условий синтеза, в частности, рН реакционной среды, природы окислителя и допанта.

Получение композиционных материалов на основе ПАНИ и матриц различной природы позволяет решить проблему переработки ПАНИ, обусловленную его неплавкостью и нерастворимостью в большинстве растворителей. Использование в качестве основы для создания композиционных материалов с ПАНИ электропроводящих углеродных матриц позволит нивелировать зависимость электропроводности композитов от степени окисления и протонирования ПАНИ. Многостенные углеродные нанотрубки и производные графита являются одними из наиболее привлекательных углеродных матриц для создания нанокомпозитов на основе ПАНИ ввиду их высокой электропроводности, механической прочности и развитой поверхности. Сочетание свойств матрицы с физико-химическими свойствами ПАНИ может приводить к улучшению характеристик нанокомпозитов по сравнению со свойствами исходных компонентов за счет синергетического эффекта. Несмотря на значительное количество опубликованных работ в литературе отсутствует систематическое исследование 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 в данной работе изучено влияния природы и структуры поверхности углеродных матриц на структуру и физико-химические свойства наноматериалов на основе ПАНИ.

Возможность ПАНИ вступать в кислотно-основные и окислительно-восстановительные реакции, протекающие с изменением его электронного спектра и электрохимических свойств, лежат в основе его применения в сенсорных системах различного типа. Одним из перспективных направлений является создание сенсоров для определения аскорбиновой кислоты в растворе ввиду того, что классические методы ее определения, основанные на окислительно-восстановительном титровании, обладают низкой чувствительностью. В литературе описано значительное количество сенсорных материалов на основе ПАНИ, применяющихся для

спектрофотометрического и амперометрического определения аскорбиновой кислоты. При этом в рамках проведения данного обзора литературы не удалось найти упоминания создания потенциометрических сенсоров на основе ПАНИ. Данный метод является особенно привлекательным, т.к. позволяет создавать системы с меньшей стоимостью и большим потенциалом к миниатюризации при сопоставимых аналитических характеристиках по сравнению с амперометрическими сенсорами. Таким образом, в настоящей работе рассмотрена возможность создания потенциометрического сенсора на основе ПАНИ и планарных электродов для определения аскорбиновой кислоты в растворе, изучено влияние условий синтеза ПАНИ на структуру конечного продукта и аналитические характеристики материала.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1. Объекты исследования

- **Мономер**

Анилин (АНИ, Sigma-Aldrich, США) перед использованием перегоняли в вакууме в инертной атмосфере. Анилин гидрохлорид (АНИ·HCl, MP Biomedicals, США) использовали без дополнительной очистки.

- **Окислитель**

Персульфат аммония (АПС, Sigma-Aldrich, США) использовали без дополнительной очистки.

- **Углеродные матрицы**

Многостенные углеродные нанотрубки (МНТ, Nanocyl NC-7000, Бельгия, диаметр 8 – 20 нм, длина до 2 мкм), полученные методом химического парофазного осаждения, в ряде экспериментов использовали без дополнительной очистки. В части работы, описывающей влияние структуры поверхности МНТ на свойства композиционных материалов на основе полианилина, исходные МНТ предварительно очищали от фрагментов аморфного углерода и остатков металлического катализатора (см. п. 3.2.1.).

Производные графита, содержащие различное количество 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, Graphene Supermarket, США) использовали без дополнительной очистки.

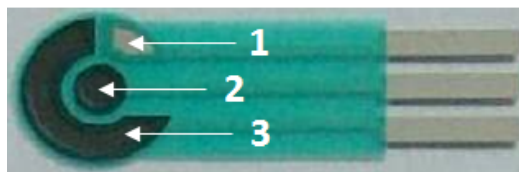
Планарный электрод на основе графита (Русенс, Россия)<sup>1</sup> представляет собой систему, объединяющую рабочий электрод (3 мм<sup>2</sup>, графитовая паста C10903P14, Gwent, Великобритания), хлорсеребряный электрод сравнения (1 мм<sup>2</sup>) и вспомогательный электрод (35 мм<sup>2</sup>, графитовая паста C2030519D4, Gwent,

---

<sup>1</sup> Планарные электроды на основе графита (Русенс, Россия) были любезно предоставлены в.н.с., д.х.н., проф. Карякиным А.А., лаборатория электрохимических методов, кафедра аналитической химии, Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова.



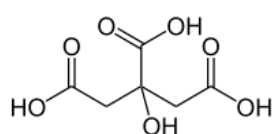
Великобритания) на подложке из полиэтилентерефталата (34x12x0,2 мм). Изображение планарного электрода представлено на рис. 3:



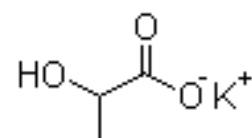
**Рис. 3.** Изображение планарного электрода (1 – хлорсеребряный электрод сравнения, 2 – графитовый рабочий электрод, 3 – графитовый вспомогательный электрод).

• **Вспомогательные реактивы**

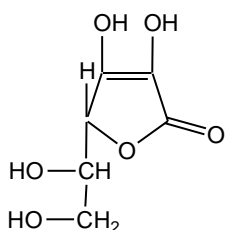
N-фенил-п-фенилендиамин (Sigma Aldrich) перед использованием перекристаллизовывали из этанола. Аскорбиновую кислоту ( $\gamma$ -лактон (2Z)-4R,5S-2,3,4,5,6-пентагидроксигекс-2-еновой кислоты, ОЗОН, Россия), аскорбат натрия ((2R)-2-[(1S)-1,2-дигидроксиэтил]-4-гидрокси-5-оксо-2H-фуран-3-олят натрия, Sigma Aldrich, США), хлорид гексааминорутения (II) ( $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ , Sigma Aldrich, США), аммиак (25 масс.% водный раствор, Merck, Германия), моногидрат лимонной кислоты (моногидрат 3-гидрокси-3-карбокспентандиовой кислоты, Fluka, Швейцария), лактат калия (калиевая соль 2-гидроксипропановой кислоты, 50 масс.% водный раствор, MP biomedical, США), дигидрофосфат калия (MP Biomedicals, США), хлорид натрия (ХИММЕД, Россия) использовали без дополнительной очистки (схема 9).



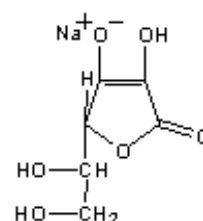
(а)



(б)



(в)



(г)

**Схема 9.** Структурные формулы лимонной кислоты (а), лактата калия (б), аскорбиновой кислоты (в) и аскорбата натрия (г).

- ***Растворители***

В качестве растворителей использовали бидистиллированную воду, дополнительно пропущенную через систему “Milli-Q” (фирма “Millipore”, США) с колонкой для глубокой очистки от органических примесей, N-метилпирролидон (ХИММЕД, Россия), ацетон (J.T. Baker, США). Растворы соляной кислоты и гидроксида натрия готовили из стандартных фиксаналов.

- ***Буферные растворы***

Для проведения потенциометрического определения аскорбиновой кислоты использовали фосфатный и цитратный буферные растворы (рН 7, 0,05 М).

Для приготовления фосфатного буферного раствора (0,25 М, рН 7) в мерную колбу объемом 100 мл добавляли 29,1 мл 0,1 М раствора NaOH, 50 мл 0,1 М раствора  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и затем доводили до метки бидистиллированной водой [166].

Для приготовления цитратного буферного раствора (0,1 М, рН 7) к раствору лимонной кислоты (0,1 М) по каплям добавляли концентрированный раствор NaOH (4 М) до достижения рН 7.

### ***3.2. Приготовление образцов и исследование их физико-химических свойств***

#### ***3.2.1. Обработка исходных МНТ соляной кислотой и получение $\text{МНТ}_{\text{HCl}}$***

Исходные МНТ обрабатывали соляной кислотой с целью удаления фрагментов аморфного углерода и остатков металлического катализатора по следующей методике: 100 мг исходных МНТ перемешивали в 200 мл концентрированной HCl в течение 48 ч при температуре 20°C. МНТ, выдержанные в HCl ( $\text{МНТ}_{\text{HCl}}$ ), выделяли фильтрованием на нейлоновых фильтрах с диаметром пор 0,2 мкм, промывали водой до нейтрального рН и сушили на воздухе.

#### ***3.2.2 Полимеризация анилина в присутствии МНТ или $\text{МНТ}_{\text{HCl}}$***

Для проведения полимеризации анилина в присутствии МНТ или  $\text{МНТ}_{\text{HCl}}$  10 мг исходных МНТ или  $\text{МНТ}_{\text{HCl}}$  обрабатывали на ультразвуковом зонде («МЭЛФИЗ-ультразвук», Россия) в 90 мл бидистиллированной воды в течение 10 мин на ледяной

бане. Затем в дисперсию МНТ добавляли 10 мл концентрированной HCl, 100 мг АНИ·HCl и 2 мл 0,39 М раствора АПС в 1 М растворе HCl ( $n(\text{АНИ}):n(\text{АПС}) = 1:1$ ). Смеси перемешивали и выдерживали при комнатной температуре в течение 16 часов. Продукты реакции выделяли фильтрованием на нейлоновых фильтрах с диаметром пор 0,2 мкм, промывали 1 М соляной кислотой и сушили на воздухе.

В ряде экспериментов также варьировали соотношение мономер:матрица и мономер:окислитель в реакционной смеси, для чего изменяли исходную навеску нанотрубок и концентрацию раствора окислителя, соответственно:

$$\bullet m(\text{АНИ}):m(\text{МНТ}_{\text{HCl}}) = 30:1 - 3,3 \text{ мг МНТ}_{\text{HCl}}, m(\text{АНИ}):m(\text{МНТ}_{\text{HCl}}) = 2:1 - 50 \text{ мг МНТ}_{\text{HCl}}, m(\text{АНИ}):m(\text{МНТ}) = 1:5 - 500 \text{ мг МНТ};$$

$$\bullet n(\text{АНИ}):n(\text{АПС}) = 1:2 - 0,78 \text{ М раствор АПС.}$$

### ***3.2.3 Полимеризация анилина в присутствии производных графита АО1 и АО3***

Для проведения полимеризации анилина в присутствии производных графита (АО1 и АО3) 10 мл водной дисперсии, содержащей 0,093 г анилина (0,1 М) и 0,2 г АО1/АО3, обрабатывали на ультразвуковом зонде на протяжении 30 мин. К полученной дисперсии добавляли 1 мл 1 М раствора АПС в 1 М HCl ( $c(\text{АНИ})=c(\text{АПС})=c(\text{HCl})=0,091 \text{ М}$ ), затем обрабатывали ее на ультразвуковом зонде на протяжении 30 мин и выдерживали при комнатной температуре на протяжении 24 ч для проведения полимеризации. Полученный в результате реакции осадок отделяли фильтрованием, промывали водой и ацетоном и депротонировали 10 масс.% раствором аммиака на протяжении 16 часов. Для отделения растворимой части продукта с целью дальнейшего полива пленок и проведения электрохимических исследований депротонированный порошок помещали в N-метилпирролидон на 48 ч и затем полученную дисперсию центрифугировали для осаждения нерастворившейся исходной углеродной матрицы. Наноккомпозиты ПАНИ-АО1/АО3, содержащиеся в супернатанте, выделяли осаждением в 1 М HCl, промывали ацетоном и сушили на воздухе на протяжении 24 часов.

### ***3.2.4. Получение ПАНИ на поверхности электродов на основе графита***

Для получения ПАНИ на поверхности электродов на основе графита проводили окислительную полимеризацию анилина, в которой к 2 мл водного раствора анилина по каплям при постоянном перемешивании добавляли 2 мл водного раствора персульфата аммония. По окончании добавления окислителя 5 мкл реакционной смеси помещали на рабочую часть графитового электрода.

Для определения оптимальных условий синтеза ПАНИ на электродах на основе графита использовали различные концентрации мономера (0,18 М и 0,025 М) и pH реакционной среды (1 М HCl и фосфатный буферный раствор (pH 7, 0,125 М)). Соотношение мономер:окислитель во всех синтезах составляло 1:1,2.

Полимеризацию проводили при 4°C на протяжении 2 часов при синтезе в среде 1 М HCl, а в случае фосфатного буфера - при комнатной температуре на протяжении 16 часов в эксикаторе при 97% влажности над водным раствором серной кислоты (5 масс.% серной кислоты).

### ***3.2.5. Моделирование условий полимеризации анилина на поверхности электрода на основе графита в буферном растворе при pH 7 с использованием N-фенил-п-фенилендиамина***

Для моделирования условий полимеризации анилина на поверхности графитового электрода в буферном растворе при pH 7 на рабочую область электрода наносили 10 мкл раствора N-фенил-п-фенилендиамина в ацетоне (0,01 М) и после испарения растворителя на ту же область наносили 5 мкл раствора АПС (0,06 М) в фосфатном буфере (pH 7, 0,125 М). Электрод выдерживали при комнатной температуре на протяжении 16 часов в эксикаторе при 97% влажности над водным раствором серной кислоты (5 масс.% серной кислоты).

### ***3.2.6. Изучение электрохимических свойств нанокompозитов на основе ПАНИ и углеродных матриц***

Электрохимические свойства нанокompозитов на основе ПАНИ и углеродных матриц изучены методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке, состоящей из

рабочего стеклоуглеродного электрода, модифицированного ПАНИ или наноккомпозитом на его основе, хлорсеребряного электрода сравнения и вспомогательного стеклоуглеродного электрода. В ряде экспериментов в электрохимической ячейке использовали планарные электроды (рис. 3) на основе графита, которые содержат на своей поверхности рабочий и вспомогательный электроды, а также хлорсеребряный электрод сравнения. Измерения проводили при помощи потенциостата Emstat (Нидерланды) или  $\mu$ AutolabIII (Польша).

Перед проведением измерений модификацию электродов проводили следующим образом: на рабочий электрод наносили 10 мкл водной дисперсии наноккомпозитов на основе ПАНИ, МНТ и МНТ<sub>HCl</sub> или 10 мкл дисперсии наноккомпозитов на основе ПАНИ и производных графита в N-метилпирролидоне, после чего электроды сушили на протяжении 48 часов на воздухе при комнатной температуре.

Электрохимическую активность ПАНИ и наноккомпозитов на его основе исследовали при различных pH (0-6) в растворе HCl/NaOH/NaCl с ионной силой 0,1 М (1 М - pH 0) при скоростях развертки потенциала 10-50 мВ/с.

Электрохимический отклик ПАНИ и наноккомпозитов на основе ПАНИ и производных графита на хлорид гексааминорутения (II) ( $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ , 1мМ, pH 9,5) и аскорбат натрия (10 мМ, pH 7,3) изучали в инертной атмосфере в среде 0,1 М  $\text{KNO}_3$  при скорости развертки потенциала 50 мВ/с.

Расчет удельной емкости образцов проводили по следующей формуле [167]:

$$C = \int_{E_1}^{E_2} i(E)dE / 2\nu m (E_2 - E_1),$$

где C – удельная емкость образца, E1 и E2 – предельные значения диапазона потенциалов,  $\nu$  – скорость развертки потенциала, m – масса образца,  $\int_{E_1}^{E_2} i(E)dE$  – суммарный анодный и катодный заряд (площадь вольтамперограммы).

### ***3.2.7. Изучение влияния химической структуры ПАНИ на поверхности электродов на основе графита на его реакционную способность в окислительно-восстановительных взаимодействиях на примере реакции с аскорбиновой кислотой***

Изучение влияния химической структуры ПАНИ на поверхности электродов на основе графита на его реакционную способность при взаимодействии с аскорбиновой кислотой проводили в двухэлектродной потенциометрической ячейке, состоящей из графитового электрода, модифицированного ПАНИ, выступающего в качестве рабочего электрода, и электрода сравнения Ag/AgCl. Измерения проводили в среде фосфатного буфера (0,05 М, рН 7, 0,5 М NaCl) при помощи вольтметра Keithley System Electrometer Model 6514 (США). В данном случае рабочий электрод, модифицированный ПАНИ, и хлорсеребряный электрод сравнения входили в состав планарного электрода на основе графита.

Перед проведением эксперимента электрод выдерживали в рабочем растворе фосфатного буфера (0,05 М, рН 7, 0,5 М NaCl) до установления постоянного значения потенциала. После установления постоянного значения потенциала в объем ячейки добавляли различные концентрации аскорбиновой кислоты. Протекание процесса восстановления ПАНИ фиксировали по изменению значения потенциала.

### ***3.2.8. Изучение восстановления продуктов полимеризации анилина, полученных при различном рН, под действием аскорбиновой кислоты методом спектрофотометрии***

К растворам в N-метилпирролидоне продуктов полимеризации анилина, полученным в среде 1 М HCl и фосфатного буфера рН 7 ( $5 \cdot 10^{-3}$  мг/мл и 0,03 мг/мл, соответственно), добавляли различные количества раствора аскорбиновой кислоты в N-метилпирролидоне и фиксировали изменение электронного спектра поглощения.

### ***3.2.9. Применение электродов на основе графита, модифицированных ПАНИ, для потенциометрического определения аскорбиновой кислоты в присутствии мешающих ионов***

Для исследования взаимодействия ПАНИ на поверхности электродов на основе графита ( $c(\text{АНИ})=0,18$  М, 1 М HCl) с аскорбиновой кислотой в присутствии

мешающих ионов, таких как цитрат- и лактат-ионы, изучена зависимость потенциала рабочего электрода, представляющего собой модифицированный ПАНИ графитовый электрод от концентрации мешающего иона в растворе. Потенциометрическое определение лактата калия и лимонной кислоты в растворе проводили в среде фосфатного буфера (0,05 М, рН 7, 0,5 М NaCl).

Для изучения возможности определения аскорбиновой кислоты в присутствии избытка цитрат-ионов потенциометрическое определение проводили в среде цитратного буфера (0,05 М, рН 7, 0,5 М NaCl).

### ***3.2.10. Применение электродов на основе графита, модифицированных ПАНИ, для определения аскорбиновой кислоты в реальном объекте***

В данной работе в качестве реального объекта для потенциометрического определения содержания аскорбиновой кислоты в растворе использовали грейпфрутовый сок «Rich» (Россия). Аликвоту (без дополнительной подготовки) добавляли в электрохимическую ячейку (0,05 М, фосфатный буфер рН 7, 0,5 М NaCl), в которой рабочим электродом являлся электрод на основе графита, модифицированный ПАНИ ( $c(\text{АНИ})=0,025 \text{ М}$ , 1М HCl), и фиксировали изменение потенциала рабочего электрода.

### ***3.2.11. Изучение возможности регенерирования электродов на основе графита, модифицированных ПАНИ, после взаимодействия с аскорбиновой кислотой***

Электроды на основе графита, модифицированные ПАНИ ( $c(\text{АНИ})=0,18 \text{ М}$ , 1 М HCl или  $c(\text{АНИ})=0,025 \text{ М}$ , 1М HCl), после восстановления аскорбиновой кислотой выдерживали на воздухе на протяжении 7 дней при комнатной температуре или в растворе фосфатного буфера (0,05 М, рН 7, 0,5 М NaCl) на протяжении 3 часов. Электроды после регенерирования повторно использовали для потенциометрического определения аскорбиновой кислоты в растворе.

## ***3.3. Методы исследования***

Инфракрасные (ИК) спектры ПАНИ и нанокompозитов на его основе регистрировали на спектрометре “ThermoNicolet IR200” (США) или Bruker IFS 66/S (США) с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$ . Для регистрации спектров нанокompозитов на основе

многостенных углеродных нанотрубок и производных графита высушенные образцы предварительно перетирали с KBr и прессовали в таблетки при давлении 250 кг/см<sup>2</sup>. ИК спектры электродов на основе графита, модифицированных ПАНИ, регистрировали в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (ZnSe кристалл).

Спектры комбинационного рассеяния (КР) углеродных матриц, ПАНИ и нанокompозитов на его основе регистрировали на спектрометре Renishaw inVia (Великобритания) или Nicolet Almega XR (США) (длины волн возбуждения – 514 нм, 532 нм и 780 нм).

Электронные спектры поглощения в УФ и видимой области супернатанта соляной кислоты после отмывки исходных МНТ, супернатанта полимеризации анилина в присутствии МНТ<sub>HCl</sub>, растворов продуктов полимеризации анилина при различных условиях в N-метилпирролидоне регистрировали на спектрофотометре «Helios α» («Thermo Fisher Scientific», США).

Удельную электропроводность образцов измеряли стандартным четырехточечным методом на приборе Loresta-GP, MCP-T610 (Япония) или Keithley 2400 SourceMeter® (США). Для измерения удельной электропроводности композиционных материалов водную дисперсию композита наносили на полиэтиленовую подложку и высушивали при 50°C. Нанесение дисперсии проводили до выхода значения электропроводности на плато.

Морфологию нанокompозитов на основе ПАНИ, МНТ и МНТ<sub>HCl</sub>, а также исходных углеродных матриц изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) «LEO912 AB OMEGA» (Carl Zeiss, Германия).

Структуру поверхности ПАНИ, электродов на основе графита, производных графита АО1 и АО3, а также нанокompозитов на основе ПАНИ изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL 6400 (США) или LEO Gemini 1530 (Германия).

Термогравиметрический анализ (ТГА) МНТ и МНТ<sub>HCl</sub> проводили с использованием прибора для синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter



(Netzsch, Германия) в режиме линейного нагрева со скоростью 10 К/мин в инертной атмосфере (ток аргона 50 мл/мин) и на воздухе.

Структуру производных графита АО1 и АО3 изучали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на приборе Bruker D8 (США) или URD-6 (Германия).

Химическую структуру поверхности производных графита изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе Phi Quantum 2000 (США)<sup>2</sup>.

---

<sup>2</sup> Автор выражает благодарность за совместное проведение экспериментов с.н.с., к.х.н. Беркович А.К. и н.с., к.х.н. Боевой Ж.А., кафедра высокомолекулярных соединений Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

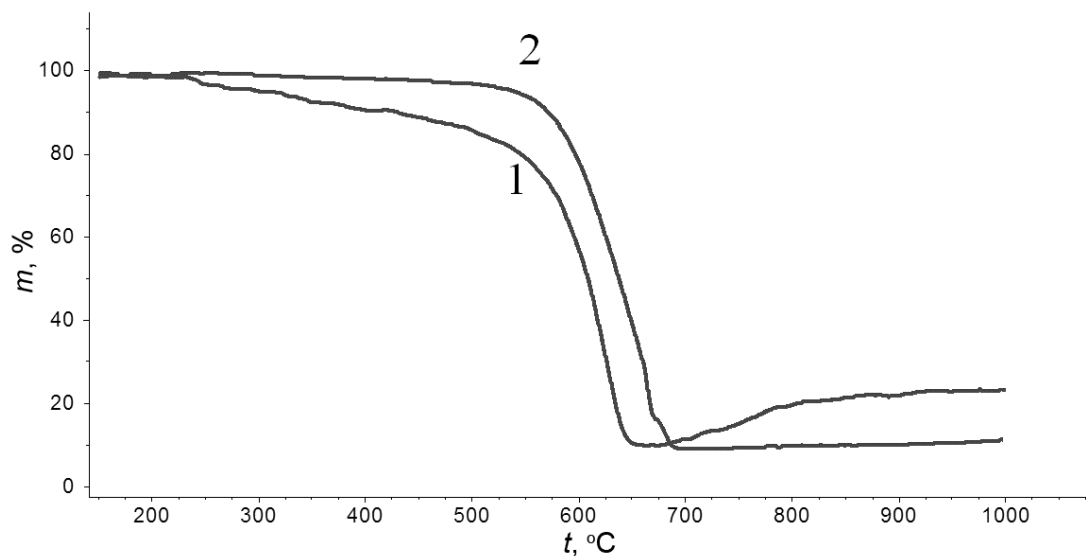
## 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *4.1. Композиционные материалы на основе полианилина и многостенных углеродных нанотрубок*

Как отмечено в обзоре литературы, применение проводящих матриц в качестве основы для получения композиционных материалов на основе ПАНИ позволяет получить материал, который может сохранять электропроводность при изменении степеней окисления и протонирования ПАНИ, что является определяющим фактором для его использования в электрохимическом анализе и в области антистатических покрытий. Использование многостенных углеродных нанотрубок (МНТ) в качестве основы для получения композиционных материалов на основе ПАНИ позволяет сочетать высокую электропроводность, механическую прочность и высокую удельную поверхность МНТ с физико-химическими свойствами и реакционной способностью ПАНИ. Сочетание электрохимических свойств ПАНИ с электропроводностью и высокоразвитой поверхностью МНТ лежит, в частности, в основе создания высокочастотных электрохимических конденсаторов. Кроме того, совокупность электропроводящих свойств ПАНИ и МНТ приводит к синергетическому эффекту, выражающемуся, в частности, в увеличении электропроводности композита по сравнению с соответствующими исходными компонентами. Известно, что присутствие МНТ в полимеризационной смеси оказывает влияние не только на процесс полимеризации АНИ, но и на свойства образующихся продуктов. В присутствии МНТ наблюдается снижение периода индукции реакции, образуется ПАНИ, обогащенный хинондииминными фрагментами. При этом в литературе практически отсутствуют данные о влиянии поверхности МНТ на полимеризацию АНИ и свойства образующихся материалов. Таким образом, в данной главе изучено влияние поверхности МНТ на процесс полимеризации анилина в их присутствии и свойства образующихся продуктов.

#### 4.1.1. Очистка исходных МНТ от металлического катализатора и аморфного углерода. Получение МНТ<sub>HCl</sub>

Поскольку соли переходных металлов, такие как FeCl<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, являются медиаторами в реакции окислительной полимеризации анилина [16,168] и влияют на физико-химические свойства продукта [168], то МНТ очищали от остатков катализаторов соляной кислотой [169]. На рис. 4 представлены кривые ТГА для (1) МНТ и (2) МНТ<sub>HCl</sub>, зарегистрированные в токе воздуха.

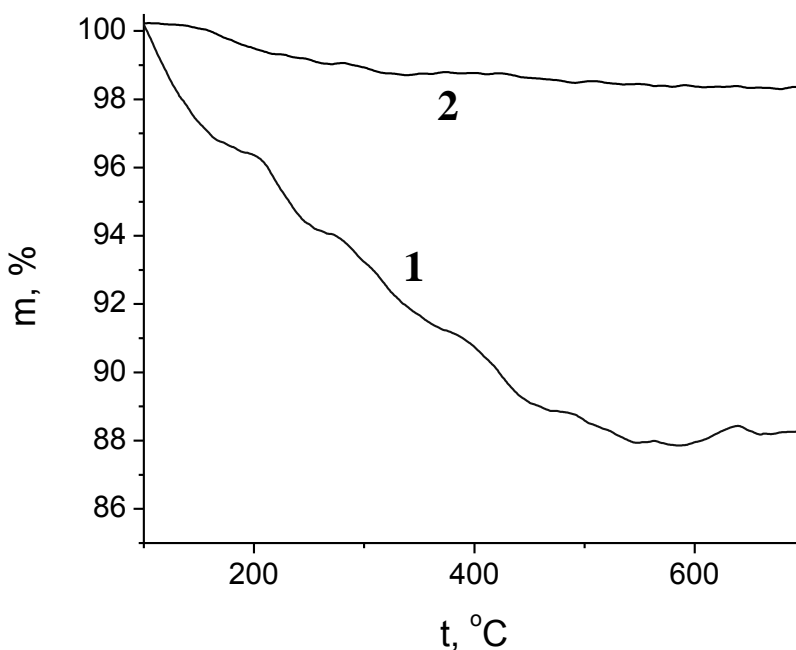


**Рис. 4.** Кривые ТГА для (1) МНТ и (2) МНТ<sub>HCl</sub>, зарегистрированные в токе воздуха

По данным ТГА (рис. 4, кривая 1) видно, что термоокислительная деструкция исходных МНТ наблюдается в двух температурных интервалах. В области температуры 250°C-550°C потеря массы составляет 15%. В этом интервале температур протекает термодеструкция, которая, по-видимому, связана с наличием аморфного углерода на поверхности МНТ. Второй интервал потери массы наблюдается при температуре 550-650°C (потеря массы около 90%) и соответствует термоокислению углеродных нанотрубок [170]. При этом остаточная масса образца, определенная при температуре 650°C, составляет около 10% и при повышении температуры возрастает до 20%, что указывает на наличие в образце остатков катализаторов, которые могут окисляться с образованием оксидов. При нагревании МНТ<sub>HCl</sub> на кривой ТГА (рис. 4, кривая 2) потеря массы в области 250-550°C практически не наблюдается. Основной диапазон потери массы, соответствующий

термоокислению углеродных нанотрубок, наблюдается при 600°C - 680°C и смещен в область более высоких температур по сравнению с исходными МНТ. Это указывает на отсутствие остатков металлического катализатора в составе МНТ<sub>HCl</sub>, которые, как известно [170], снижают температуру термоокисления МНТ.

В дополнение к ТГА кривым, зарегистрированным в токе воздуха и позволяющим установить присутствие в анализируемых образцах различных модификаций углерода, способных к термоокислению, МНТ и МНТ<sub>HCl</sub> исследованы методом ТГА в инертной атмосфере для оценки наличия на их поверхности функциональных групп. (рис. 5)

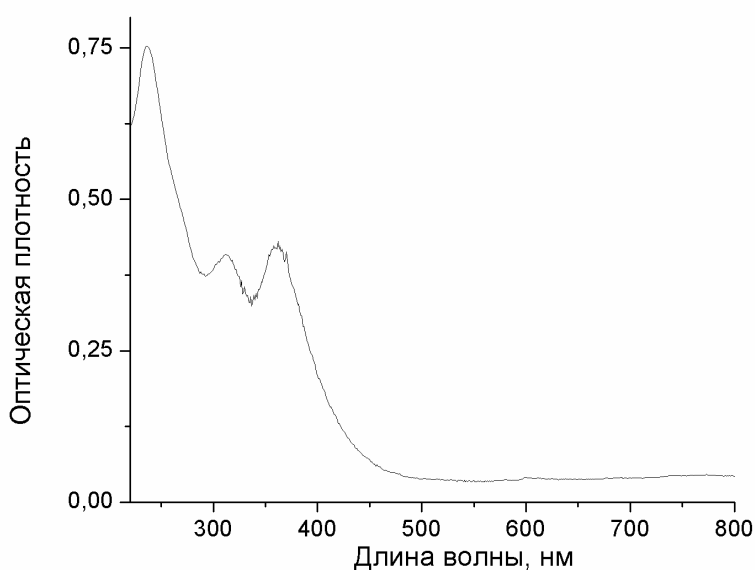


**Рис. 5.** Кривые ТГА МНТ (1) и МНТ<sub>HCl</sub> (2), зарегистрированные в инертной атмосфере.

Как видно из кривых, представленных на рис. 5, МНТ характеризуются потерей массы в диапазоне 150-500°C приблизительно 11%, а МНТ<sub>HCl</sub> - приблизительно 1%. Известно [171], что потеря массы образца нанотрубок в данном диапазоне температур соответствует удалению различных функциональных групп с углеродной поверхности (150-350°C - карбоксильные группы, 350-500°C - гидроксильные группы). Соответственно, образец МНТ<sub>HCl</sub> содержит значительно меньшее количество поверхностных кислородсодержащих групп по сравнению с исходными

МНТ, что свидетельствует о присутствии на поверхности МНТ<sub>HCl</sub> фрагментов аморфного углерода с кислородсодержащими группами и коррелирует с данными, полученными методом ТГА в токе воздуха.

В целях обнаружения водорастворимых продуктов в супернатанте соляной кислоты, использовавшейся для промывки исходных МНТ, в частности, продуктов взаимодействия с ней остатков металлического катализатора, супернатант исследовали методом спектроскопии УФ- и видимой области (рис. 6).

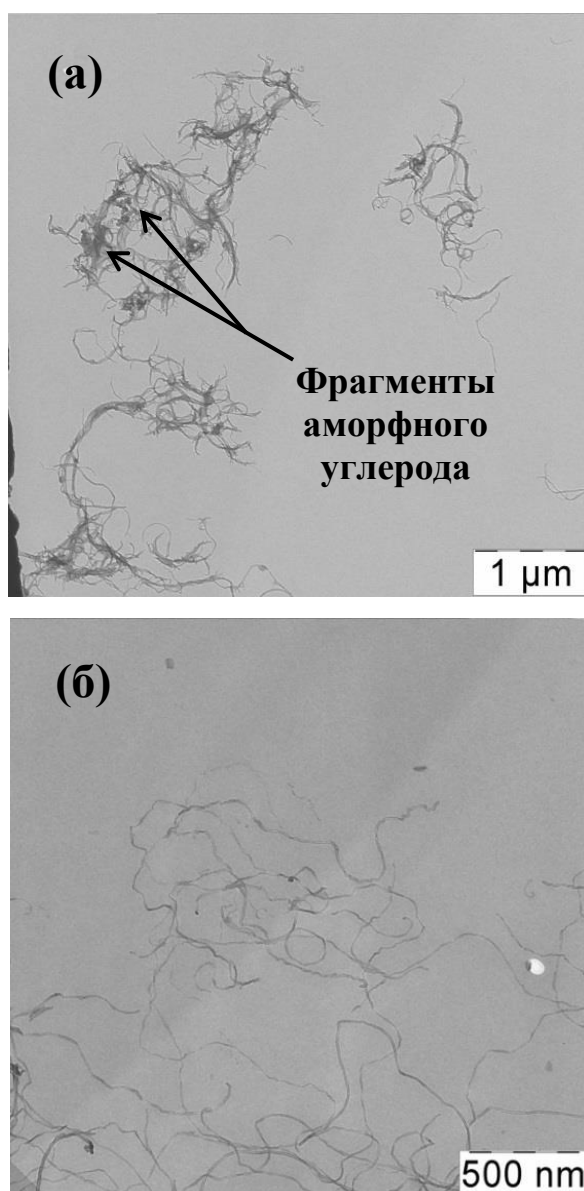


**Рис. 6.** Электронный спектр супернатанта соляной кислоты, использовавшейся для обработки исходных МНТ.

Как видно из рис. 6, электронный спектр супернатанта соляной кислоты, использовавшейся для промывки исходных МНТ, содержит 3 полосы поглощения при 240 нм, 310 нм и 360 нм, соответствующих поглощению иона железа (III) [172], который образуется при взаимодействии остатков катализатора, использовавшегося в процессе синтеза МНТ, с соляной кислотой. Таким образом, полученные данные коррелируют с результатами ТГА и свидетельствуют о том, что в процессе обработки МНТ соляной кислотой одновременно с фрагментами аморфного углерода также смываются остатки металлического катализатора.

Анализ ПЭМ изображений МНТ и МНТ<sub>HCl</sub>, представленных на рис. 7, показал, что в исходных МНТ наблюдаются как индивидуальные МНТ, так и МНТ в

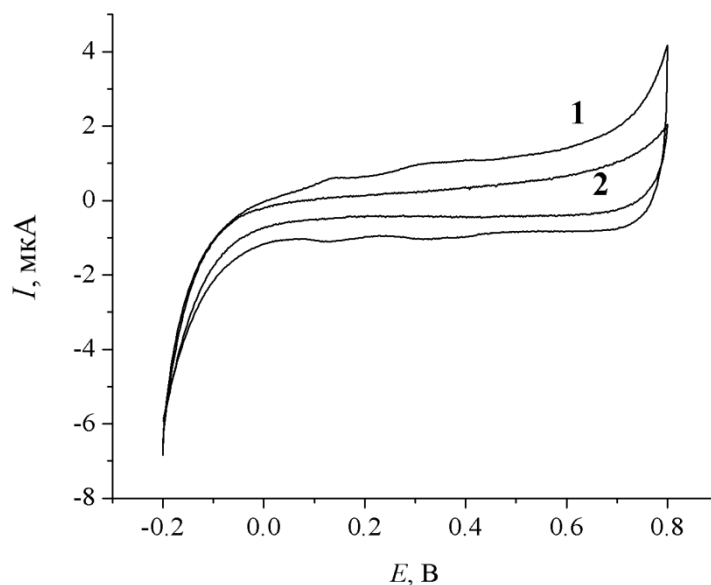
окружении фрагментов аморфного углерода (рис. 7, а), в то время как  $\text{MNT}_{\text{HCl}}$  (рис. 7, б) представляют собой индивидуальные нанотрубки.



**Рис. 7.** ПЭМ-изображения МНТ (а) и  $\text{MNT}_{\text{HCl}}$  (б)

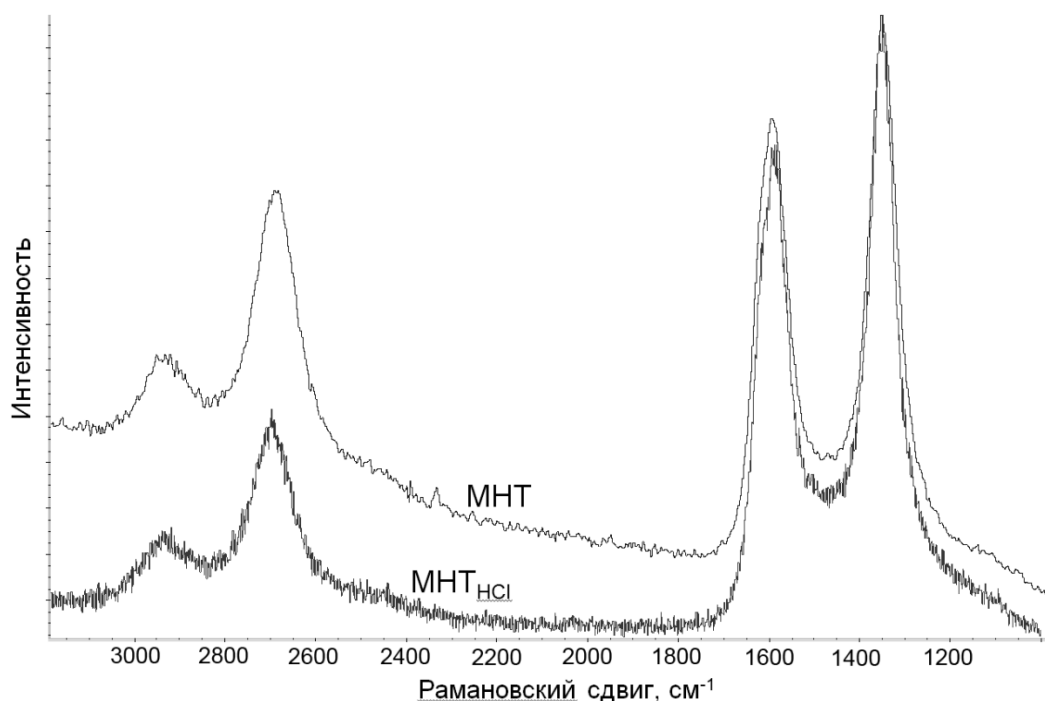
По данным циклической вольтамперометрии (рис. 8) электрохимические свойства МНТ и  $\text{MNT}_{\text{HCl}}$  также отличаются. Как видно из рис. 8, вольтамперограмма исходных МНТ характеризуется формой, близкой к прямоугольной, обусловленной зарядением двойного электрического слоя [173], с малоинтенсивными пиками окисления в области  $\sim 0,15$  В и  $\sim 0,3$  В, которые, по-видимому, относятся к редокс переходам кислородсодержащих групп на поверхности фрагментов аморфного углерода [169]. Следует отметить, что на вольтамперограмме  $\text{MNT}_{\text{HCl}}$  данные пики отсутствуют, и наблюдаемые токи соответствуют только емкости двойного слоя.

Уменьшение удельной емкости  $\text{MNT}_{\text{HCl}}$  по сравнению с исходными МНТ с 4,2 Ф/г до 2,5 Ф/г указывает на изменение структуры поверхности нанотрубок в результате удаления фрагментов аморфного углерода [174]. Таким образом, методами ПЭМ, ТГА, ЦВА и электронной спектроскопии показано, что обработка МНТ раствором соляной кислоты приводит к удалению остатков металлического катализатора и фрагментов аморфного углерода из МНТ.



**Рис. 8.** Циклические вольтамперограммы МНТ (1) и  $\text{MNT}_{\text{HCl}}$  (2), зарегистрированные в среде 0,1 М НСl при скорости развертки потенциалов 10 мВ/с.

КР спектроскопия является одним из наиболее распространенных методов исследования углеродных материалов и позволяет оценить относительную дефектность МНТ по соотношению полос  $I_{\text{G}'}$  ( $\approx 2700 \text{ cm}^{-1}$  - полоса, характеризующая дальний порядок в нанотрубке [175]) и  $I_{\text{G}}$  ( $\approx 1590 \text{ cm}^{-1}$  - валентные колебания С-С связей в графеновых листах [169]) в КР спектрах. На рис. 9 приведены КР спектры МНТ и  $\text{MNT}_{\text{HCl}}$ , зарегистрированные на длине волны возбуждения 514 нм.



**Рис. 9.** КР спектры исходных МНТ и МНТ<sub>НСl</sub> (длина волны возбуждения – 514 нм).

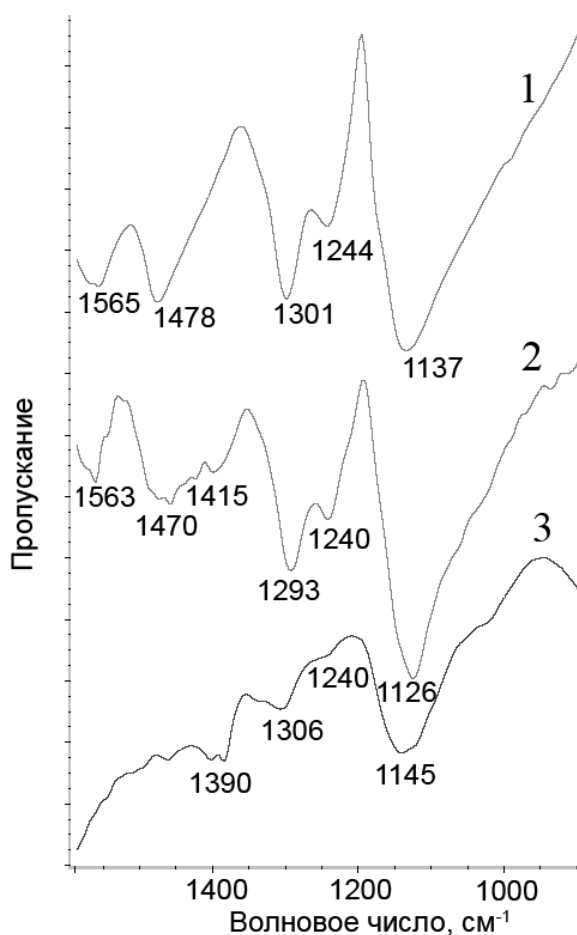
Из анализа соотношений интенсивностей  $I_G/I_G$ , рассчитанных из КР спектров (рис. 9), видно, что оно уменьшается с 0,66 до 0,4 при переходе от МНТ к МНТ<sub>НСl</sub>, что свидетельствует об увеличении количества доступных дефектов на поверхности МНТ после удаления аморфного углерода [175].

Таким образом, методами ТГА, ЦВА, ПЭМ и КР спектроскопии показано, что обработка исходных МНТ соляной кислотой приводит к удалению остатков металлического катализатора и аморфного углерода из образца МНТ.

#### ***4.1.2. Влияние структуры поверхности углеродных нанотрубок на химическую структуру продукта полимеризации анилина в их присутствии***

Окислительную полимеризацию анилина под действием персульфата аммония в кислой среде (рН 0) проводили в присутствии МНТ и МНТ<sub>НСl</sub> при массовом соотношении АНИ:МНТ(МНТ<sub>НСl</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 продуктов полимеризации представлены на рис. 10.

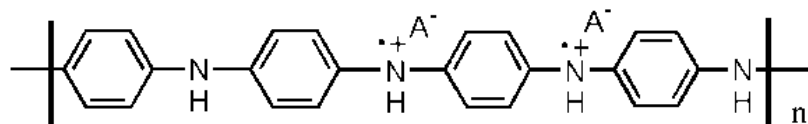




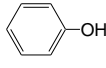
**Рис. 10.** ИК-спектры продуктов окислительной полимеризации АНИ в отсутствии МНТ (кривая 1), в присутствии МНТ (m(АНИ):m(МНТ) 10:1, кривая 2) и МНТ<sub>HCl</sub> (m(АНИ):m(МНТ) 10:1, кривая 3).

ИК-спектр продукта, полученного окислительной полимеризацией анилина в присутствии МНТ (рис. 10, кривая 2), содержит полосы поглощения, характерные для полианилина:  $1563 \text{ см}^{-1}$  - валентные колебания  $\text{C}=\text{C}$  связей хинондииминных фрагментов  $\text{--N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N--}$  [176],  $1470 \text{ см}^{-1}$  - валентные колебания  $\text{C-C}$  фенилендиаминных фрагментов  $\text{--N(H)-C}_6\text{H}_4\text{--N(H)--}$  [176],  $1293 \text{ см}^{-1}$  - деформационные колебания связи  $\text{C-N}$  [176],  $1240 \text{ см}^{-1}$  и  $1126 \text{ см}^{-1}$  - валентные колебания  $\text{C-N}^{+*}$  поляронных структур [177]. Уширение полосы поглощения при  $1415 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}$  хинондииминных фрагментов [178]) по сравнению со спектром ПАНИ, полученным в отсутствие матрицы (рис. 10, кривая 1), указывает на присутствие в продукте олигомеров анилина. Полосы поглощения ПАНИ в спектре сдвинуты в область меньших волновых чисел (на  $5\text{-}10 \text{ см}^{-1}$ ) по сравнению со спектром соли эмеральдина (химическая структура соли

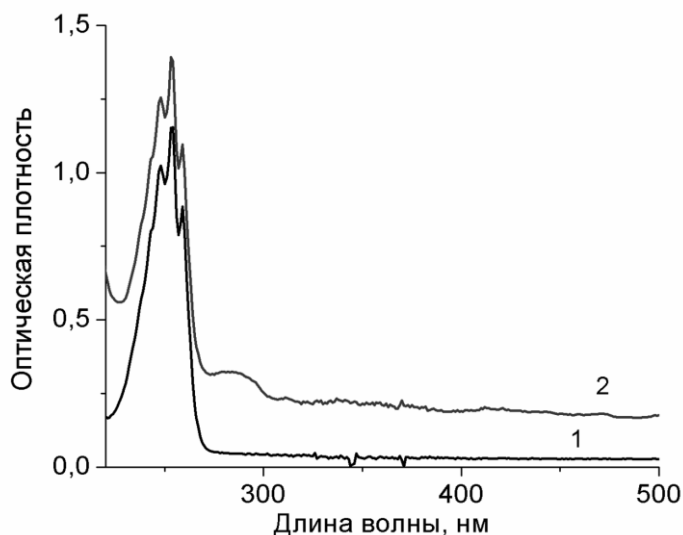
эмеральдина представлена на схеме 10), полученной в отсутствие МНТ, что указывает на наличие взаимодействия между молекулами ПАНИ и поверхностью матрицы (стэкинг взаимодействия с МНТ и водородные связи с полярными группами на их поверхности) [89].



**Схема 10.** Структурная формула ПАНИ в форме соли эмеральдина. ( $A^-$  - анион)

ИК-спектр продукта окислительной полимеризации анилина в присутствии  $MNT_{HCl}$  (рис. 10, кривая 3) содержит интенсивную полосу в области  $1390\text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания ароматической  $COH$  группы  [179]), которую обычно наблюдают в ИК-спектрах МНТ, обработанных персульфатом аммония [180,181], и малоинтенсивные полосы поглощения, характерные для ПАНИ, в области  $1306\text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания связи  $C-N$  [176]) и  $1240\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $C-N^{+*}$  поляронных структур [177]). Интенсивную полосу в области  $1145\text{ см}^{-1}$  можно отнести как к валентным колебаниям  $C-N^{+*}$  поляронных структур в ПАНИ [177], так и к валентным колебаниям фенольной  $C-O$  группы [182]  $MNT_{HCl}$ , окисленных АПС. Слабая интенсивность полос поглощения ПАНИ в полученном спектре указывает на его низкий выход при полимеризации в присутствии  $MNT_{HCl}$ . Действительно, выходы продуктов окислительной полимеризации анилина в присутствии МНТ и  $MNT_{HCl}$  составляют 40 и 0,1%, соответственно.

Для подтверждения отсутствия расходования мономера при полимеризации анилина в присутствии  $MNT_{HCl}$  при соотношении  $m(ANI)/m(MNT_{HCl})=10$  использовали спектроскопию УФ- и видимой области. На рис. 11 представлено сравнение электронных спектров поглощения супернатантов реакционной смеси до добавления окислителя и после проведения полимеризации.

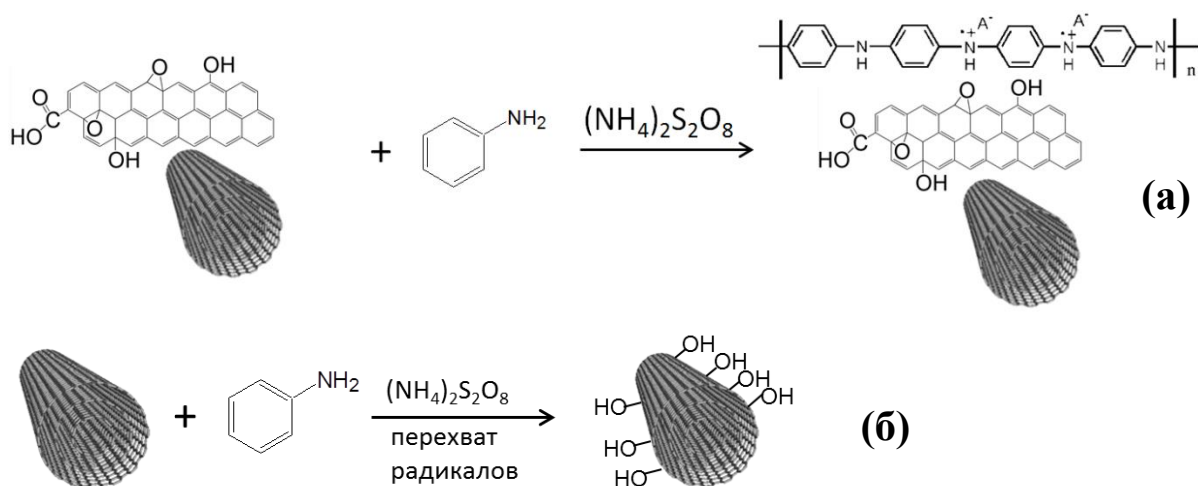


**Рис. 11.** Электронные спектры супернатантов реакционной смеси полимеризации анилина в присутствии  $MnT_{HCl}$  ( $m(ANI)/m(MnT_{HCl})=10$ ) до добавления окислителя (1) и после проведения реакции (2).

Как видно из данных, представленных на рис. 11, в супернатанте после проведения реакции, также как и в исходной смеси до добавления окислителя, присутствует анилин-гидрохлорид, характеризующийся наличием максимума поглощения в области 254 нм, соответствующего  $\pi$ - $\pi^*$  переходам электронов в ароматической системе [183]. При этом после вычета рассеяния фона из спектров, которое возникает ввиду сложности полного отделения нанотрубок после проведения полимеризации, интенсивности пика анилин гидрохлорида в представленных спектрах практически совпадают ( $A \approx 1,2$ ). Следовательно, можно сделать вывод о том, что в результате полимеризации анилина в присутствии  $MnT_{HCl}$  мономер практически полностью остается в растворе в непрореагировавшем виде. 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  $m(ANI):m(MnT_{HCl})$  с 10:1 до 2:1 в реакционной смеси.

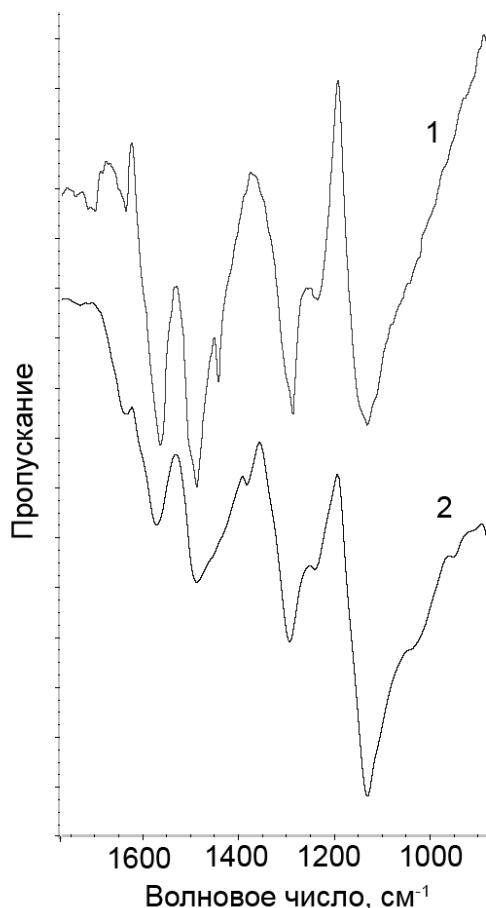
Наблюдаемое различие в продуктах полимеризации АНИ в присутствии МНТ и  $MnT_{HCl}$  можно объяснить с использованием схемы 11. При обработке МНТ соляной кислотой с их поверхности происходит удаление аморфного углерода.

Соответственно, как было показано методом КР спектроскопии, увеличивается количество дефектов  $\text{MNT}_{\text{HCl}}$  (акцепторов свободных радикалов [184–187]), доступных для взаимодействия с сульфат анион-радикалами, гидросульфат радикалами и гидроксильными радикалами, образующимися при разложении АПС [188,189]. Следует отметить, что арил сульфаты, образующиеся в результате присоединения к поверхности  $\text{MNT}_{\text{HCl}}$  сульфат анион-радикалов и гидросульфат радикалов, гидролизуются с образованием гидроксильных групп на поверхности нанотрубок (см. рис. 10, кривая 3) [190]. В случае исходных МНТ на поверхности присутствуют фрагменты аморфного углерода, не являющиеся акцепторами свободных радикалов [191,192], и, соответственно, в их присутствии протекает полимеризация анилина.



**Схема 11.** Схема полимеризации анилина в присутствии МНТ и  $\text{MNT}_{\text{HCl}}$  (а – исходные МНТ, содержащие на поверхности аморфный углерод с кислородсодержащими группами, б –  $\text{MNT}_{\text{HCl}}$ , не содержащие аморфного углерода).

Можно предположить, что уменьшение количества  $\text{MNT}_{\text{HCl}}$  как акцептора свободных радикалов в системе или увеличение соотношения окислитель:мономер в полимеризационной смеси для нивелирования расходования окислителя на взаимодействие с поверхностью  $\text{MNT}_{\text{HCl}}$  должно привести к образованию ПАНИ. Для проверки данного предположения при проведении окислительной полимеризации анилина в присутствии  $\text{MNT}_{\text{HCl}}$  уменьшали массовое соотношение АНИ: $\text{MNT}_{\text{HCl}}$  с 10:1 до 30:1 ( $c(\text{АПС}):c(\text{АНИ}) = 1:1$ ) или увеличивали соотношение  $c(\text{АПС}):c(\text{АНИ})$  с 1:1 до 2:1 ( $m(\text{АНИ}):m(\text{MNT}_{\text{HCl}}) = 10:1$ ) в реакционной смеси. Химическую структуру полученных продуктов исследовали методом ИК-спектроскопии (рис. 12).

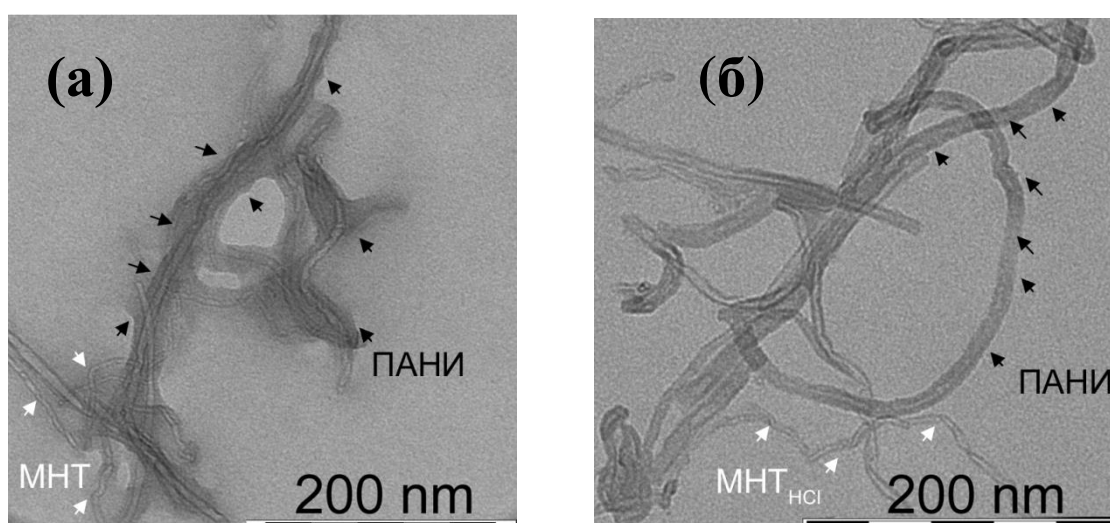


**Рис. 12.** ИК-спектры продуктов окислительной полимеризации АНИ в присутствии  $\text{MHT}_{\text{HCl}}$  при соотношении АНИ: $\text{MHT}_{\text{HCl}}$  = 30:1 ( $c(\text{АПС}):c(\text{АНИ}) = 1:1$ ) (кривая 1) и при соотношении окислитель:мономер  $c(\text{АПС}):c(\text{АНИ}) = 2:1$  ( $\text{АНИ}:\text{MHT}_{\text{HCl}} = 10:1$ ) (кривая 2) в реакционной смеси.

Как видно из рис. 12, оба ИК спектра содержат интенсивные полосы поглощения, характерные для полианилина: в области  $1570 \text{ см}^{-1}$  - валентные колебания  $\text{C}=\text{C}$  связей хинондииминных фрагментов  $\text{--N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N--}$  [176],  $1475 \text{ см}^{-1}$  - валентные колебания  $\text{C--C}$  фенилендиаминных фрагментов  $\text{--}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{--C}_6\text{H}_4\text{--}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{--}$  [176],  $1290 \text{ см}^{-1}$  - деформационные колебания связи  $\text{C--N}$  [176],  $1240 \text{ см}^{-1}$  и  $1130 \text{ см}^{-1}$  - валентные колебания  $\text{C--N}^{+\ast}$  поляронных структур [177]. В спектрах продуктов, синтезированных при соотношении АНИ: $\text{MHT}_{\text{HCl}} = 30:1$  и АНИ: $\text{MHT}_{\text{HCl}} = 10:1$  ( $c(\text{АПС}):c(\text{АНИ}) = 2:1$ ), присутствуют, соответственно, полоса  $1440 \text{ см}^{-1}$  и уширение полосы  $1475 \text{ см}^{-1}$  в области  $1440 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об образовании ПАНИ, обогащенного

хинондииминными фрагментами [89]. Как было отмечено выше, в литературе [87] наблюдали аналогичные спектры ПАНИ, синтезированного в присутствии МНТ, и объясняли подобное увеличение содержания хиноидных фрагментов в составе полимера их способностью вступать в стэкинг взаимодействия с трубкой за счет плоской структуры. Следовательно, действительно, уменьшение количества  $\text{МНТ}_{\text{HCl}}$  ( $\text{АНИ}:\text{МНТ}_{\text{HCl}} = 30:1$ ) и увеличение соотношения окислитель:мономер ( $c(\text{АПС}):c(\text{АНИ}) = 2:1$ ) в полимеризационной смеси приводит к образованию ПАНИ, обогащенного хинондииминными фрагментами, на поверхности нанотрубок.

Морфология нанокомпозитов на основе ПАНИ, МНТ и  $\text{МНТ}_{\text{HCl}}$  изучена методом ПЭМ (рис. 13).



**Рис. 13.** ПЭМ изображения нанокомпозитов ПАНИ-МНТ ( $m(\text{АНИ})/m(\text{МНТ})$  10:1) (а) и ПАНИ- $\text{МНТ}_{\text{HCl}}$  ( $m(\text{АНИ})/m(\text{МНТ}_{\text{HCl}})$  30:1) (б). МНТ и ПАНИ на их поверхности на рисунке отмечены белыми и черными стрелками, соответственно.

На представленных на рис. 13 ПЭМ изображениях нанокомпозитов ПАНИ-МНТ ( $m(\text{АНИ})/m(\text{МНТ}) = 10:1$ ) (рис. 13, а) и ПАНИ- $\text{МНТ}_{\text{HCl}}$  ( $m(\text{АНИ})/m(\text{МНТ}_{\text{HCl}}) = 30:1$ ) (рис. 13, б) видны многостенные углеродные нанотрубки, характеризующиеся наличием четкой границы (стенки), покрытые слоем ПАНИ толщиной до 10 нм. При этом суммарная толщина МНТ со слоем ПАНИ на их поверхности достигает 25 нм, что превышает диаметр исходных МНТ (диаметр 5-15 нм) и дополнительно свидетельствует об образовании нанокомпозитов. Толщина слоя ПАНИ на поверхности нанотрубок для нанокомпозита ПАНИ- $\text{МНТ}_{\text{HCl}}$  ( $m(\text{АНИ})/m(\text{МНТ}_{\text{HCl}}) = 30:1$ ) примерно равна соответствующему значению для материала ПАНИ-МНТ

( $m(\text{АНИ})/m(\text{МНТ}) = 10:1$ ) (а не превышает ее, как можно было ожидать, исходя из соотношений мономер:матрица), т.к. при полимеризации в присутствии  $\text{МНТ}_{\text{HCl}}$  часть окислителя расходуется на взаимодействие с углеродной поверхностью, что приводит к снижению выхода реакции.

#### ***4.1.3. Влияние структуры поверхности углеродных нанотрубок на физико-химические свойства продуктов полимеризации анилина в их присутствии***

Вследствие наличия у ПАНИ и МНТ электропроводности сочетание их свойств может приводить повышению проводимости нанокомпозитов на их основе по сравнению с исходными компонентами за счет синергетического эффекта. В табл. 1 приведены величины проводимости нанокомпозитов на основе ПАНИ, МНТ,  $\text{МНТ}_{\text{HCl}}$  и исходных компонентов.

**Таблица 1.** Электропроводность нанокомпозитов на основе ПАНИ, МНТ и  $\text{МНТ}_{\text{HCl}}$  и исходных компонентов.

<b>Образец</b>	<b>Проводимость, См/см</b>
ПАНИ	$3 \pm 1$
МНТ	$15 \pm 3$
$\text{МНТ}_{\text{HCl}}$	$20 \pm 5$
ПАНИ-МНТ ( $m(\text{АНИ})/m(\text{МНТ}) = 10:1$ )	$5 \pm 1$
ПАНИ-МНТ ( $m(\text{АНИ})/m(\text{МНТ}) = 1:5$ )	$60 \pm 10$
$\text{МНТ}_{\text{HCl}}$ , модифицированные гидроксильными группами ( $m(\text{АНИ})/m(\text{МНТ}_{\text{HCl}}) = 10:1$ )	$15 \pm 5$
ПАНИ- $\text{МНТ}_{\text{HCl}}$ ( $m(\text{АНИ})/m(\text{МНТ}_{\text{HCl}}) = 30:1$ )	$1,0 \pm 0,5$

Как видно из табл. 1, электропроводность  $\text{МНТ}_{\text{HCl}}$  и  $\text{МНТ}_{\text{HCl}}$ , модифицированных гидроксильными группами ( $m(\text{АНИ})/m(\text{МНТ}_{\text{HCl}}) = 10:1$ ), соответствует проводимости МНТ. Электропроводность нанокомпозитов ПАНИ-МНТ ( $m(\text{АНИ})/m(\text{МНТ}) = 10:1$ ) и ПАНИ- $\text{МНТ}_{\text{HCl}}$  ( $m(\text{АНИ})/m(\text{МНТ}_{\text{HCl}}) = 30:1$ ), содержащих избыток ПАНИ по отношению к матрице, близка к проводимости ПАНИ, что свидетельствует о том, что значительная часть поверхности нанотрубок

покрыта ПАНИ, который и определяет электропроводность наноматериала (рис. 14, а). Однако, при уменьшении относительного количества ПАНИ в составе нанокompозита ( $m(\text{АНИ})/m(\text{МНТ}) = 1:5$ ) 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 (рис. 14, б) [85]. 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.

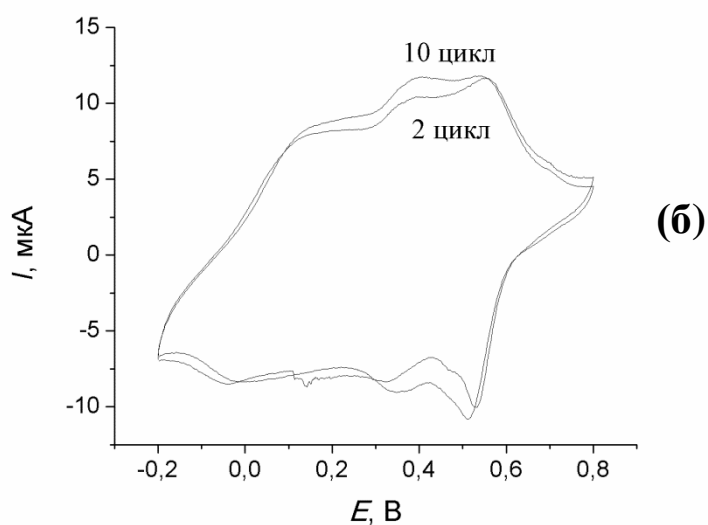
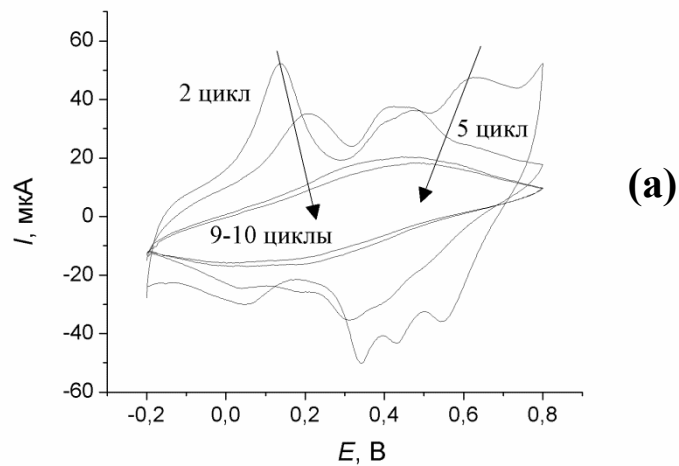


**Рис. 14.** Схематическое изображение структуры нанокompозитов (а) ПАНИ-МНТ ( $m(\text{АНИ})/m(\text{МНТ}) = 10:1$ ), ПАНИ-МНТ<sub>НСl</sub> ( $m(\text{АНИ})/m(\text{МНТ}_{\text{НСl}}) = 30:1$ ) и (б) ПАНИ-МНТ ( $m(\text{АНИ})/m(\text{МНТ}) = 1:5$ ).

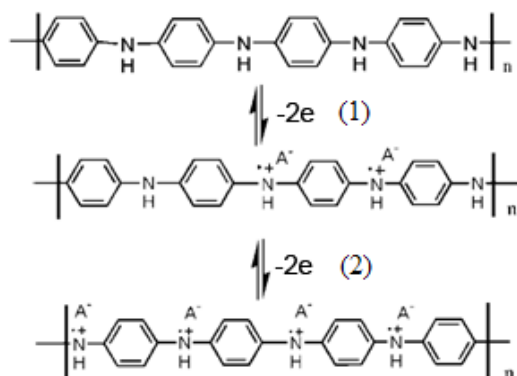
Электрохимические свойства продуктов полимеризации анилина в присутствии исходных МНТ и МНТ<sub>НСl</sub> изучены методом ЦВА и полученные вольтамперограммы представлены на рис. 15.

Как видно из рис. 15, на обеих ЦВА (2-е циклы) присутствуют анодные пики, характерные для окислительно-восстановительных реакций в ПАНИ 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 12, 1) и переходу эмеральдина в полностью окисленную форму полимера (пернигранилин) (схема 12, 2), соответственно [193].



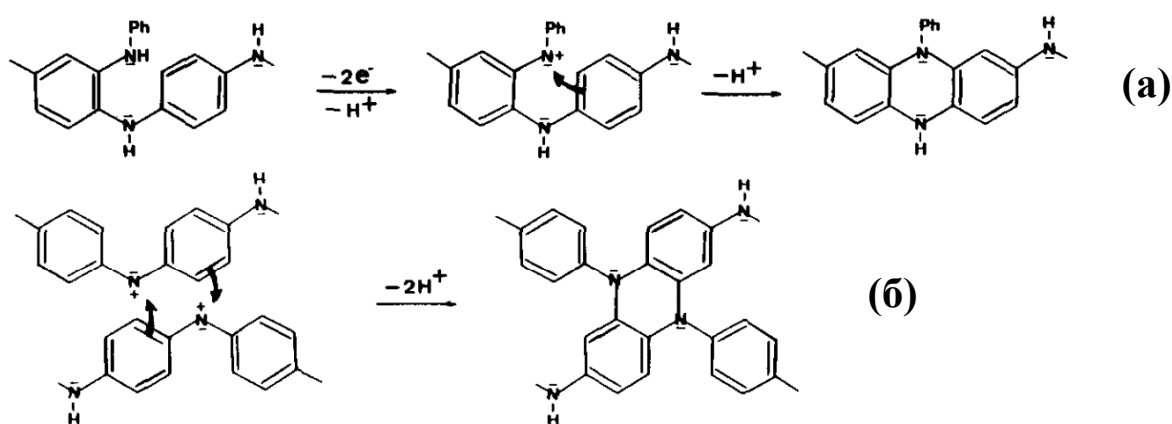


**Рис. 15.** Циклические вольтамперограммы материалов ПАНИ-МНТ (10:1) (а), ПАНИ-МНТ<sub>НСl</sub> (30:1) (б), зарегистрированные в 0,1 М соляной кислоте при скорости развертки потенциала 10 мВ/с.



**Схема 12** Переход из лейкоэмеральдина в эмеральдин (1) и эмеральдина в пернигранилин (2).

Кроме того, из представленных на рис. 15 вольтамперограмм видно, что поведение нанокompозитов на основе ПАНИ, полученных в присутствии МНТ и МНТ<sub>НСl</sub>, в процессе приложения развертки потенциала принципиально отличается. В ЦВА нанокompозита ПАНИ-МНТ ( $m(\text{АНИ})/m(\text{МНТ}) = 10:1$ ) при переходе от 2го цикла к 10му пики, соответствующие основным редокс переходам в ПАНИ, исчезают, и появляется пик в области  $\approx 0,4$  В из-за протекания реакции сшивания макромолекул ПАНИ (схема 13) [194]. При переходе к ЦВА нанокompозитов ПАНИ-МНТ<sub>НСl</sub> ( $m(\text{АНИ})/m(\text{МНТ}_{\text{НСl}}) = 30:1$ ) форма вольтамперограммы и ее интенсивность практически не изменяются при приложении развертки потенциала на протяжении 10 циклов. Подобное отличие в электрохимическом поведении нанокompозитов, полученных в присутствии МНТ и МНТ<sub>НСl</sub>, обусловлено различной химической природой продуктов полимеризации АНИ в присутствии данных матриц: в присутствии МНТ получается ПАНИ, содержащий олигомерные фрагменты, наличие которых облегчает протекание процесса сшивания цепей ПАНИ, в отличие от МНТ<sub>НСl</sub>, в присутствии которых олигомерные фрагменты не образуются.



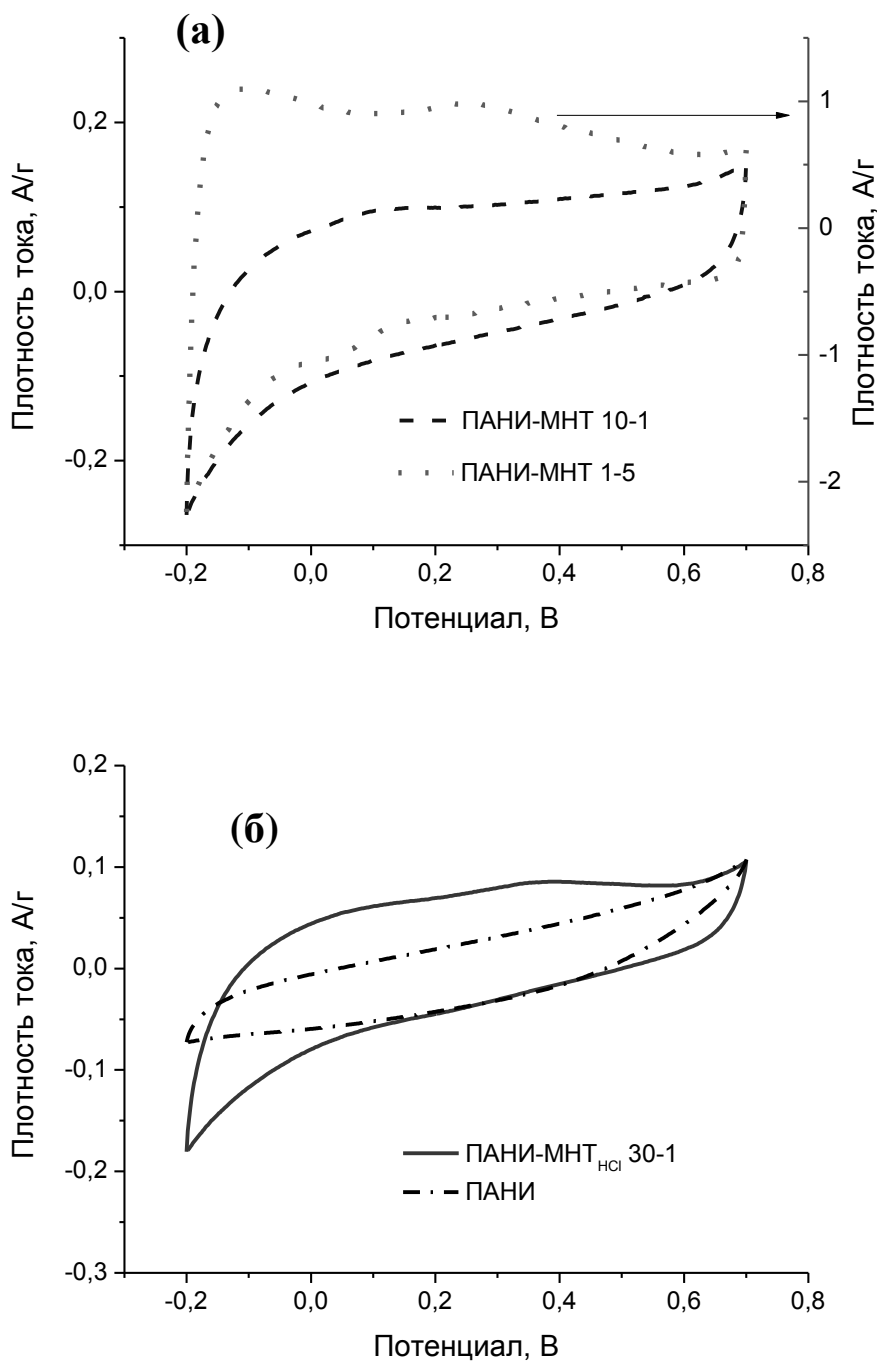
**Схема 13.** Внутримолекулярное (а) и межмолекулярное (б) сшивание макромолекул ПАНИ в процессе циклирования [194].

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 АПС. 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 [195] и полистиролсульфо кислотой [196]) 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 рК<sub>a</sub> (рК<sub>a</sub> (ОН) ≈ 10 [197], рК<sub>a</sub> (СООН) ≈ 4 [198]), можно предположить, что наноматериалы на основе ПАНИ, полученные в присутствии исходных МНТ и МНТ<sub>НСl</sub> могут характеризоваться различной устойчивостью к депротонированию при повышении рН за счет различия в структуре поверхности матрицы. Для проверки данного предположения электрохимические свойства нанокомполитов на основе ПАНИ, МНТ и МНТ<sub>НСl</sub> были исследованы методом ЦВА при рН 6 (рис. 16).

Как видно из рис. 16, вольтамперограммы нанокомполитов на основе МНТ и МНТ<sub>НСl</sub>, зарегистрированные при рН 6, существенно отличаются. Вольтамперограммы ПАНИ-МНТ<sub>НСl</sub> 30:1 и ПАНИ-МНТ 10:1 характеризуются отсутствием редокс пиков и, соответственно, при рН 6 данные наноматериалы неэлектроактивны, что обусловлено депротонированием ПАНИ в их составе. При использовании в качестве матрицы МНТ<sub>НСl</sub> это обусловлено присутствием на поверхности МНТ<sub>НСl</sub> гидроксильных групп, которые характеризуются рК<sub>a</sub> ≈ 10, и, соответственно, при рН 6 находятся в протонированном состоянии и не могут выступать в качестве противоионов для ПАНИ, и, таким образом, депротонирование ПАНИ в нанокомполите происходит аналогично ПАНИ, полученному в отсутствие матрицы. Однако, на поверхности МНТ на фрагментах аморфного углерода присутствуют карбоксильные группы (рК<sub>a</sub> ≈ 4), которые взаимодействуют с ПАНИ и способны протонировать его при рН 6. По-видимому, отсутствие ожидаемой стабильности к депротонированию в нанокомполите ПАНИ-МНТ 10:1 обусловлено присутствием в материале относительного избытка ПАНИ, часть из которого не взаимодействует с матрицей. Ожидаемый эффект наличия электроактивности при рН 6 за счет взаимодействия ПАНИ с карбоксильными группами на поверхности МНТ наблюдается лишь при значительном увеличении относительного содержания нанотрубок в нанокомполите с ПАНИ-МНТ 10:1 до ПАНИ-МНТ 1:5 и в случае

ПАНИ-МНТ 1:5 выражается в виде пика окисления в области 0,25 В, соответствующего переходу из лейкоэмеральдина в эмеральдин.



**Рис. 16.** Циклические вольтамперограммы: (а) - нанокомпозитов ПАНИ-МНТ (m(АНИ)/m(МНТ) 10:1) и ПАНИ-МНТ (m(АНИ)/m(МНТ) 1:5); (б) - ПАНИ-МНТ<sub>HCl</sub> (m(АНИ)/m(МНТ<sub>HCl</sub>) 30:1) и ПАНИ, полученного в отсутствии матрицы, - зарегистрированные при рН 6, 0,1 М NaCl при скорости развертки потенциала 50 мВ/с.

Таким образом, введение нанотрубок в состав композита на основе ПАНИ (или проведение полимеризации АНИ в их присутствии) позволяет установить влияние присутствия 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. Введение нанотрубок в состав нанокомпозита с ПАНИ приводит к значительному (практически на порядок величины) повышению его электропроводности по сравнению с электропроводностью исходного ПАНИ. Получение нанокомпозитов 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.

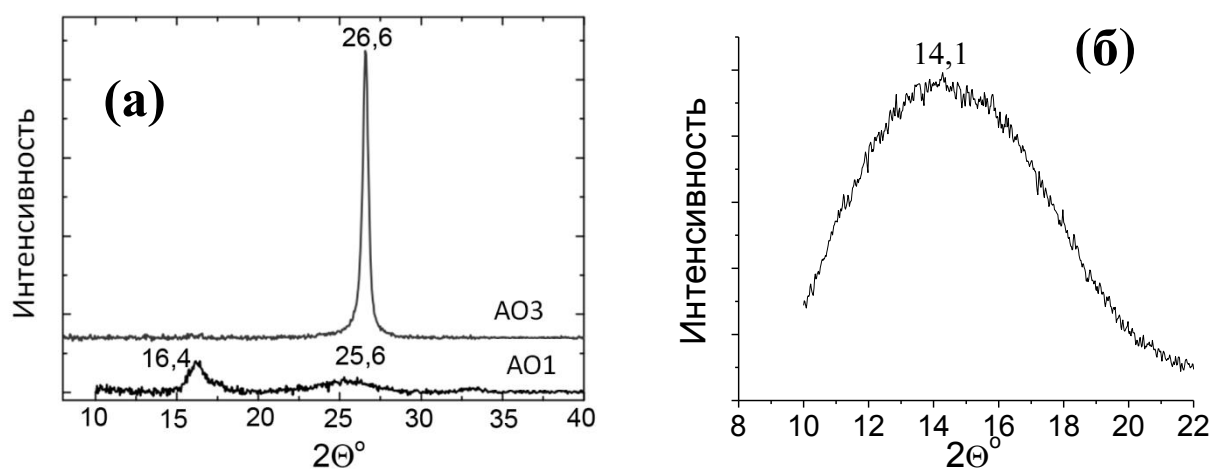
#### ***4.2. Нанокомпозиционные материалы на основе полианилина и производных графита***

В предыдущей главе рассмотрены композиционные материалы на основе ПАНИ и многостенных углеродных нанотрубок и показано влияние структуры поверхности МНТ на процесс полимеризации анилина в их присутствии, а также структуру и физико-химические свойства полученных материалов. Исходя из того, что многостенная углеродная нанотрубка состоит из свернутых в цилиндр графеновых слоев [56], интересной задачей является изучение влияния морфологии углеродной матрицы на химическую структуру и электрохимические свойства композиционных материалов на основе ПАНИ. В данной главе в качестве матриц использовали производные графита, состоящие из различного количества углеродных монослоев, которые можно рассматривать в виде качественной модели поверхности многостенной нанотрубки: АО1 - <3 графеновых монослоев, средняя толщина частиц – 1,6 нм, средний размер – 5 мкм и АО3 - 30-50 монослоев, 12 нм, 10 мкм.

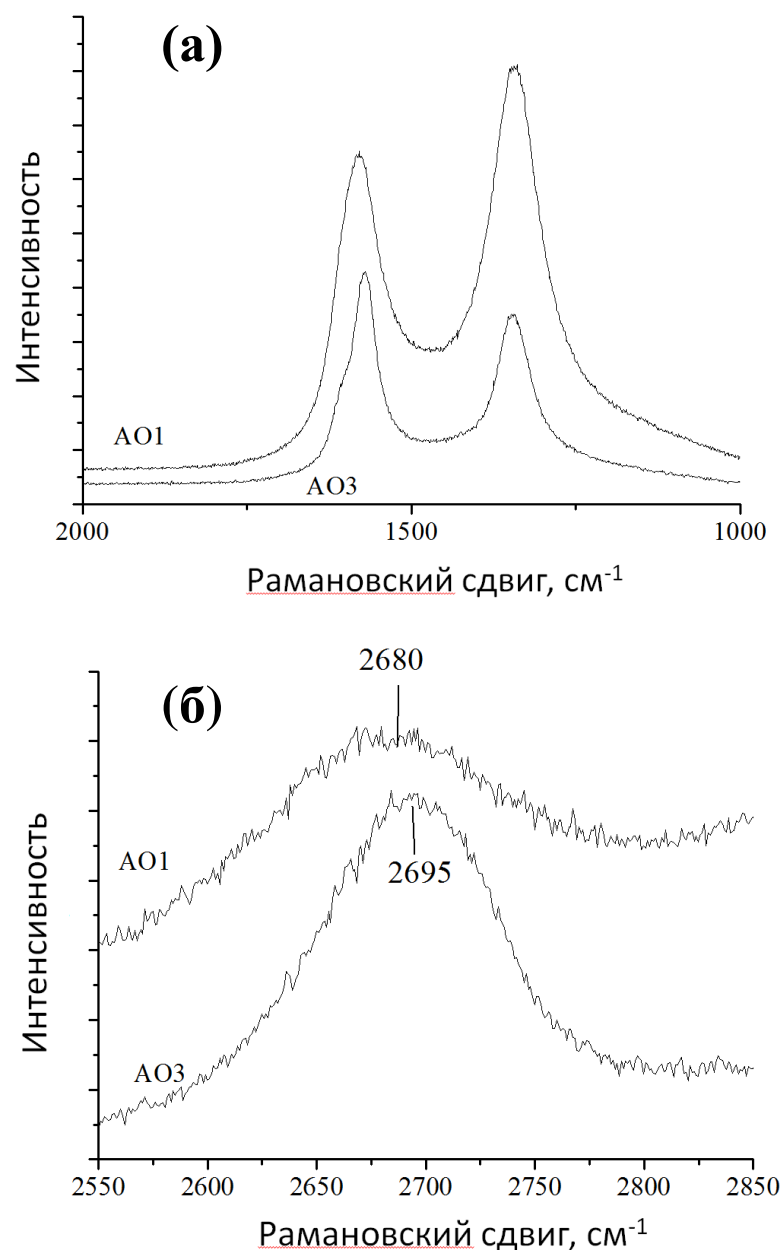
##### ***4.2.1. Изучение структуры производных графита АО1 и АО3***

Различия в структуре исходных производных графита (АО1 и АО3) показаны методами рентгеноструктурного анализа (РСА), КР спектроскопии и рентгеновской

фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Сравнение дифрактограмм матриц АО1 и АО3 представлено на рис. 17. Как видно из рис. 17, на дифрактограмме АО3 (рис. 17, а) присутствует узкий рефлекс при  $26,6^\circ$ , соответствующий межплоскостному расстоянию  $0,344$  нм, близкому к данному значению для природного графита [199]. При этом дифрактограмма АО1 (рис. 17, а) характеризуется 2 рефлексамии при  $25,6^\circ$  и  $16,4^\circ$ , относящимся к межплоскостным расстояниям  $0,355$  нм и  $0,545$  нм, соответственно. Первое значение незначительно превышает соответствующую величину для природного графита, в то время как последнее ( $0,545$  нм) значительно выше указанной величины, что обычно характерно для оксида графена [200]. Данный рефлекс соответствует дефектам в структуре матрицы АО1, обусловленным наличием на ее поверхности ковалентно присоединенных гидрофильных кислородсодержащих групп [200]. Следует отметить, что аналогичный рефлекс, относящийся к дефектам в структуре, также присутствует на рентгенограмме АО3 (рис. 17, б) при  $14,1^\circ$  ( $0,626$  нм), но имеет низкую интенсивность по сравнению с интенсивностью основного пика при  $26,6^\circ$ .



**Рис. 17.** Дифрактограммы производных графита АО1 и АО3 (а) и АО3 (б).



**Рис. 18.** КР спектры производных графита АО1 и АО3 (длина волны возбуждения – 514 нм) ((а) и (б) – различные области спектра).

КР спектры (рис. 18) АО1 и АО3 характеризуются наличием интенсивных полос поглощения в области 1580 см<sup>-1</sup> (полоса G) и 1340 см<sup>-1</sup> (полоса D), первая из которых соответствует валентным колебаниям связей С-С в графеновых листах, а вторая появляется при наличии различного рода дефектов в структуре матрицы, в том числе поверхностных групп. Кроме того, в представленных спектрах присутствует обертона полосы D (2D) в области 2700 см<sup>-1</sup>, положение которого, согласно литературе [201], указывает на количество углеродных монослоев в производных графита. В спектре

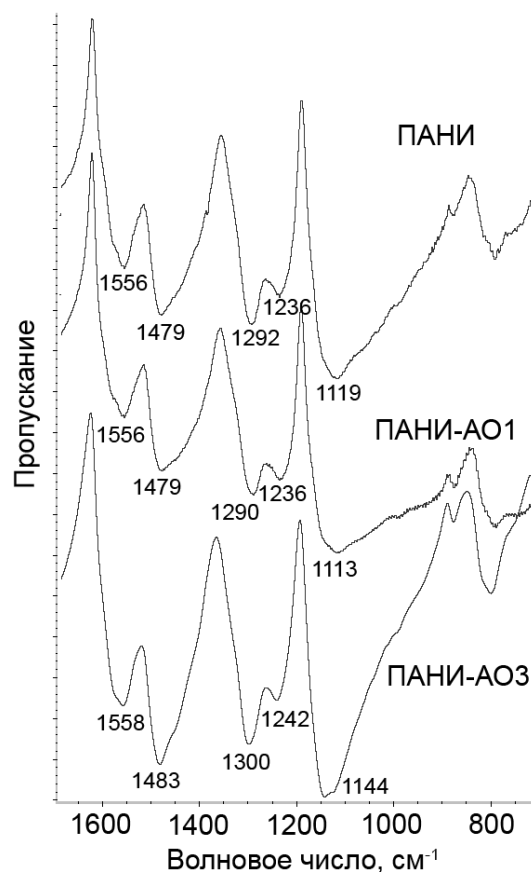
АОЗ данная полоса ( $2695 \text{ см}^{-1}$ ) смещена в область больших волновых чисел по сравнению со спектром АО1 ( $2680 \text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует о большем количестве графеновых слоев в матрице АОЗ по сравнению с матрицей АО1.

Известно [109], что на поверхности углеродных материалов, полученных методом термического расширения, могут присутствовать полярные группы. По данным РФЭС анализа, АО1 содержит меньшее количество кислорода (0,8 масс.%) по сравнению с АОЗ (3,2 масс.%). Значения элементного соотношения О:С составили 0,008 и 0,033 для АО1 и АОЗ, соответственно, что свидетельствует о меньшем количестве поверхностных групп и дефектов в АО1 по сравнению с АОЗ. Детализация состава поверхностных групп на углеродных матрицах показала наличие в спектрах обеих матриц интенсивного пика в области 284,8 эВ, соответствующего связям С-С/С=C ( $sp^3/sp^2$  гибридизации атомов углерода), а также менее интенсивных пиков при 286,5 эВ и 287,3 эВ, относящихся к С-О/С-О-С (гидрокси и эпокси группы) и карбоксильным группам [202], соответственно. Таким образом, методами РСА, РФЭС и КР спектроскопии показано, что АОЗ содержит большее количество графеновых слоев и поверхностных полярных групп, которые могут образовывать водородные и ионные связи с ПАНИ, по сравнению с матрицей АО1.

#### ***4.2.2. Влияние структуры производных графита АО1 и АОЗ на химическую структуру, морфологию и физико-химические свойства продуктов полимеризации анилина в их присутствии.***

Окислительную полимеризацию анилина под действием персульфата аммония в кислой среде (0,09 М HCl,  $pH \approx 1$ ) проводили в присутствии матриц АО1 и АОЗ. Химическую структуру продуктов полимеризации исследовали методом ИК-спектроскопии (рис. 19).

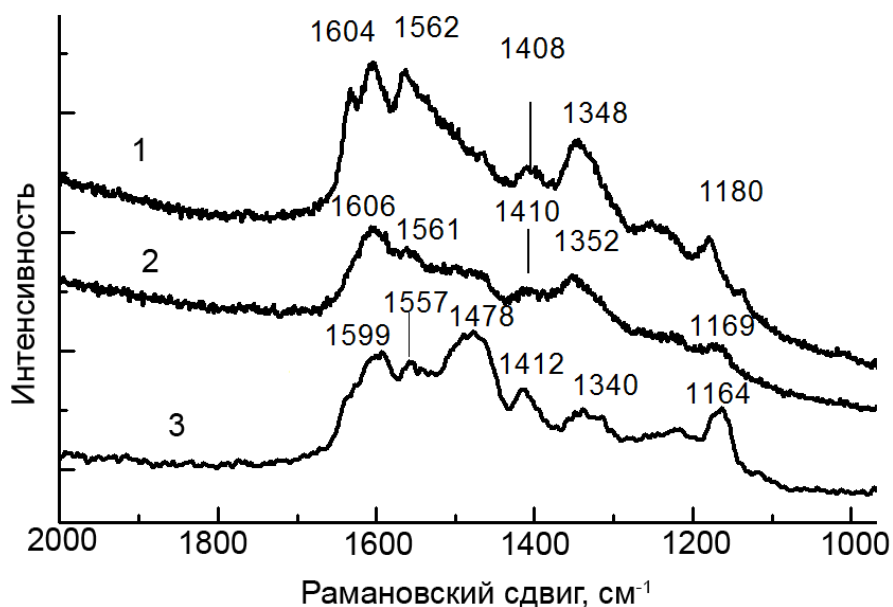




**Рис. 19.** ИК спектры продуктов полимеризации анилина в присутствии производных графита АО1 и АО3 в сравнении со спектром ПАНИ, полученного в отсутствии матрицы.

Как видно из данных, представленных на рис. 19, в спектрах продуктов полимеризации анилина в присутствии производных графита АО1 и АО3 присутствуют полосы поглощения, характерные для ПАНИ:  $1560\text{ см}^{-1}$  - валентные колебания связей  $\text{C}=\text{C}$  в хинондииминных фрагментах [176],  $1480\text{ см}^{-1}$  - валентные колебания связей  $\text{C}-\text{C}$  в фенилендиаминных фрагментах [176],  $1300\text{ см}^{-1}$  - деформационные колебания связи  $\text{C}-\text{N}$  [176],  $1240\text{ см}^{-1}$  и  $1140\text{ см}^{-1}$  - валентные колебания связей  $\text{C}-\text{N}^{+*}$  в полярных структурах [177]. Спектр материала ПАНИ-АО3 характеризуется более сильным сдвигом (разница до  $15\text{ см}^{-1}$ ) полос поглощения ПАНИ по сравнению со спектром ПАНИ, полученного в отсутствии матрицы, чем материал ПАНИ-АО1, что свидетельствует о более сильном взаимодействии между ПАНИ и матрицей в первом случае. Это обусловлено большим количеством полярных групп на поверхности матрицы АО3 по сравнению с матрицей АО1, способных к образованию водородных связей с ПАНИ.

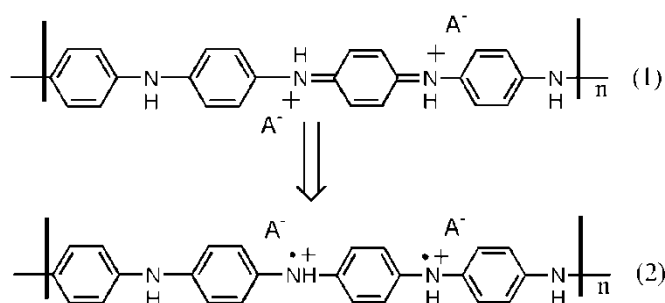
В качестве дополнительного метода исследования химической структуры продуктов полимеризации анилина в присутствии производных графита АО1 и АО3 использовали КР-спектроскопию. КР-спектры продуктов полимеризации анилина в присутствии матриц АО1 и АО3, а также ПАНИ, полученного в отсутствии матрицы, представлены на рис. 20.



**Рис. 20.** КР спектры продуктов полимеризации анилина в присутствии производных графита АО3 (1) и АО1 (2) в сравнении со спектром ПАНИ (3), полученного в отсутствии матрицы (длина волны возбуждения – 514 нм).

КР спектр ПАНИ в форме соли эмеральдина (рис. 20, 3) характеризуется следующими полосами поглощения:  $1599\text{ см}^{-1}$  - валентные колебания связей  $\text{C}=\text{C}$  в хинондииминных фрагментах [203],  $1557\text{ см}^{-1}$  - валентные колебания связей  $\text{C}-\text{C}$  [203],  $1478\text{ см}^{-1}$  - деформационные колебания связей  $\text{C}=\text{N}$  в хинондииминных фрагментах (биполярны) [204],  $1412\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания связей  $\text{C}-\text{C}$  в хинондииминных фрагментах [205],  $1340\text{ см}^{-1}$  - валентные колебания связей  $\text{C}-\text{N}^{+\ast}$  в делокализованных поляронных структурах [206,207],  $1164\text{ см}^{-1}$  - плоскостные колебания связей  $\text{C}-\text{H}$  хиноидных колец (биполярны) [204]. При сравнении описанного спектра со спектрами продуктов полимеризации анилина в присутствии АО1 и АО3 (рис. 20, 1 и 2) видно, что в последних также присутствуют основные полосы ПАНИ в форме соли эмеральдина за исключением полосы  $1480\text{ см}^{-1}$ . Данная

полоса значительно уменьшается по интенсивности при переходе от спектра ПАНИ, полученного в отсутствии матрицы, к спектру материала ПАНИ-АО1 и практически отсутствует в спектре материала ПАНИ-АО3, что свидетельствует о снижении содержания биполяронов в ПАНИ, полученном в присутствии матриц, а также о более сильном взаимодействии ПАНИ с матрицей АО3 по сравнению с АО1. Кроме того, полоса в области  $1165\text{ см}^{-1}$ , присутствующая в спектре ПАНИ, для материалов на основе производных графита смещается в область  $1169\text{ см}^{-1}$  (ПАНИ-АО1) и  $1180\text{ см}^{-1}$  (ПАНИ-АО3), соответственно, что соответствует переходу биполяронов в ПАНИ в полярны (схема 14). Это указывает на взаимодействие ПАНИ и матриц, которое осуществляется за счет водородных связей между аминогруппами ПАНИ и полярными группами на поверхности производных графита (С-О/С-О-С (гидрокси/эпокси группы) и карбоксильные группы), что, согласно литературным данным, способствует стабилизации полярнов в ПАНИ [204].



**Схема 14.** Химическая структура биполяронов (1) и полярнов (2) в ПАНИ.

Электропроводность ПАНИ, АО1, АО3 и нанокomпозиционных материалов на их основе определяли стандартным четырехточечным методом (табл. 2).

**Таблица 2.** Значения электропроводности ПАНИ, АО1, АО3 и нанокomпозиционных материалов на их основе.

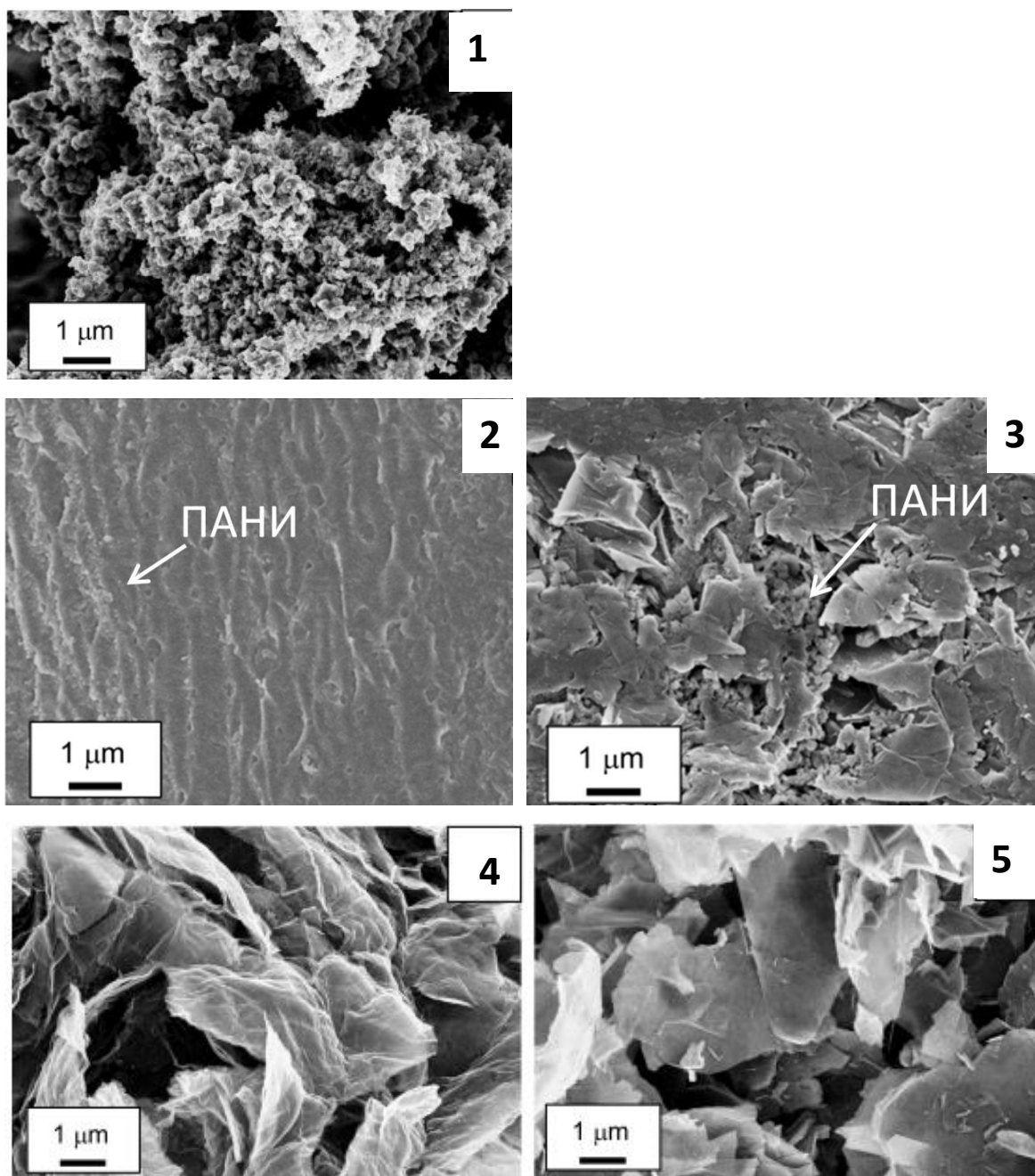
Нанокomпозиционный материал	Электропроводность, См/см
АО1	$60 \pm 10$
АО3	$530 \pm 60$
ПАНИ-АО1	$0,4 \pm 0,1$
ПАНИ-АО3	$3 \pm 1$
ПАНИ	$3 \pm 1$

Проводимость материала ПАНИ-АО1 составляет 0,4 См/см, а ПАНИ-АО3 – 3 См/см, что значительно ниже электропроводности исходных углеродных матриц (АО3 – 530 См/см, АО1 - 60 См/см). Большая электропроводность материала ПАНИ-АО3 по сравнению с композитом ПАНИ-АО1 может быть обусловлена большим содержанием в первом поляронных структур за счет более интенсивного взаимодействия с матрицей, как было показано методом КР-спектроскопии.

Морфология ПАНИ и нанокпозиционных материалов ПАНИ-АО1 и ПАНИ-АО3 изучена методом СЭМ и сопоставлена с морфологией исходных матриц (рис. 21).

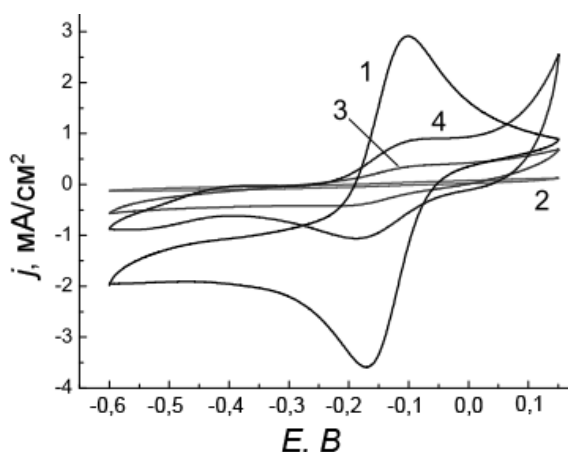
Как видно из рис. 21 (1), полимеризация анилина в кислой среде под действием персульфата аммония в отсутствие матрицы приводит к образованию ПАНИ со сфероподобной морфологией. На изображении нанокпозиционного материала ПАНИ-АО1 (рис. 21, 2), полученного в аналогичных условиях, представлена поверхность углеродной матрицы с незначительным количеством складок и сфероподобными частицами ПАНИ. В отличие от наноккомпозита ПАНИ-АО1 материал ПАНИ-АО3 (рис. 21, 3) характеризуется более развитой поверхностью с большим количеством изломов и также содержит сферические частицы ПАНИ. При сравнении изображений исходных матриц АО1 и АО3 (рис. 21, 4 и 5) видно, что частицы АО1 с малым количеством углеродных монослоев образуют складки, а частицы АО3 имеют плоскую поверхность за счет большего количества монослоев и, соответственно, большей жесткости. Таким образом, можно сделать вывод, что морфология поверхности нанокпозиционных материалов ПАНИ-АО1 и ПАНИ-АО3 обусловлена структурой соответствующих матриц.

Метод сканирующей электронной микроскопии позволяет изучить поверхность нанокпозиционных материалов на основе ПАНИ и производных графита, но при этом не дает представления об их внутренней структуре, в частности, о распределении проводящей углеродной матрицы в наноккомпозите. Однако, если перевести ПАНИ в непроводящее состояние, то можно выделить вклад матрицы в электропроводность наноккомпозита и оценить ее распределение в объеме материала.



**Рис. 21.** СЭМ изображения ПАНИ (1), полученного в отсутствии матрицы, композиционных материалов ПАНИ-АО1 (2) и ПАНИ-АО3 (3) (полимеризация при  $m(\text{АНИ}):m(\text{АО}) = 1:2,2$ ,  $c(\text{АНИ})=c(\text{АПС})=c(\text{HCl})=0,09 \text{ М}$ ) в сравнении с изображениями исходных матриц АО1 (4) и АО3 (5).

Одним из подходов для решения данной задачи может быть использование циклической вольтамперометрии в присутствии окислительно-восстановительной пары (соединение-маркер), которая характеризуется редокс переходом в диапазоне потенциалов, в котором ПАНИ находится в непроводящей восстановленной форме лейкоэмеральдина [208]. Таким образом, электрохимический отклик, связанный с окислением или восстановлением соединения-маркера в данных условиях, обусловлен исключительно формированием непрерывной фазы углеродной матрицы в составе композита. В данной работе в качестве подобного маркера использовали комплекс  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ , который в диапазоне потенциалов  $-0,6 - 0,15$  В отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/3$  М  $\text{KCl}$ , в котором ПАНИ находится в восстановленной форме лейкоэмеральдина [193], претерпевает обратимый редокс переход  $\text{Ru}(\text{II})/\text{Ru}(\text{III})$ . Величина тока на полученных вольтамперограммах (рис. 22) пропорциональна степени протекания реакций окисления/восстановления пары  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$ , протекающих на поверхности рабочего электрода.



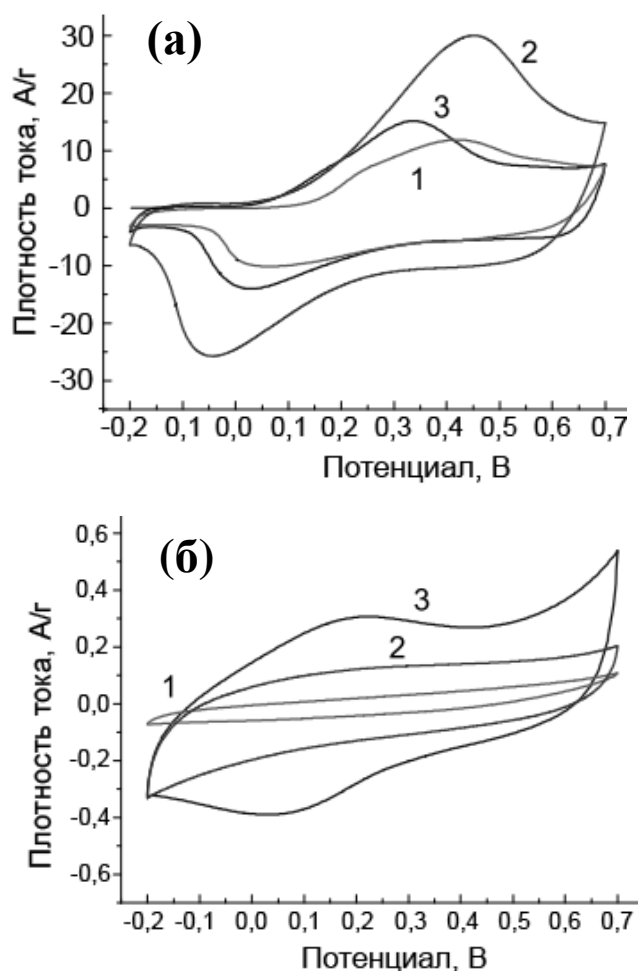
**Рис. 22.** ЦВА стеклоуглеродной подложки (1), ПАНИ, полученного в отсутствие матрицы (2), нанокпозиционных материалов ПАНИ-АО1 (3) и ПАНИ-АО3 (4), зарегистрированные в растворе 1 мМ  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  (рН 9,5, 5 цикл). Фоновый электролит - 0,1 М  $\text{KNO}_3$ , скорость развертки потенциала 50 мВ/с.

На рис. 22 (кривая 1) представлена контрольная вольтамперограмма стеклоуглеродного электрода, использовавшегося в качестве инертной электропроводящей подложки для электрохимического изучения ПАНИ и нанокпозиционных композитов на его основе, 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 Ru(II) в Ru(III)) и  $-0,17$  В (переход Ru(III) в Ru(II)), соответственно. Как видно из рис. 22 (кривая 2) ПАНИ, нанесенный на стеклоуглеродную подложку, не обладает электрохимической активностью в изученных условиях ввиду того, что находится в непроводящей восстановленной форме в использованном диапазоне потенциалов  $-0,6$ - $0,15$  В. Однако, в отличие от ПАНИ, нанокпозиционные материалы ПАНИ-АО1 и ПАНИ-АО3 характеризуются электрохимическим откликом на комплекс на основе рутения и полученные значения потенциалов окисления/восстановления практически не отличаются от зарегистрированных для контрольной ЦВА стеклоуглеродного электрода. Это свидетельствует о том, что в описанных условиях, несмотря на непроводящее состояние ПАНИ, нанокпозиционные материалы сохраняют электропроводность, что может быть обусловлено только наличием в структуре материала непрерывной фазы матрицы. Как видно из рис. 22 (кривые 3 и 4), ЦВА нанокпозиционных материалов на основе ПАНИ и АО1/АО3 характеризуются меньшей величиной плотности тока по сравнению с вольтамперограммой стеклоуглеродного электрода. На вольтамперограммах регистрируемая плотность тока пропорциональна площади поверхности электрода, доступной для протекания окислительно-восстановительной реакции. При использовании на поверхности рабочего электрода нанокпозиционных ПАНИ-АО1/АО3 поверхность электропроводящей углеродной матрицы частично закрыта непроводящим в условиях эксперимента ПАНИ, что снижает эффективную площадь поверхности электрода, доступную для протекания электрохимической реакции. При этом ПАНИ-АО3 обладает большей электроактивностью (большей плотностью тока на ЦВА) по сравнению с нанокпозиционным ПАНИ-АО1, что может быть обусловлено большей площадью поверхности нанокпозиционного материала на основе АО3, как следует из изображений, полученных методом СЭМ (рис. 21).

В предыдущей главе показано, что способность МНТ, содержащих на поверхности фрагменты аморфного углерода с карбоксильными группами, выступать в качестве высокомолекулярных противоионов для ПАНИ обуславливает повышение устойчивости нанокпозиционных ПАНИ-МНТ к депротонированию при повышении pH. Как показано выше, ПАНИ в составе нанокпозиционных материалов на основе производных графита также может взаимодействовать с матрицами за счет наличия полярных групп на их поверхности. Соответственно, влияние pH среды на электроактивность

нанокомпозиционных материалов ПАНИ-АО1 и ПАНИ-АО3 изучено методом ЦВА. Вольтамперограммы (рис. 23) регистрировали в рН 0 и рН 6, где ПАНИ, полученный в отсутствие матрицы и допированный соляной кислотой, находится в протонированной и депротонированной форме, соответственно.



**Рис. 23.** 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.

Как видно из рис. 23 (а), на ЦВА ПАНИ и нанокомпозиционных материалов ПАНИ-АО1 и ПАНИ-АО3 при рН 0 присутствует широкий пик окисления в области 0,35 В, соответствующий переходу из полностью восстановленной формой ПАНИ (лейкоэмеральдина) в его катион-радикальную форму (соль эмеральдина). Удельная редокс емкость ПАНИ, ПАНИ-АО1 и ПАНИ-АО3 составила 131 Ф/г, 257 Ф/г и 136 Ф/г, соответственно, что сопоставимо с данной величиной для подобных материалов, полученных в литературе [132]. Из представленных значений следует,

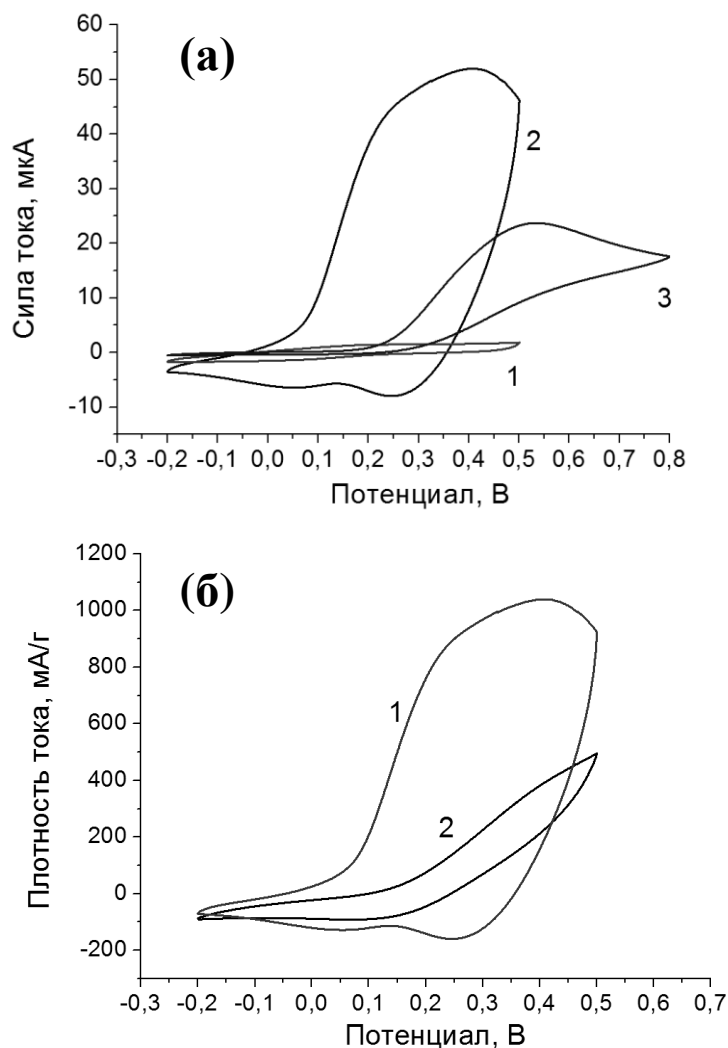


что введение матрицы АО1 в состав нанокompозита на основе ПАНИ приводит к увеличению его редокс емкости по сравнению с ПАНИ, полученным без матрицы, что обусловлено облегчением редокс переходов ПАНИ в нанокompозите за счет стэкинг взаимодействия с матрицей [209]. Следует отметить, что удельная емкость нанокompозита ПАНИ-АО3 соответствует данному значению для ПАНИ, полученного в отсутствии матрицы, и существенно меньше емкости ПАНИ-АО1. В данном случае это обусловлено менее интенсивным стэкинг взаимодействием между ПАНИ и матрицей АО3 по сравнению с АО1, что обусловлено большим количеством полярных групп на поверхности АО3.

При переходе к рН 6 (рис. 23, б) описанный выше переход из лейкоэмеральдина в эмеральдина присутствует только на вольтамперограмме материала ПАНИ-АО3 в области 0,2 В. При этом вольтамперограммы ПАНИ и нанокompозита ПАНИ-АО1 характеризуются отсутствием редокс пиков ПАНИ. Из представленных данных видно, что при нейтральном рН нанокompозиционный материал ПАНИ-АО3 сохраняет электроактивность в отличие от нанокompозита ПАНИ-АО1. Это обусловлено тем, что при повышении рН карбоксильные группы на поверхности матриц диссоциируют и способны выступать в качестве противоиона для ПАНИ. На основании полученных результатов можно заключить, что наличие в матрице АО3 по сравнению с АО1 большего количества кислородсодержащих групп, способных взаимодействовать с ПАНИ, приводит к стабильности нанокompозиционного материала ПАНИ-АО3 к депротонированию при повышении рН.

Наличие электрохимической редокс активности при нейтральном рН для нанокompозиционного материала ПАНИ-АО3 может лежать в основе его практического применения для определения биологически активных соединений при физиологических значениях рН. В данной работе в качестве модельного соединения использовали аскорбиновую кислоту, которая является важным компонентом функционирования соединительной ткани и иммунной системы человека [159]. Из литературных данных [155] известно, что ПАНИ обладает электрокаталитической активностью по отношению к аскорбиновой кислоте, что сопровождается увеличением интенсивности пика окисления аскорбиновой кислоты, а также его смещением в область меньших потенциалов на ПАНИ-электроде по сравнению с инертным электродом. Таким образом, данный эффект помимо увеличения величины

отклика позволяет также повысить селективность при амперометрическом определении аскорбиновой кислоты с применением электродов на основе ПАНИ. Действительно, уменьшение потенциала окисления аскорбат иона позволяет понизить рабочий потенциал амперометрического определения, что в свою очередь обуславливает снижение вероятности протекания возможных побочных процессов окисления мешающих ионов.



**Рис. 24.** Циклические вольтамперограммы: (а) - нанокompозита ПАНИ-АОЗ в 0,1 М  $\text{KNO}_3$  (1) и  $10^{-2}$  М растворе аскорбата натрия (рН 7,3) (2) и стеклоуглеродного электрода в  $10^{-2}$  М раствора аскорбата натрия (3); (б) - ПАНИ-АОЗ в  $10^{-2}$  М растворе аскорбата натрия (1) и ПАНИ в  $10^{-2}$  М растворе аскорбата натрия (2). Фоновый электролит - 0,1 М  $\text{KNO}_3$ , рН 6,5. Скорость развертки потенциала 50 мВ/с.

Как видно из рис. 24 (а), кривая 1, нанокompозит ПАНИ-АОЗ характеризуется низкой электроактивностью в растворе, содержащем только фоновый электролит (0,1 М  $\text{KNO}_3$ ). Однако, при переходе к раствору, содержащему  $10^{-2}$  М аскорбата

натрия, на вольтамперограмме ПАНИ-АОЗ (рис. 24 (а), кривая 2), при повышении величины прикладываемого потенциала с  $-0,2$  В до  $0,5$  В появляется интенсивный пик окисления аскорбат иона в области  $0,4$  В, который смещен в область меньших потенциалов и имеет большую максимальную величину силы тока по сравнению с пиком окисления аскорбата на инертном стеклоуглеродном электроде (рис. 24 (а), кривая 3), что свидетельствует о наличии явно выраженного электрокаталитического эффекта. Данный эффект позволяет увеличить величину отклика и повысить селективность при амперометрическом определении аскорбиновой кислоты с применением электродов на основе ПАНИ. Как видно из рис. 24 (б), кривая 2, для ПАНИ, полученного в отсутствие углеродных матриц, вследствие отсутствия у него электроактивности при рН 6 (как показано выше, см. рис. 23 (б)) пик окисления аскорбата практически отсутствует.

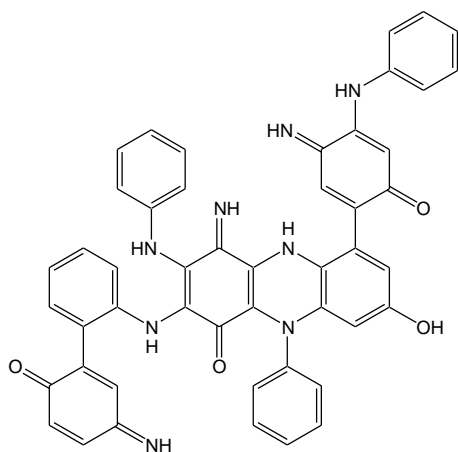
На основании полученных данных продемонстрировано, что введение в состав нанокompозита на основе ПАНИ углеродной матрицы АОЗ приводит к возможности его использования для определения аскорбиновой кислоты при физиологических рН, при которых использование ПАНИ в таком качестве невозможно вследствие отсутствия у него электроактивности в указанных условиях.

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 нанокompозиционные материалы характеристик, 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, сохранение композитами способности к электрокатализу окисления аскорбиновой кислоты в интервале рН 0-6 по сравнению с аналогичной способностью исходного ПАНИ только в области рН 0-1 и возможность использования композитов для определения аскорбиновой кислоты при физиологических рН, при которых использование ПАНИ в таком качестве невозможно вследствие отсутствия у него электроактивности в указанных условиях.

### ***4.3. Получение и свойства полианилина на электродах на основе графита. Применение данной системы для потенциометрического определения аскорбиновой кислоты***

В предыдущей главе было показано, что композиционный материал на основе ПАНИ и производных графита может использоваться для электрохимического определения аскорбиновой кислоты при нейтральном рН. С целью изучения влияния условий полимеризации анилина (концентрация мономера, рН среды) и химической структуры продукта на его реакционную способность в окислительно-восстановительных взаимодействиях и создания простого в получении, компактного, чувствительного потенциометрического сенсора для определения аскорбиновой кислоты в растворе в качестве матрицы для полимеризации анилина использовали электроды на основе графита (Русенс, Россия).

Как показано в обзоре литературы, химическая полимеризация анилина в присутствии окислителя персульфата аммония в кислой среде приводит к образованию эмеральдиновой соли полианилина [16,29]. Химической структурой образующегося продукта можно управлять путем варьирования условий полимеризации, прежде всего рН реакционной среды. Например, в работе [30] показано, что при слабокислых или щелочных рН в продукте полимеризации наблюдается образование феназиновых структур. Известно также [13], что в процессе полимеризации анилина происходит возрастание кислотности среды и химический состав полученного продукта в основном определяется значением рН, при котором останавливают реакцию [32]. Таким образом, для исключения влияния изменения рН среды в процессе полимеризации в ряде работ изучение влияния рН реакционной среды на структуру и свойства продуктов полимеризации анилина полимеризацию проводили в буферных растворах. В частности, в работе [33] показано образование преимущественно производных иминоквинона и феназина (схема 15) при проведении реакции в буферном растворе с нейтральным рН. На структуру и свойства образующегося продукта, кроме того, оказывают влияние концентрация анилина в реакционной смеси и время полимеризации [29].

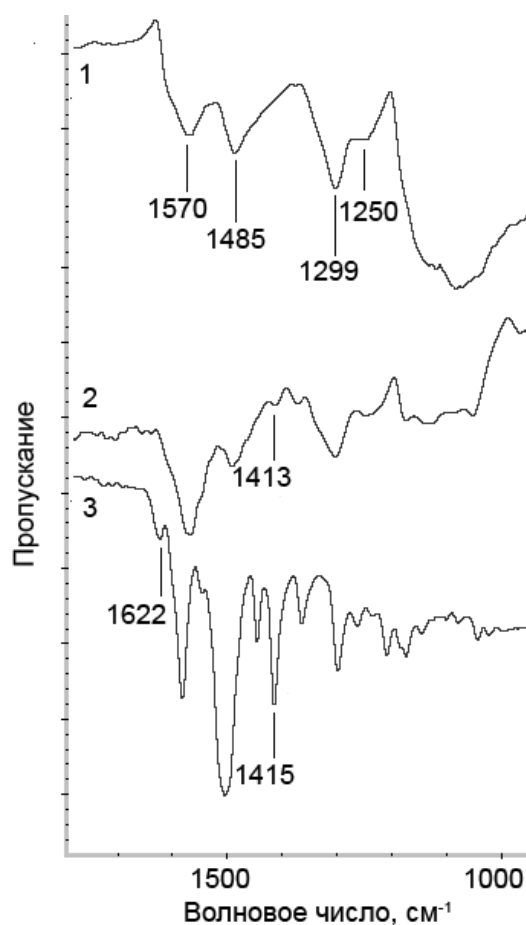


**Схема 15.** Химическая структура продукта полимеризации анилина в буферном растворе с нейтральным рН, предложенная в работе [33].

#### **4.3.1. Влияние условий полимеризации анилина на поверхности электродов на основе графита на химическую структуру полученных продуктов**

Влияние условий полимеризации анилина на химическую структуру и электрохимические свойства продуктов, образующихся на поверхности электродов на основе графита, исследовали следующим образом: при концентрациях анилина (0,18 М и 0,025 М) варьировали рН реакционной среды (рН 0 (1 М НСl) и рН 7 (фосфатный буферный раствор)). ИК-спектры продуктов реакций приведены на (рис. 25).

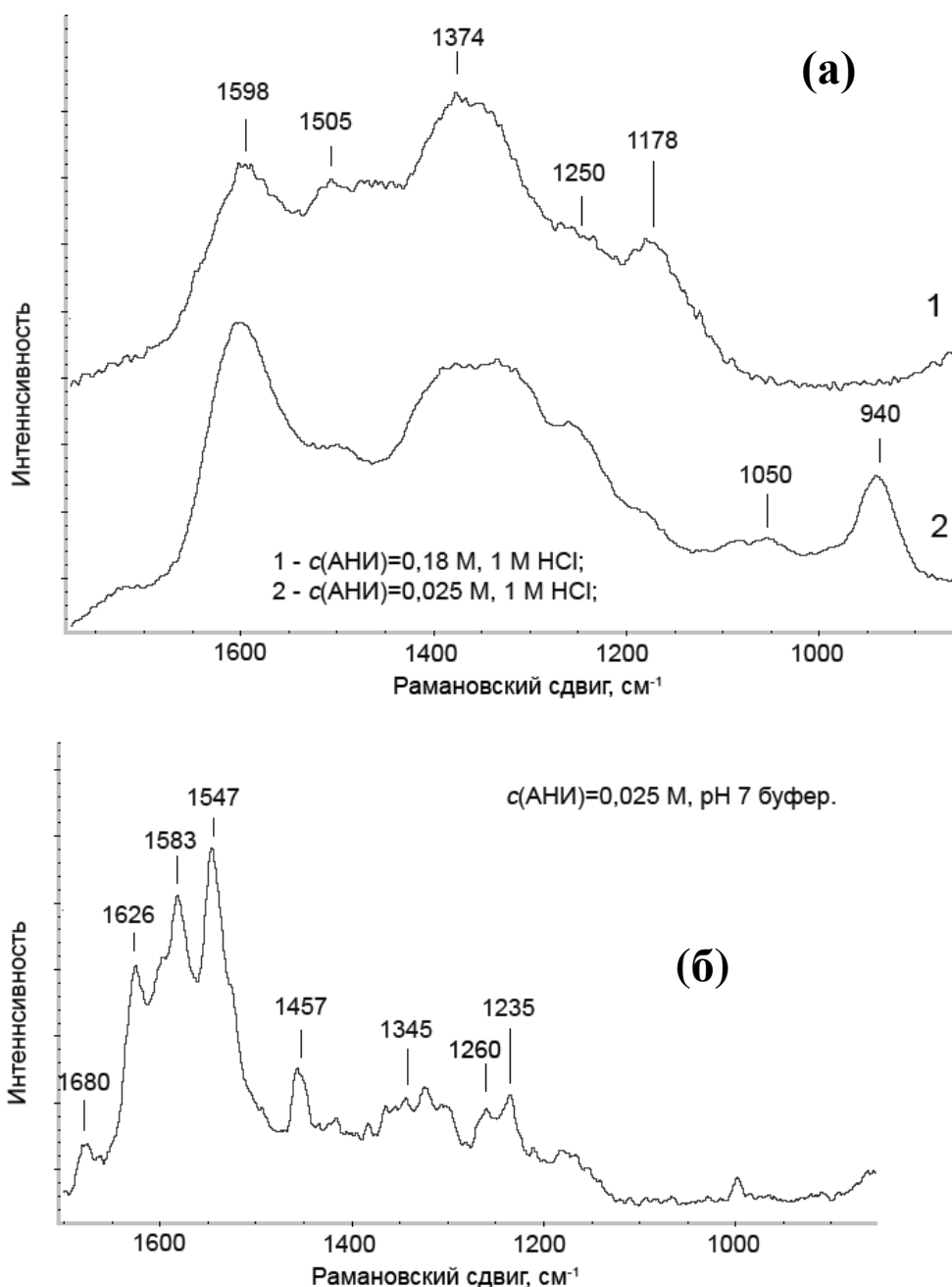
Как видно из рис. 25, все спектры содержат основные полосы поглощения, характерные для ПАНИ: в области  $1570\text{ см}^{-1}$  - валентные колебания связей  $\text{C}=\text{C}$  в хинондииминных фрагментах [176],  $1485\text{ см}^{-1}$  - валентные колебания связей  $\text{C}-\text{C}$  в фенилендиаминных фрагментах [176],  $1299\text{ см}^{-1}$  – деформационные колебания связей  $\text{C}-\text{N}$  [176],  $1250\text{ см}^{-1}$  - валентные колебания связей  $\text{C}-\text{N}^{+*}$  в поляронных структурах [177]. Возрастание соотношения интенсивностей полос поглощения при  $1570\text{ см}^{-1}$  и  $1500\text{ см}^{-1}$  (мера степени окисления ПАНИ), наблюдающееся для спектра ПАНИ, полученного при меньшей 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.



**Рис. 25.** ИК-спектры продуктов полимеризации анилина на поверхности электродов на основе графита, полученных с использованием различных концентраций мономера и варьированием pH реакционной среды: 1 –  $c(\text{АНИ}) = 0,18$  М, 1 М HCl; 2–  $c(\text{АНИ}) = 0,025$  М, 1 М HCl; 3 –  $c(\text{АНИ}) = 0,025$  М, буферный раствор pH 7.

В работах [33,206,210] полосу поглощения при  $1415\text{ см}^{-1}$  относят к колебаниям феназиновых фрагментов, которые могут образовываться на начальных стадиях реакции полимеризации анилина. Данную полосу обычно не наблюдают в спектрах ПАНИ, образующегося при низких рН. Однако, ИК-спектр поли-о-фенилендиамина, содержащего феназиновое кольцо, не содержит полосу поглощения при  $1415\text{ см}^{-1}$  [211]. Кроме того, образование феназиновых фрагментов на начальных стадиях полимеризации не наблюдали с использованием метода ядерного магнитного резонанса [212]. Таким образом, однозначное отнесение этой полосы к феназиновым фрагментам представляется затруднительным в связи с противоречивостью литературных данных. Наличие в спектре продукта полимеризации при концентрации мономера  $0,025\text{ М}$  (рН 7) полосы поглощения  $1415\text{ см}^{-1}$  в совокупности с полосой  $1620\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания связей  $\text{C}=\text{N}$  [178] и  $\text{C}=\text{O}$  [179], соответственно) свидетельствует о содержании в продукте окисленных олигомеров анилина с иминохиноидными структурами. Интенсивность полосы поглощения при  $1415\text{ см}^{-1}$  уменьшается при переходе от спектра продукта полимеризации в нейтральной среде ( $0,025\text{ М}$ , рН 7) к спектру продукта, полученного при меньшей концентрации мономера при низком рН ( $0,025\text{ М}$ , рН 0), и данная полоса отсутствует в спектре продукта полимеризации при большей концентрации анилина при низком рН ( $0,18\text{ М}$ , рН 0). Это указывает на уменьшение содержания фрагментов 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 электроде на основе графита при  $0,025\text{ М}$  АНИ и рН 7. При полимеризации анилина при низком рН и разбавленном растворе мономера ( $0,025\text{ М}$ , рН 0) их количество снижается, и они полностью отсутствуют при увеличении концентрации мономера ( $0,18\text{ М}$ , рН 0).

Дополнительным способом идентификации олигомеров анилина является КР спектроскопия. (рис. 26)



**Рис. 26.** КР-спектры продуктов полимеризации анилина на поверхности электродов на основе графита, полученных с использованием различных концентраций мономера и варьированием pH реакционной среды: (а) –  $c(\text{АНИ}) = 0,18 \text{ M}$ ,  $1 \text{ M HCl}$  (1) и  $c(\text{АНИ}) = 0,025 \text{ M}$ ,  $1 \text{ M HCl}$  (2), длина волны возбуждения -  $780 \text{ нм}$ ; (б) –  $c(\text{АНИ}) = 0,025 \text{ M}$ , pH 7 буфер, длина волны возбуждения -  $532 \text{ нм}$ .

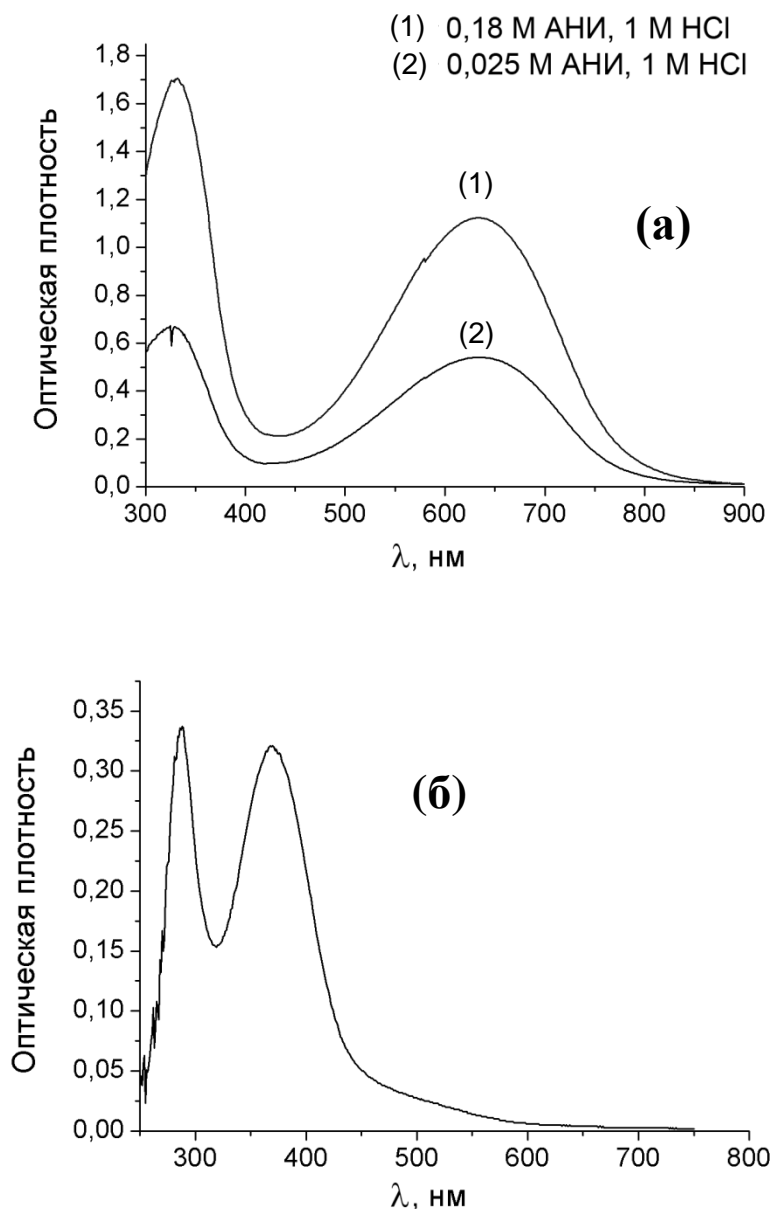
КР-спектры обоих продуктов полимеризации анилина при pH 0 (рис. 26 (а), кривые 1 и 2) содержат полосы, характерные для ПАНИ в форме соли эмеральдина, при  $1598 \text{ см}^{-1}$  – валентные колебания связей  $\text{C}=\text{C}$  в хинондииминных фрагментах [203],  $1505 \text{ см}^{-1}$  – деформационные колебания связей  $\text{C}=\text{N}$  в



хинондииминных фрагментов [203],  $1375\text{-}1325\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания связей  $\text{C-N}^{+*}$  в делокализованных поляронных структурах [206,207],  $1250\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания свящей  $\text{C-N}$  в фенилендиаминных, хинондииминных и поляронных фрагментах [206],  $1178\text{ см}^{-1}$  – плоскостные колебания связей  $\text{C-H}$  бензольных колец [206]. Однако, спектр продукта полимеризации при концентрации мономера  $0,025\text{ М}$  ( $\text{pH } 0$ ) (рис. 26 (а), кривая 2) содержит новые полосы  $1050\text{ см}^{-1}$  и  $940\text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания  $\text{C-H}$  в терминальных монозамещенных бензольных кольцах [213]). Таким образом, снижение концентрации мономера с  $0,18\text{ М}$  до  $0,025\text{ М}$  ( $\text{pH } 0$ ) в полимеризационной смеси приводит к образованию продукта с содержанием олигомеров.

КР-спектр продукта полимеризации анилина при  $\text{pH } 7$  (рис. 26, б) содержит полосы поглощения при  $1680\text{ см}^{-1}$  –  $\text{C=O}$  группа [179],  $1626\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания связей  $\text{C-C}$  бензольных колец [203],  $1583\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания связей  $\text{C=C}$  хиноидных колец [206],  $1547\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания связей  $\text{C-C}$  [203],  $1457\text{ см}^{-1}$  – деформационные колебания связей  $\text{C=N}$  в хинондииминных фрагментах [206] или валентные колебания связей  $\text{-N=N-}$  в азобензоле [214],  $1345\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания связей  $\text{C-N}^{+*}$  в делокализованных поляронных структурах [206],  $1260\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания связей  $\text{C-N}$  в фрагментах олигомеров анилина [215],  $1235\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания связей  $\text{C-N}$  в фенилендиаминных, хинондииминных и поляронных фрагментах [206]. Полосы при  $1626\text{ см}^{-1}$ ,  $1583\text{ см}^{-1}$  и  $1260\text{ см}^{-1}$  отвечают окисленным фрагментам олигомеров анилина [213], а полоса  $1457\text{ см}^{-1}$  - окисленным фрагментам олигомеров анилина или фрагментам азобензола. Можно заключить, что химическая структура продукта полимеризации анилина при  $\text{pH } 7$  значительно отличается от структуры продуктов полимеризации при  $\text{pH } 0$ , что коррелирует с данными ИК-спектроскопии.

Электронные спектры продуктов полимеризации анилина (растворы в  $\text{N}$ -метилпирролидоне) при различных  $\text{pH}$  в отсутствии матрицы представлены на рис. 27.

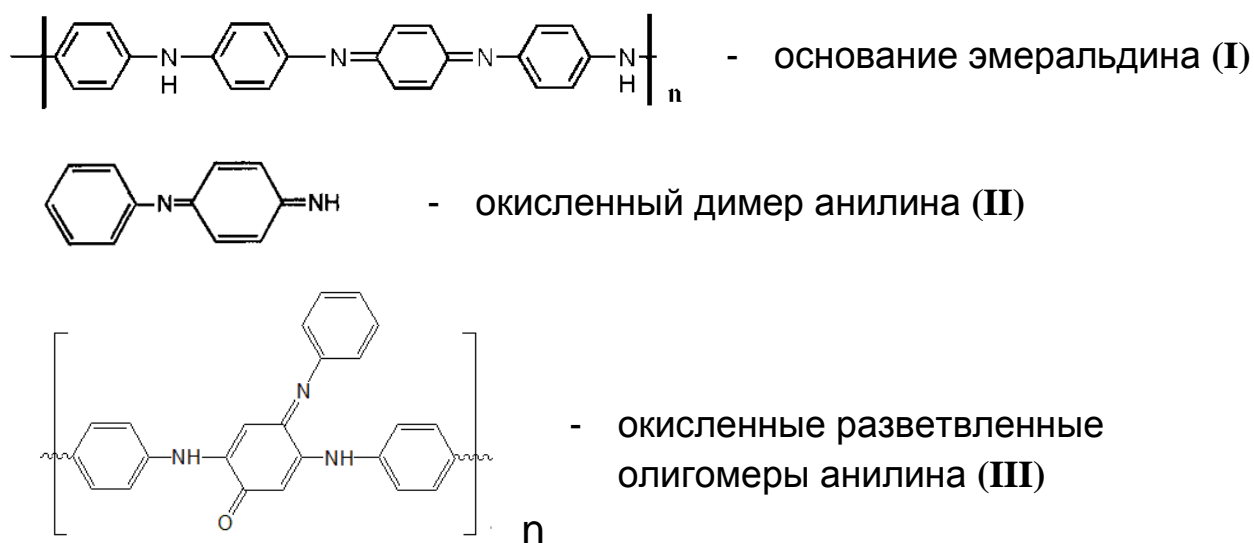


**Рис. 27.** Электронные спектры поглощения растворов в N-метилпирролидоне продуктов полимеризации анилина, синтезированных в отсутствии матрицы в кислой (а) и нейтральной среде (б).

Спектры растворов продуктов полимеризации при рН 0 (рис. 27, а) аналогичны и содержат полосы поглощения с максимумами при 330 нм ( $\pi$ - $\pi^*$  переходы бензольных колец) и 635 нм (хиноидные фрагменты), отвечающие основанию эмеральдина [176]. Спектр раствора продукта полимеризации при рН 7 (рис. 27, б) существенно отличается от спектров продуктов, синтезированных в кислой среде, и содержит полосу поглощения с максимумом при 295 нм, соответствующую  $\pi$ - $\pi^*$  переходам

электронов в бензольных кольцах, наличие которой свидетельствует о присутствии олигомеров [176], и полосу при 365 нм, отвечающую разветвленным [210] и иминохиноидным [216] фрагментам в составе продукта полимеризации. Из данных ИК-спектроскопии можно было ожидать, что в спектре продукта полимеризации при меньшей концентрации мономера в кислой среде будут также присутствовать полосы поглощения, соответствующие олигомерам анилина. Их отсутствие может быть связано с их перекрыванием с более интенсивной полосой поглощения с максимумом при 330 нм, поскольку по данным ИК-спектроскопии лишь небольшое количество олигомеров включено в данный продукт. Таким образом, возрастание pH реакционной среды с 0 до 7 приводит к значительному обогащению продуктов полимеризации олигомерами анилина, что подтверждается коррелирующими между собой данными электронной и колебательной спектроскопии.

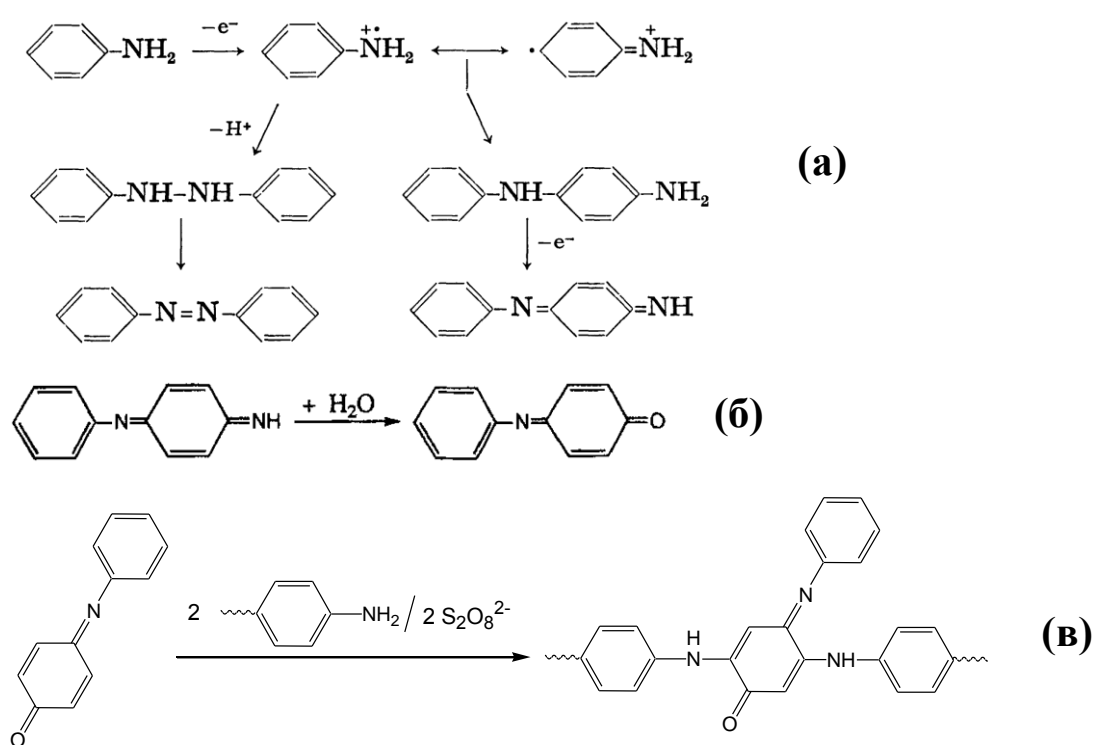
На схеме 16 представлены схематические изображения структур, которые образуются при полимеризации анилина в зависимости от pH полимеризационной среды по данным ИК и КР спектроскопии.



**Схема 16.** Схематические изображения структур, которые образуются при полимеризации анилина в зависимости условий по данным ИК и КР спектроскопии: I - 0,18 М АНИ, pH 0, II - 0,025 М АНИ, pH 0, III - 0,025 М АНИ, pH 7.

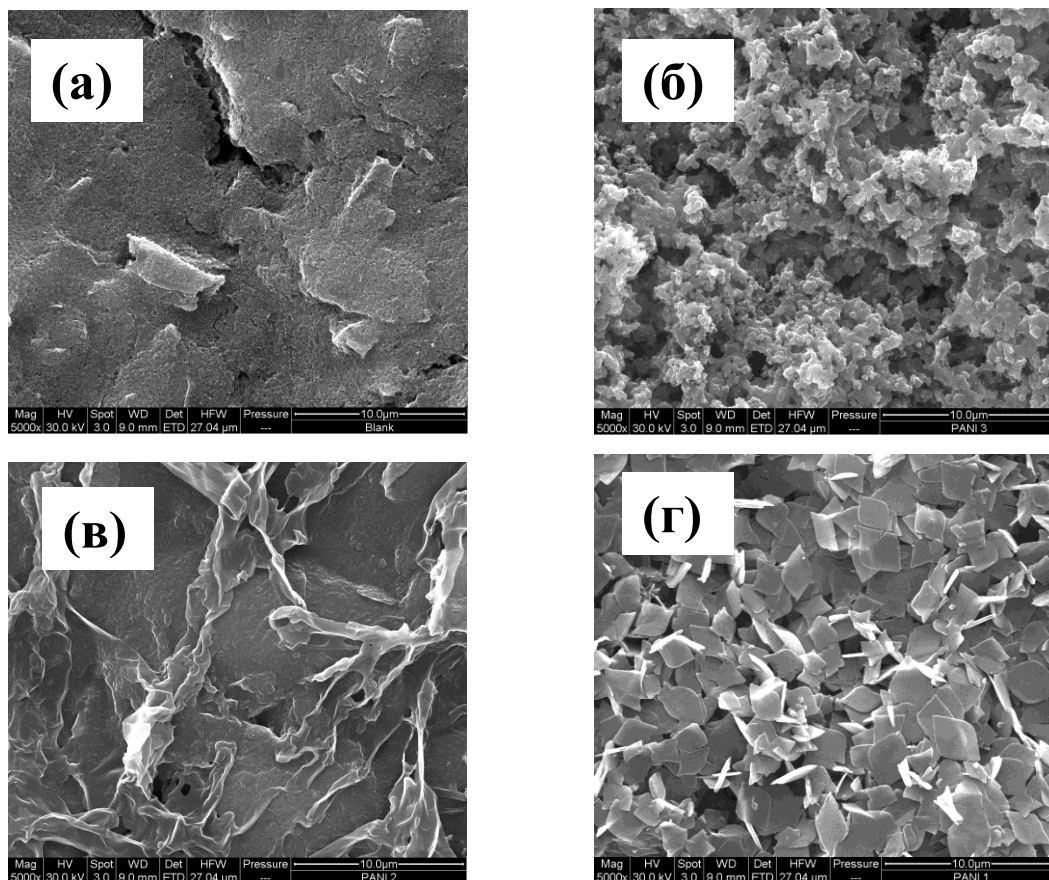
Согласно полученным данным, количество олигомерных фрагментов возрастает (II и III), а фрагментов эмеральдина (I) уменьшается при изменении условий полимеризации в следующем порядке: полимеризация анилина в концентрированном

растворе в кислой среде (0,18 М АНИ, рН 0), полимеризация мономера в разбавленном растворе в кислой среде (0,025 М АНИ, рН 0) и полимеризация анилина в буферном растворе рН 7 (0,025 М АНИ, рН 7). Условия полимеризации анилина ( $c(\text{АНИ}) = 0,18 \text{ М}$ , 2 часа,  $4^\circ\text{C}$ ) при рН 0 (1 М НСl) под действием окислителя персульфата аммония являются общепринятыми [16] для получения полианилина в форме соли эмеральдина. Снижение концентрации анилина приблизительно на порядок ( $c(\text{АНИ}) = 0,025 \text{ М}$ ) вызывает снижение скорости полимеризации, что приводит к образованию олигомеров анилина. При рН 7 на начальных стадиях полимеризации наблюдается образование азобензола [217] и N-фенил-п-фенилендиамина (димера анилина) [217]. N-фенил-п-фенилендиамин затем окисляется и гидролизуется с образованием N-фенил-1,4-иминохинона [218], который в дальнейшем выступает в качестве субстрата в реакции присоединения по Михаэлю анилина или его олигомеров [33]. Механизм образования продуктов полимеризации анилина при рН 7 представлен на схеме 17.



**Схема 17.** Механизм образования продуктов окислительной полимеризации анилина при нейтральном рН: а – образование азобензола и N-фенил-п-фенилендиимина (окисленного димера анилина) [217], б – гидролиз N-фенил-п-фенилендиимина [218], в – присоединение по Михаэлю анилина или его олигомеров к N-фенил-1,4-иминохинону [33].

Морфологию поверхности продуктов полимеризации анилина в различных условиях исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 28).



**Рис. 28.** СЭМ-изображения ПАНИ на поверхности графитовых электродов, полученного с использованием различных концентраций мономера и варьированием рН реакционной среды: а – исходный графитовый электрод; б –  $c(\text{АНИ}) = 0,18 \text{ М}$ ,  $1 \text{ М HCl}$ ; в–  $c(\text{АНИ}) = 0,025 \text{ М}$ ,  $1 \text{ М HCl}$ ; г –  $c(\text{АНИ}) = 0,025 \text{ М}$ , буферный раствор рН 7.

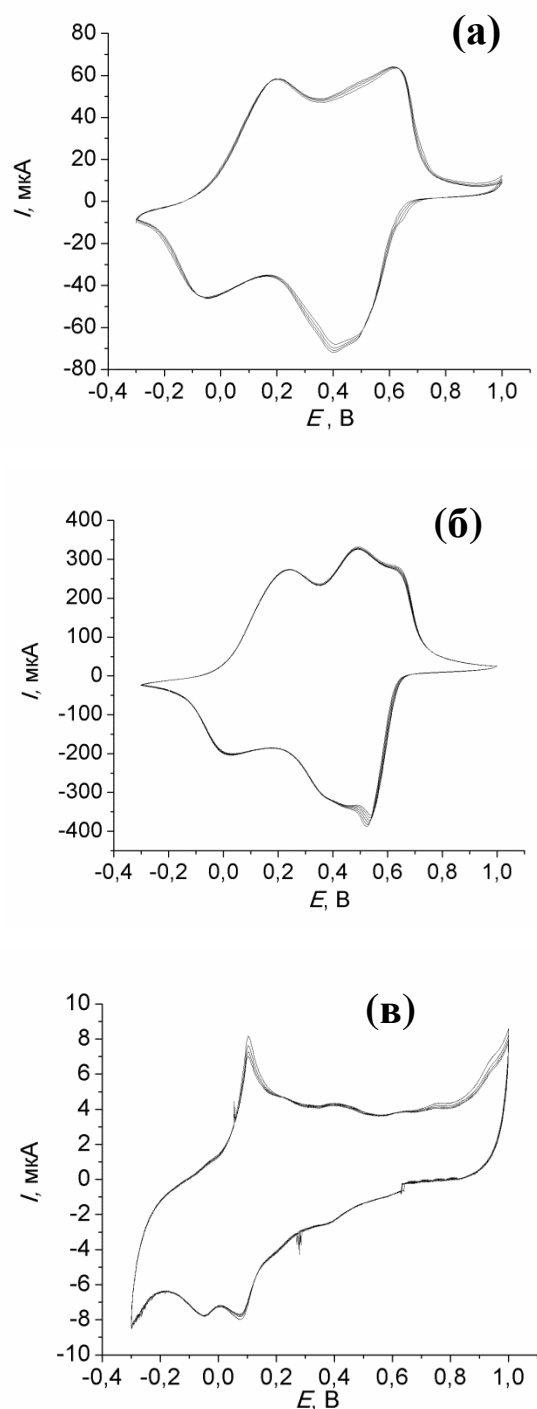
Как видно из рис. 28 (б), поверхность продукта полимеризации анилина при концентрации мономера  $0,18 \text{ М}$  и рН 0 представляет собой сферические частицы ПАНИ с диаметром  $100\text{-}200 \text{ нм}$ , которые формируют агломераты размером до нескольких микрометров. Эмеральдиновая соль ПАНИ в аналогичной морфологии образуется при полимеризации анилина в данных условиях в отсутствие матрицы [30]. При снижении концентрации мономера с  $0,18 \text{ М}$  до  $0,025 \text{ М}$  при рН 0 на поверхности графитовой матрицы наблюдается образование тонких складчатых слоев ПАНИ (видна подложка) (рис. 28, в), которые по морфологии отличаются от ассоциатов сферических частиц соли эмеральдина, изображенных на (рис. 28, б).

Возрастание рН полимеризационной среды (рис. 28, г) с рН 0 до рН 7 приводит к значительному изменению морфологии частиц – наблюдается образование микропластинок с размерами сторон до нескольких микрометров. Известно [30], что повышение рН полимеризационной среды приводит к снижению скорости полимеризации анилина и увеличению продолжительности индукционного периода. В результате продукт полимеризации обогащается олигомерами, самоорганизация которых способствует формированию упорядоченных макроструктур. Таким образом, можно заключить, что условия окислительной полимеризации анилина влияют на структуру ее продуктов, которая, в свою очередь, влияет на их морфологию.

#### ***4.3.2. Электрохимические свойства продуктов полимеризации анилина, полученных при различных условиях, на поверхности электродов на основе графита***

Распространенным способом исследования электрохимической активности проводящих полимеров является циклическая вольтамперометрия (ЦВА). Выше было показано, что полимеризация анилина на поверхности электродов на основе графита в зависимости от условий приводит к образованию продуктов, содержащих фрагменты различных химических структур (схема 16). Таким образом, для исследования влияния указанных структур на электрохимическую активность продукты полимеризации анилина изучали методом ЦВА (рис. 29).

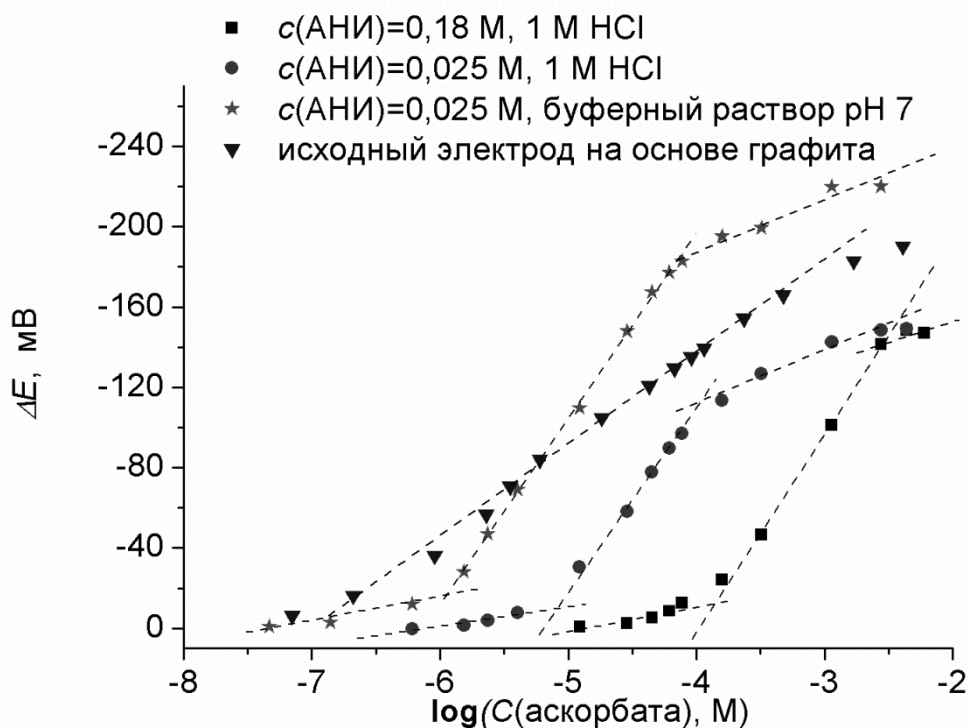
Как видно из рис. 29 (а), вольтамперограмма продукта полимеризации анилина при концентрации мономера 0,18 М при рН 0 содержит пики в области  $\sim 0,2$  В и  $\sim 0,7$  В, соответствующие переходу ПАНИ из восстановленной формы лейкоэмеральдина в эмеральдиновую катион-радикальную форму и переходу ПАНИ в форме эмеральдина в окисленную пернигранилиновую форму, соответственно [193]. При снижении концентрации мономера с 0,18 М до 0,025 М в полимеризационной смеси на вольтамперограмме продукта (рис. 29, б), кроме описанных выше пиков, наблюдается пик при  $\sim 0,45$  В, отвечающий окислению олигомеров анилина [219]. Вольтамперограмма продукта полимеризации анилина при рН 7 также содержит последний пик (рис. 29, в) в совокупности с пиком в области 0,1 В (азобензол [220]), что свидетельствует о корреляции данных ЦВА с данными спектроскопии.



**Рис. 29.** Вольтамперограммы (40 мВ/с, 0,1 М HCl) продуктов полимеризации анилина на поверхности электродов на основе графита, полученных с использованием различных концентраций мономера и варьированием pH реакционной среды: (а) –  $c(\text{АНИ}) = 0,18 \text{ М}$ , 1 М HCl; (б) –  $c(\text{АНИ}) = 0,025 \text{ М}$ , 1 М HCl; (в) –  $c(\text{АНИ}) = 0,025 \text{ М}$ , буферный раствор pH 7.

Влияние химической структуры полученных продуктов на их реакцию способность в окислительно-восстановительных взаимодействиях изучено на

примере реакции с аскорбиновой кислотой. На рис. 30 представлены зависимости изменения потенциала рабочих электродов на основе графита, модифицированных ПАНИ при различных условиях, от концентрации добавленной аскорбиновой кислоты.



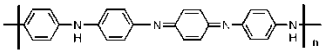
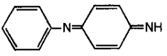
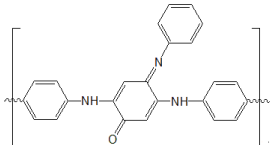
**Рис. 30.** Сравнение зависимостей изменения потенциала рабочих электродов на основе графита, модифицированных ПАНИ при различных условиях, от концентрации добавленной аскорбиновой кислоты.

Как видно из рис. 30, добавление аскорбиновой кислоты в электрохимическую ячейку приводит к изменению потенциала графитовых электродов (S-образная форма кривой), модифицированных продуктами полимеризации анилина при различных условиях. Наличие отклика обусловлено восстановлением продуктов полимеризации анилина под действием аскорбиновой кислоты. Зависимость изменения потенциала немодифицированного графитового электрода от возрастания концентрации аскорбиновой кислоты в системе характеризуется наклоном  $-46 \text{ мВ/дек}$ . Наклон аналогичных зависимостей для модифицированных продуктами полимеризации анилина электродов составляет  $-92 \text{ мВ/дек}$ . Это указывает на их вклад в потенциометрический отклик. При снижении концентрации анилина в исходной реакционной смеси с  $0,18 \text{ М}$  до  $0,025 \text{ М}$  при рН 0 (табл. 3) наблюдается уменьшение



предела обнаружения аскорбиновой кислоты, сдвиг диапазона линейности в область меньших концентраций и уменьшение времени отклика для электродов на основе графита, модифицированных ПАНИ в соответствующих условиях. Повышение pH также приводит к улучшению рабочих параметров модифицированного ПАНИ электрода на основе графита. Величина предела обнаружения электрода на основе продукта полимеризации анилина при pH 7 составляет примерно на порядок меньшую величину по сравнению с соответствующими значениями, описанными в литературе для потенциометрических сенсоров на основе полипиррола [164,165].

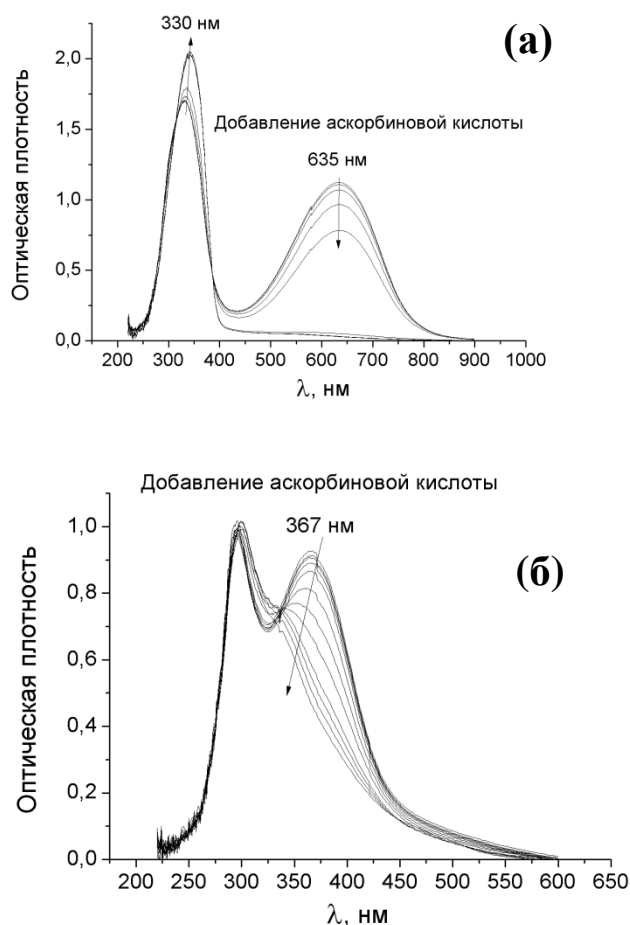
**Таблица 3.** Влияние условий полимеризации анилина на поверхности электродов на основе графита на аналитические характеристики потенциометрического определения аскорбиновой кислоты.

Условия полимеризации анилина	Структура продукта	Предел обнаружения, мкМ	Диапазон линейности, мкМ	Время отклика, мин
pH 0, 0,18 М анилин		30	100-3000	45
pH 0, 0,025 М анилин		2	6-100	10
pH 7, 0,18 М анилин		0,1	1-80	2

Наблюдаемое различие реакционной способности продуктов полимеризации анилина при разных pH в отношении аскорбиновой кислоты связано с зависимостью их химической структуры от условий полимеризации, в частности, присутствием фрагментов различного типа. Восстановление эмеральдиновой формы ПАНИ (ОВП~0,1 В [193]), полученного при концентрации мономера 0,18 М при pH 0, до лейкоэмеральдина под действием аскорбиновой кислоты описано в работе [53]. Однако, ОВП окисленных олигомеров анилина, образующихся при концентрации мономера 0,025 М при pH 0 и 7, характеризуется более высокой величиной (ОВП~0,45 В [219]). Следовательно, олигомеры проявляют более сильные

окислительные свойства по отношению к аскорбиновой кислоте по сравнению с эмеральдином, с чем связано увеличение реакционной способности продуктов, содержащих данные фрагменты и улучшение аналитических характеристик электродов на их основе.

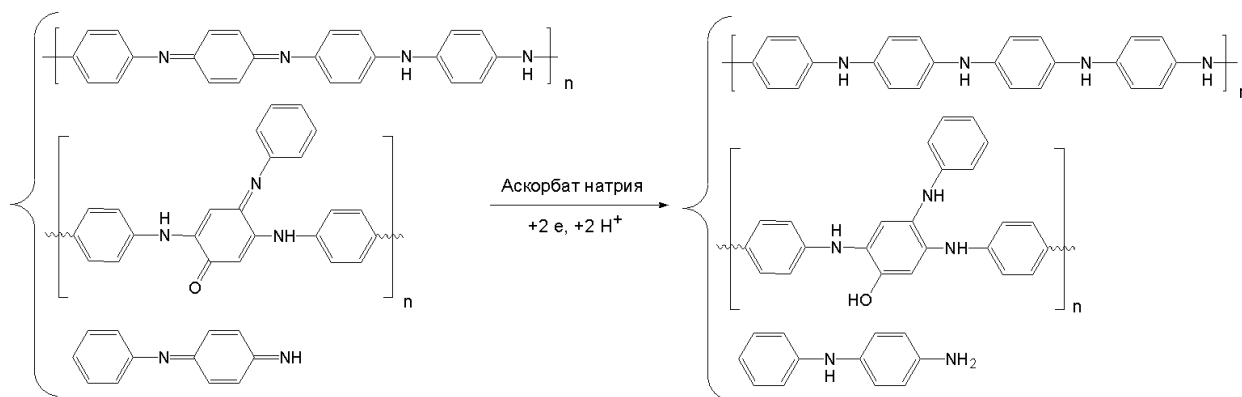
Процессы, наблюдающиеся при восстановлении продуктов полимеризации анилина, полученных при различных рН полимеризационной среды, также изучали методом электронной спектроскопии. Полимеризацию анилина в отсутствие графитовой матрицы проводили при рН 0 и 7, затем различные количества аскорбиновой кислоты прибавляли в растворах полученных продуктов в N-метилпирролидоне и регистрировали изменение их электронных спектров (рис. 31).



**Рис. 31.** Изменение электронных спектров поглощения растворов в N-метилпирролидоне продуктов полимеризации анилина в 1 М HCl (а) и фосфатном буферном растворе рН 7 (б) при добавлении аскорбиновой кислоты.

Как видно из электронных спектров, представленных на рис. 31, при добавлении раствора аскорбиновой кислоты в раствор продукта полимеризации анилина при pH 0 наблюдается снижение интенсивности полосы поглощения при 635 нм и рост интенсивности полосы при 330 нм, что связано с восстановлением эмеральдина в лейкоэмеральдин [221] аскорбиновой кислотой. Продукт, синтезированный в нейтральной среде и содержащий окисленные олигомеры анилина, также восстанавливается под действием аскорбиновой кислоты, что сопровождается уменьшением интенсивности полосы поглощения при 365 нм в его электронном спектре. Подобное изменение спектра поглощения, согласно литературным данным, характерно для восстановления различных хиноидных производных, в частности, п-бензохинона [222] и иминохинона [216], и, соответственно, в нашем случае может соответствовать восстановлению иминохиноидных фрагментов в составе продукта полимеризации анилина в нейтральной среде.

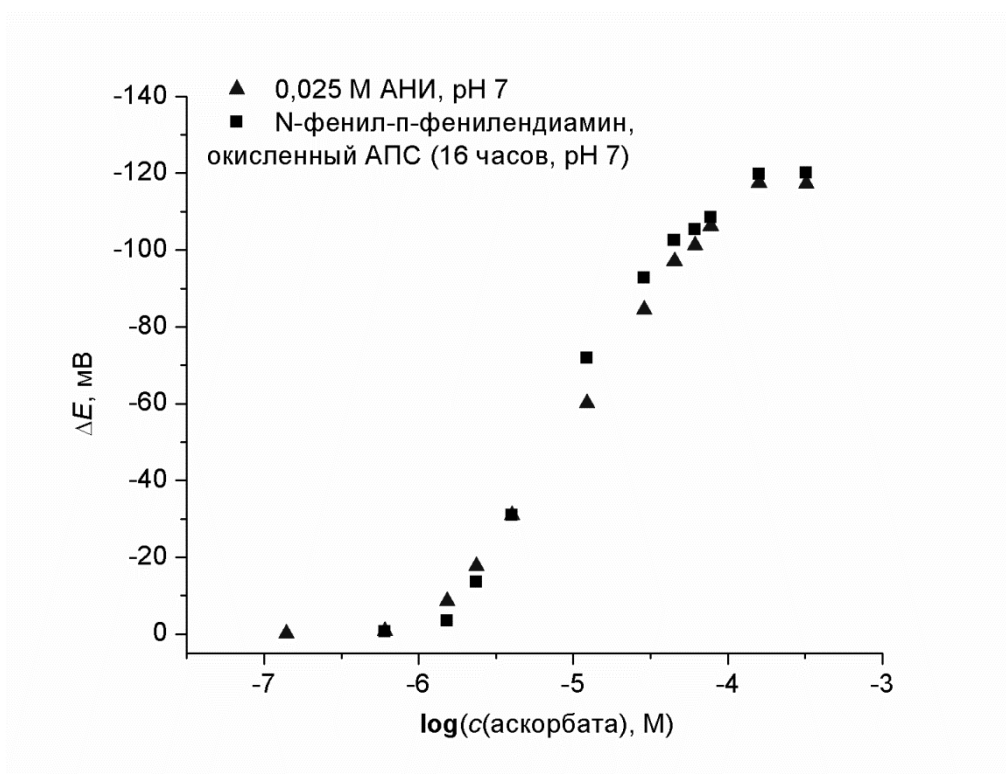
Можно предположить следующую схему реакции восстановления продуктов полимеризации анилина, полученных при различных условиях, аскорбиновой кислотой (схема 18).



**Схема 18.** Схема восстановления продуктов полимеризации анилина, полученных при различных условиях, под действием аскорбиновой кислоты.

Приведенные выше выводы о наличии в составе продукта полимеризации при pH 7 окисленных производных димера анилина и их влиянии на реакционную способность синтезированного композита в окислительно-восстановительном взаимодействии с аскорбиновой кислотой были проверены с использованием модельного соединения - N-фенил-п-фенилендиамина (димера анилина). Для моделирования условий получения продукта полимеризации N-фенил-п-

фенилендиамин окисляли АПС в течение 16 часов при pH 7, наносили на поверхность электрода на основе графита и изучали зависимость его потенциала от концентрации добавленной аскорбиновой кислоты (рис. 32).



**Рис. 32.** Сравнение зависимостей потенциала электродов на основе графита, модифицированных окисленным димером анилина и продуктом полимеризации анилина (0,025 М, pH 7), от концентрации добавленной аскорбиновой кислоты.

Как видно из рис. 32, потенциометрические кривые, полученные для окисленного N-фенил-п-фенилендиамина и продукта полимеризации анилина (0,025 М, pH 7) (схема 16) на поверхности электрода на основе графита при нейтральном pH практически совпадают. Это свидетельствует о присутствии данных фрагментов в составе продукта полимеризации и подтверждает их определяющий вклад в его реакционную способность в окислительно-восстановительных взаимодействиях.

#### ***4.3.3. Применение электродов на основе полианилина для определения аскорбиновой кислоты в реальных объектах***

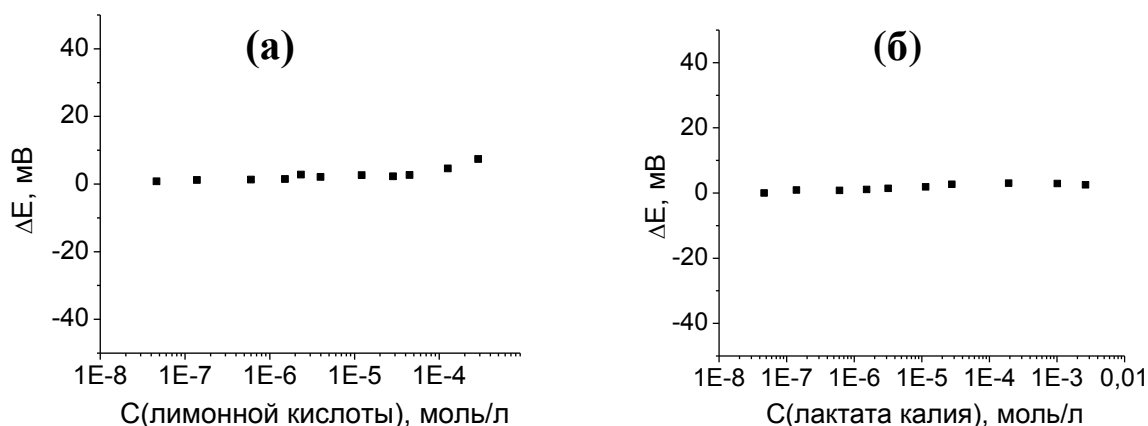
Возможность применения продуктов полимеризации анилина на электродах на основе графита для определения аскорбиновой в реальных объектах, таких как продукты питания, исследовали путем изучения их реакционной способности в

присутствии мешающих ионов, в частности, цитрат- и лактат-ионов (схема 19), как наиболее часто встречающихся в продуктах питания, содержащих аскорбиновую кислоту.



**Схема 19.** Структурные формулы лимонной кислоты (а) и лактата калия (б)

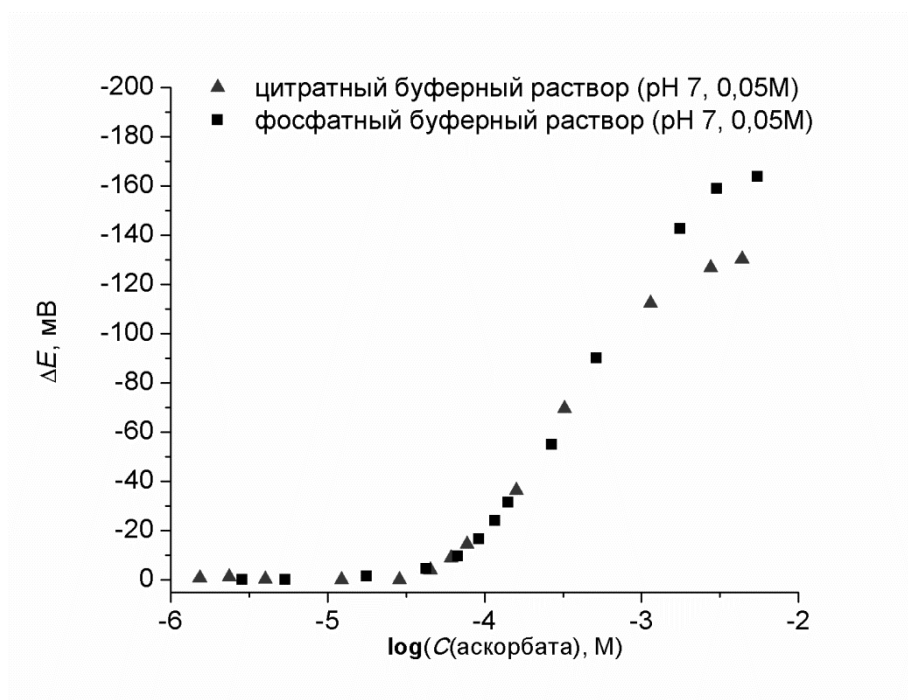
Зависимость потенциала электрода на основе графита, модифицированного ПАНИ ( $c(\text{АНИ})=0,18 \text{ М}$ ,  $1 \text{ М HCl}$ ), от концентрации лактат- и цитрат-ионов в электрохимической ячейке (фосфатный буфер ( $0,05 \text{ М}$ ,  $\text{pH } 7$ ),  $0,5 \text{ М NaCl}$ ) представлена на рис. 33.



**Рис. 33.** Зависимость потенциала графитового электрода, модифицированного ПАНИ ( $c(\text{АНИ})=0,18 \text{ М}$ ,  $1 \text{ М HCl}$ ), использовавшегося в качестве рабочего электрода, от концентрации (а) цитрат- и (б) лактат-ионов.

Из данных, представленных на рис. 33, видно, что потенциал продукта полимеризации анилина в указанных условиях (схема 16) не зависит от концентрации цитрат- и лактат-ионов. Следовательно, окислительно-восстановительное взаимодействие между ПАНИ и ионами данного типа отсутствует.

Дополнительно изучена возможность определения аскорбиновой кислоты при помощи электрода на основе графита, модифицированного ПАНИ, в присутствии большого избытка цитрат-ионов, в частности, в среде цитратного буфера с теми же значениями  $\text{pH}$  и буферной емкости, что и у фосфатного буфера (рис. 34).



**Рис. 34.** Зависимости потенциала графитового электрода, модифицированного ПАНИ, ( $c(\text{ПАНИ})=0,18 \text{ M}$ ,  $1 \text{ M HCl}$ ), использовавшегося в качестве рабочего электрода, от концентрации аскорбиновой кислоты в среде цитратного и фосфатного буферных растворов.

Как видно из данных, представленных на рис. 34, полученные кривые практически совпадают, соответственно, присутствие избытка цитрат-ионов в рабочем растворе не влияет на ход градуировочной зависимости. Таким образом, можно сделать вывод о возможности определения аскорбиновой кислоты в присутствии цитратов и лактатов в качестве мешающих соединений.

Для изучения возможности практического применения графитовых электродов, модифицированных ПАНИ, проведен эксперимент по потенциометрическому определению аскорбиновой кислоты в реальном объекте. В качестве объекта исследования использовали грейпфрутовый сок (Rich, Россия). По данным потенциометрического определения содержание аскорбиновой кислоты в объекте составило  $25 \pm 2 \text{ мг/мл}$ , что совпало с данными, указанными производителем (20-30 мг/мл). Таким образом, это позволяет сделать вывод о возможности определения содержания аскорбиновой кислоты в соках с высокой точностью при помощи электродов на основе ПАНИ.

#### 4.3.4. Изучение возможности регенерирования полианилина на поверхности электродов на основе графита после взаимодействия с аскорбиновой кислотой

Из литературных данных известно, что протекающий под действием аскорбиновой кислоты процесс восстановления эмеральдина в лейкоэмеральдин является обратимым [22]. Форма лейкоэмеральдина неустойчива на воздухе и под действием кислорода переходит в форму эмеральдина [223]. Таким образом, данное свойство ПАНИ может лежать в его основе регенерирования на поверхности графитового электрода после взаимодействия с аскорбиновой кислотой для значительного увеличения срока эксплуатации сенсорных систем на его основе.

Изменение степени окисления ПАНИ, полученного на поверхности электрода на основе графита ( $c(\text{АНИ})=0,18 \text{ М}$ ,  $1 \text{ М НСl}$ ), после восстановления аскорбиновой кислотой и при дальнейшем окислении под действием кислорода воздуха показано методом ИК-спектроскопии (рис. 35).



**Рис. 35.** ИК-спектры ПАНИ, полученного на поверхности электрода на основе графита ( $c(\text{АНИ})=0,18 \text{ М}$ ,  $1 \text{ М НСl}$ ), до восстановления аскорбиновой кислотой (1), через сутки после взаимодействия (2) и через 7 дней после взаимодействия (3).

На рис. 35 представлены ИК-спектры ПАНИ, полученного на поверхности графитового электрода ( $c(\text{АНИ})=0,18 \text{ М}$ , АНИ:АПС=1:1,2), до восстановления аскорбиновой кислотой, через сутки после взаимодействия и через 7 дней после взаимодействия. Для каждого спектра определено соотношение интенсивностей

полос поглощения, соответствующих хинондииминным ( $1580 \text{ см}^{-1}$ ) и фенилендиаминным ( $1500 \text{ см}^{-1}$ ) фрагментам в структуре ПАНИ, которое позволяет оценивать его степень окисления. Полученные значения степени окисления представлены в табл. 4.

**Таблица 4.** Степень окисления ПАНИ, полученного на поверхности электрода на основе графита, до восстановления аскорбиновой кислотой, через сутки после взаимодействия и через 7 дней после взаимодействия.

Состояние ПАНИ	Степень окисления ( $I_{1580}/I_{1500}$ )
До взаимодействия с аскорбиновой кислотой	0,8
Через сутки после взаимодействия*	0,6
Через 7 дней после взаимодействия	0,8

\* сутки необходимы для высушивания электрода

Из данных, представленных в табл. 4, видно, что после взаимодействия с аскорбиновой кислотой степень окисления ПАНИ снижается, что свидетельствует о восстановлении эмеральдина до лейкоэмеральдина. Однако через 7 суток нахождения на воздухе лейкоэмеральдин окисляется кислородом до эмеральдина и степень окисления ПАНИ возвращается к первоначальной, что принципиально позволяет использовать полученные электроды на основе ПАНИ для повторного потенциометрического определения аскорбиновой кислоты.

Аналогичный эксперимент по изучению возможности регенерирования ПАНИ на поверхности планарного электрода после взаимодействия с аскорбиновой кислотой проведен путем выдерживания электрода с прореагировавшим ПАНИ в растворе фосфатного буфера (0,05 М, рН 7, 0,5 М NaCl). Через 3 часа после начала эксперимента значение потенциала электрода (118 мВ) практически достигло первоначального значения (123 мВ), наблюдавшегося до восстановления ПАНИ аскорбиновой кислотой. Более высокая скорость окисления лейкоэмеральдина в эмеральдин при выдерживании электрода на основе ПАНИ в фосфатном буферном



растворе по сравнению с окислением на воздухе может быть обусловлена более высокой подвижностью противоионов в растворе по сравнению с твердой фазой. В дальнейшем изучено влияние регенерирования ПАНИ на поверхности электрода на точность последующего определения содержания аскорбиновой кислоты в реальном объекте. Результаты эксперимента представлены в табл. 5.

**Таблица 5.** Влияние регенерирования ПАНИ на поверхности электрода на основе графита на точность последующего определения содержания аскорбиновой кислоты в грейпфрутовом соке.

<b>Электрод на основе ПАНИ</b>	<b>Содержание аскорбиновой к-ты в объекте, мг/100 мл</b>	<b>Данные производителя, мг/100 мл</b>
До регенерирования	25	20-30 мг
После регенерирования	26	

Из данных, представленных в табл. 5, следует, что окислительно-восстановительные реакции ПАНИ не приводят к уменьшению точности определения содержания аскорбиновой кислоты. Следовательно, регенерирование ПАНИ на поверхности электрода на основе графита после взаимодействия с аскорбиновой кислотой возможно, и процесс регенерирования не влияет на точность последующего определения содержания аскорбиновой кислоты.

Таким образом, показана возможность управления химической структурой и электрохимическими свойствами ПАНИ, полученного на электроде на основе графита, путем варьирования концентрации мономера и рН реакционной среды. Уменьшение концентрации анилина и увеличение рН реакционной среды приводят к образованию ПАНИ, содержащего окисленные олигомерные продукты. Установлено, что увеличение содержания данных продуктов коррелирует с увеличением реакционной способности продукта полимеризации 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 перспектива применения электродов, модифицированных ПАНИ, в качестве потенциометрического сенсора для определения аскорбиновой кислоты в растворе с контролируемым пределом обнаружения и диапазоном линейности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

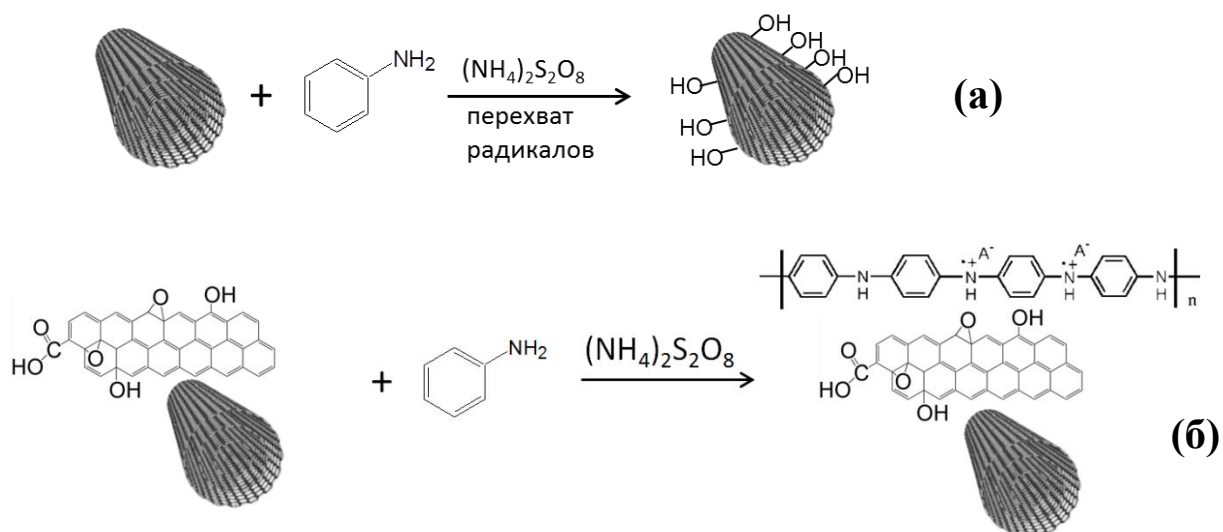
Цель работы состояла в изучении взаимосвязи между структурой поверхности углеродных матриц (многостенные углеродные нанотрубки и производные графита) и химической структурой и свойствами продуктов полимеризации анилина в их присутствии и улучшении физико-химических свойств ПАНИ за счет введения углеродной матрицы.

Основной группой использованных в данной работе углеродных матриц были многостенные углеродные нанотрубки и производные графита с различным количеством углеродных монослоев. К моменту написания данной работы в литературе имелись сведения о том, что введение углеродных матриц, характеризующихся электропроводностью, высокоразвитой поверхностью и наличием на поверхности полярных групп, способных взаимодействовать с полианилином, в нанокompозиты на его основе является предпосылкой к повышению электропроводности наноматериала в целом, а также к повышению его редокс емкости и стабильности его электрохимической активности при рН, в которых исходный ПАНИ неэлектроактивен. В частности, показано применение нанокompозитов на основе ПАНИ и углеродных матриц для создания высокоемких конденсаторов, проводящих полимерных покрытий, электрохимических сенсоров и т.д. Однако, в литературе отсутствует систематическое исследование структуры продуктов полимеризации анилина в присутствии углеродных матриц различной природы и свойств полученных нанокompозитов, а представленные в ней данные носят фрагментарный характер. Это свидетельствует о необходимости изучения взаимосвязи между структурой матрицы и свойствами получаемых на ее основе нанокompозитов, которая лежит в основе направленного синтеза материалов с контролируемыми свойствами, необходимыми для решения широкого круга практических задач.

В настоящей работе впервые проведено систематическое исследование влияния природы и структуры поверхности углеродных матриц на структуру и физико-химические свойства наноматериалов на основе ПАНИ. Нанокompозиционные материалы на основе ПАНИ получали в присутствии 4 углеродных матриц, отличающихся по природе (углеродные нанотрубки и производные графита), а также по строению (различное количество углеродных монослоев в производных графита

АО1 и АО3) и структуре поверхности (различный качественный и количественный состав поверхностных групп). Кроме этого, исследовали влияние условий окислительной полимеризации анилина на химическую структуру и физико-химические свойства ПАНИ, образующегося на поверхности электродов на основе графита, а также на возможность создания на его основе потенциометрического сенсора для определения аскорбиновой кислоты с контролируемыми аналитическими характеристиками (предел обнаружения и диапазон линейности).

На первом этапе работы исследовано влияние природы поверхности МНТ на окислительную полимеризацию анилина в их присутствии и химическую структуру и физико-химические свойства полученных нанокомпозитов. Впервые установлено, что содержание на поверхности МНТ фрагментов аморфного углерода с кислородсодержащими группами оказывает определяющее влияние на протекание окислительной полимеризации анилина под действием персульфата аммония. При полимеризации анилина в присутствии исходных МНТ, содержащих на поверхности данные фрагменты, с использованием соотношения  $m(\text{АНИ}):m(\text{МНТ}) = 10:1$  образуется ПАНИ на поверхности МНТ. В то же время полимеризация анилина с использованием аналогичного соотношения мономер:матрица в присутствии МНТ<sub>НСI</sub>, предварительно очищенных от фрагментов аморфного углерода, характеризуется преимущественной модификацией поверхности нанотрубок гидроксильными группами и практическим отсутствием ПАНИ. Наблюдаемое различие в полученных продуктах полимеризации обусловлено способностью дефектов на поверхности МНТ<sub>НСI</sub> выступать в качестве акцепторов (схема 20, а) сульфат анион-радикалов, гидросульфат радикалов и гидроксильных радикалов, образующихся при разложении персульфата аммония, что препятствует их взаимодействию с мономером (реакции роста цепи). В отличие от МНТ<sub>НСI</sub> в исходных МНТ на поверхности присутствуют фрагменты аморфного углерода, не являющиеся акцепторами свободных радикалов, что приводит к образованию ПАНИ (схема 20, б).



**Схема 20.** Влияние структуры поверхности углеродных нанотрубок на химическую структуру продукта полимеризации анилина в их присутствии (а – МНТ<sub>НСl</sub>, не содержащие аморфный углерод, б – исходные МНТ, содержащие на поверхности аморфный углерод с кислородсодержащими группами).

В ходе работы были подобраны условия для получения нанокомпозитов на основе ПАНИ и МНТ<sub>НСl</sub>. В частности, показано, что увеличение соотношения  $m(\text{АНИ}):m(\text{МНТ}_{\text{НСl}})$  с 10:1 до 30:1 (уменьшение количества МНТ<sub>НСl</sub> - акцепторов свободных радикалов, препятствующих полимеризации АНИ) или увеличение соотношения окислитель:мономер  $c(\text{АПС}):c(\text{АНИ})$  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.

Подробное систематическое изучение физико-химических свойств нанокомпозитов на основе ПАНИ и многостенных углеродных нанотрубок позволило обнаружить влияние введения нанотрубок в состав нанокомпозитов на их свойства. В частности, экспериментально установлено количество нанотрубок ( $m(\text{АНИ}):m(\text{МНТ}) = 1:5$ ), введение которого в состав нанокомпозитов с ПАНИ приводит к значительному повышению его электропроводности (60 См/см) по сравнению с электропроводностью исходного ПАНИ (3 См/см), что обусловлено снижением сопротивления контактов между отдельными нанотрубками за счет электропроводящего ПАНИ. Показано, что введение в состав нанокомпозитов на

основе полианилина МНТ, содержащих на поверхности фрагменты аморфного углерода с карбоксильными группами, способных выступать в качестве противоионов для ПАНИ, приводит к повышению его устойчивости к депротонированию и сохранению электроактивности до рН 6 по сравнению с ПАНИ, полученным в отсутствии матрицы. Таким образом, с точки зрения возможного практического применения крайне важно обращать внимание на соотношение АНИ:МНТ в исходной реакционной смеси с целью контролирования свойств полученных нанокомпозитов.

На следующем этапе работы стояла задача изучения влияния природы углеродной матрицы на структуру и физико-химические свойства наноматериалов на основе ПАНИ и в качестве матриц для полимеризации анилина использовали производные графита АО1 и АО3, характеризующиеся различным количеством углеродных слоев и поверхностных полярных групп. Показано, 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 АО1 (элементное соотношение  $O:C_{АО3} = 0,033$  и  $O:C_{АО1} = 0,008$ ). Установлено, что при полимеризации анилина под действием персульфата аммония в присутствии обеих матриц образуется ПАНИ. Однако, ПАНИ в составе нанокомпозита с АО3 характеризуется более сильным взаимодействием с углеродной матрицей за счет водородных связей по сравнению с наноматериалом ПАНИ-АО1, что обусловлено большим количеством поверхностных полярных групп в матрице АО3. Показано, что нанокомпозит ПАНИ-АО3 характеризуется наличием электроактивности при рН 6 в отличие от ПАНИ-АО1 и ПАНИ, полученного в отсутствие матрицы, которые неэлектроактивны за счет депротонирования ПАНИ и его перехода в непроводящую форму. Наличие устойчивости к депротонированию у нанокомпозита ПАНИ-АО3 в отличие от ПАНИ-АО1 объясняется большим количеством карбоксильных групп на поверхности матрицы АО3, которые могут выступать в качестве противоионов для ПАНИ при рН 6. Кроме того, показано, что введение матрицы АО1 в состав нанокомпозита на основе ПАНИ приводит к увеличению его редокс емкости (при рН 0) по сравнению с ПАНИ, полученным без матрицы, что обусловлено облегчением редокс переходов ПАНИ в нанокомпозите за счет стэкинг взаимодействия с матрицей. Отмечено, что удельная емкость нанокомпозита ПАНИ-АО3 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 АО3 по сравнению с АО1, что связано с большим количеством полярных групп на поверхности АО3.

Метод СЭМ позволяет изучить поверхность нанокomпозиционных материалов на основе ПАНИ и производных графита, но при этом не дает представления об их внутренней структуре, в частности, о распределении проводящей углеродной матрицы в нанокomпозите, что является важным для возможных областей их практического применения. В данной работе распределение углеродной матрицы в составе нанокomпозитов на основе ПАНИ изучено методом ЦВА в присутствии соединения-маркера. 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, в котором ПАНИ находится в непроводящей восстановленной форме лейкоэмеральдина. Показано, что нанокomпозиционные материалы ПАНИ-АО1 и ПАНИ-АО3 в отличие от ПАНИ, полученного в отсутствие углеродной матрицы, характеризуются электрохимическим откликом на комплекс на основе рутения, и полученные значения потенциалов окисления/восстановления практически не отличаются от зарегистрированных для контрольной ЦВА стеклоуглеродного электрода. Это позволяет сделать вывод 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, введение проводящих матриц на основе производных графита в состав нанокomпозитов на основе ПАНИ обеспечивает возможность их использования для электрохимического определения соединений, характеризующихся более широким диапазоном возможных редокс потенциалов, по сравнению с ПАНИ, полученным в отсутствие матрицы.

Анализ электрохимической редокс активности нанокomпозиционного материала ПАНИ-АО3 при нейтральном pH показал возможность его практического применения для определения биологически активных соединений при физиологических значениях pH, например, аскорбиновой кислоты. Установлено, что пик окисления аскорбат иона на электроде на основе нанокomпозита ПАНИ-АО3

имеет большую максимальную величину силы тока и смещен в область меньших потенциалов по сравнению с пиком окисления аскорбата на инертном стеклоуглеродном электроде, что свидетельствует о наличии явно выраженного электрокаталитического эффекта. Данный эффект позволяет увеличить величину отклика и повысить селективность при амперометрическом определении аскорбиновой кислоты с применением электродов на основе ПАНИ. При этом на вольтамперограмме ПАНИ, полученного в отсутствие углеродных матриц, вследствие отсутствия у него электроактивности при pH 6 пик окисления аскорбата практически отсутствует. Таким образом, продемонстрировано, что введение в состав нанокompозита на основе ПАНИ углеродной матрицы АОЗ приводит к возможности его использования для определения аскорбиновой кислоты при физиологических pH, при которых использование ПАНИ в таком качестве невозможно вследствие отсутствия у него электроактивности в указанных условиях.

На последнем этапе работы было изучено влияние условий полимеризации анилина (концентрация мономера и pH среды) на электродах на основе графита и химической структуры продукта на его реакционную способность в окислительно-восстановительных взаимодействиях и разработан простой в получении, компактный, чувствительный потенциометрический сенсор для определения аскорбиновой кислоты в растворе. Установлено, что уменьшение концентрации анилина и увеличение pH реакционной среды приводят к образованию ПАНИ, содержащего окисленные олигомерные продукты, что связано со снижением скорости полимеризации анилина при уменьшении его концентрации и с образованием на начальных стадиях полимеризации N-фенил-п-фенилендиамина, который затем окисляется и гидролизуется с образованием N-фенил-1,4-иминохинона, выступающего в качестве субстрата присоединения по реакции Михаэля анилина или его олигомеров. Таким образом, показана возможность управления химической структурой и электрохимическими свойствами ПАНИ, полученного на электроде на основе графита, путем варьирования концентрации мономера и pH реакционной среды.

Окисленные олигомеры анилина, присутствующие в составе продуктов полимеризации АНИ при нейтральном pH (0,025 М АНИ, pH 7) и в разбавленном растворе мономера в кислой среде (0,025 М АНИ, pH 0), характеризуются более



высоким редокс потенциалом по сравнению с парой лейкоэмеральдин/эмеральдин. Действительно, на вольтамперограмме ПАНИ, полученного при кислотном рН в концентрированном растворе мономера (0,18 М АНИ, рН 0), присутствуют только пики, соответствующие переходам между основными формами ПАНИ. В то же время при снижении концентрации мономера до 0,025 М в полимеризационной смеси на вольтамперограмме продукта, кроме основных пиков ПАНИ, наблюдается пик, отвечающий окислению окисленных олигомеров анилина. Вольтамперограмма продукта полимеризации при рН 7 также содержит пик, относящийся к олигомерным фрагментам.

Влияние условий полимеризации, а следовательно химической структуры полученных продуктов на их реакционную способность в окислительно-восстановительных взаимодействиях исследовано на примере реакции с аскорбиновой кислотой. 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 возрастанием их реакционной способности при окислении аскорбиновой кислоты (снижение предела обнаружения аскорбиновой кислоты, смещение диапазона линейности в область меньших концентраций) (табл. 6). Это обусловлено тем, что окисленные олигомеры анилина характеризуются большей величиной редокс потенциала ( $\sim 0,45$  В) по сравнению с парой лейкоэмеральдин/эмеральдин ( $\sim 0,1$  В) и, соответственно, проявляют более сильные окислительные свойства по отношению к аскорбиновой кислоте. Таким образом, показана перспектива применения электродов, модифицированных ПАНИ, в качестве потенциометрического сенсора для определения аскорбиновой кислоты в растворе с контролируемым пределом обнаружения и диапазоном линейности, которые определяются условиями полимеризации анилина и химической структурой полученных продуктов.

**Таблица 6.** 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>
pH 0; 0,18 М анилин	30	100-3000
pH 0; 0,025 М анилин	2	6-100
pH 7; 0,025 М анилин	0,1	1-80

Таким образом, в данной работе 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 нанокompозитов на основе ПАНИ определяются природой поверхности углеродной матрицы.

#### **Перспективы дальнейшей разработки темы диссертации.**

Дальнейшее изучение влияния природы и структуры углеродных матриц, а также условий окислительной полимеризации анилина в их присутствии на физико-химические свойства нанокompозиционных материалов на основе ПАНИ может быть использовано для направленного синтеза наноматериалов с заданными свойствами.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено систематическое исследование структуры и физико-химических свойств нанокompозитов на основе 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 за счет изменения 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 и способности к электрокатализу окисления аскорбиновой кислоты в более широком интервале рН (рН 0-6) по сравнению с исходным ПАНИ (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).

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

Автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю Сергееву В.Г. за неоценимую помощь в работе, профессиональное руководство и всестороннюю поддержку; Пышкиной О.А. за неоценимую и всестороннюю помощь и поддержку в работе; Боевой Ж.А. за помощь в изучении электрохимических свойств нанокompозитов на основе полианилина; Беркович А.К. за термогравиметрический анализ образцов; сотрудникам, аспирантам и студентам лаборатории полиэлектролитов и биополимеров за помощь в работе и участие в обсуждении результатов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Palaniappan S., John A. Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway // *Prog. Polym. Sci.* – 2008. – V. 33. – № 7. – P. 732–758.
2. Zhang Q., Huang J.-Q., Qian W.-Z., Zhang Y.-Y., Wei F. The road for nanomaterials industry: a review of carbon nanotube production, post-treatment, and bulk applications for composites and energy storage // *Small.* – 2013. – V. 9. – № 8. – P. 1237–1265.
3. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications // *Adv. Mater.* – 2010. – V. 22. – № 35. – P. 3906–3924.
4. Oueiny C., Berlioz S., Perrin F.-X. Carbon nanotube–polyaniline composites // *Prog. Polym. Sci.* – 2014. – V. 39. – № 4. – P. 707–748.
5. Wang L., Lu X., Lei S., Song Y. Graphene-based polyaniline nanocomposites: preparation, properties and applications // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – V. 2. – № 13. – P. 4491–4509.
6. Li Y., Zhao X., Yu P., Zhang Q. Oriented arrays of polyaniline nanorods grown on graphite nanosheets for an electrochemical supercapacitor // *Langmuir.* – 2013. – V. 29. – № 1. – P. 493–500.
7. Ko Y.G., Do T.G., Oh H.C., Lee H.J., Han H., Kim C.H., Choi U.S. Line-patterning of polyaniline coated MWCNT on stepped substrates using DC electric field // *Sci. Rep.* – 2014. – V. 4. – P. 1–7.
8. He L., Jia Y., Meng F., Li M., Liu J. Gas sensors for ammonia detection based on polyaniline-coated multi-wall carbon nanotubes // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2009. – V. 163. – № 2. – P. 76–81.
9. Fan Y., Liu J.-H., Yang C.-P., Yu M., Liu P. Graphene–polyaniline composite film modified electrode for voltammetric determination of 4-aminophenol // *Sens. Actuators B Chem.* – 2011. – V. 157. – № 2. – P. 669–674.
10. Kaempgen M., Roth S. Transparent and flexible carbon nanotube/polyaniline pH sensors // *J. Electroanal. Chem.* – 2006. – V. 586. – № 1. – P. 72–76.
11. Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K., Heeger A.J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub> // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1977. – № 16. – P. 578–580.
12. Masters J.G., Sun Y., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. Polyaniline: Allowed oxidation states // *Synth. Met.* – 1991. – V. 41. – № 1–2. – P. 715–718.
13. Lux F. Properties of electronically conductive polyaniline: a comparison between well-known literature data and some recent experimental findings // *Polymer.* – 1994. – V. 35. – № 14. – P. 2915–2936.

14. Neoh K.G., Kang E.T., Tan K.L. Protonation of leucoemeraldine in the solid state and in solution // *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* – 1993. – V. 31. – № 4. – P. 395–401.
15. Stejskal J., Kratochvíl P., Jenkins A.D. The formation of polyaniline and the nature of its structures // *Polymer.* – 1996. – V. 37. – № 2. – P. 367–369.
16. Stejskal J., Gilbert R.G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* – 2002. – V. 74. – № 5. – P. 857–867.
17. Ray A., Richter A.F., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. Polyaniline: protonation/deprotonation of amine and imine sites // *Synth. Met.* – 1989. – V. 29. – № 1. – P. 151–156.
18. Green A.G., Woodhead A.E. CCXLIII.–Aniline-black and allied compounds. Part I // *J. Chem. Soc. Trans.* – 1910. – V. 97. – P. 2388–2403.
19. Sun Y., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. Polyaniline: synthesis and characterization of pernigraniline base // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1990. – № 7. – P. 529–531.
20. Jeon J.-W., Ma Y., Mike J.F., Shao L., Balbuena P.B., Lutkenhaus J.L. Oxidatively stable polyaniline:polyacid electrodes for electrochemical energy storage // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – № 24. – P. 9654–9662.
21. Bazito F.F.C., Silveira L.T., Torresi R.M., Torresi S.I.C. de. On the stabilization of conducting pernigraniline salt by the synthesis and oxidation of polyaniline in hydrophobic ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – V. 10. – № 10. – P. 1457–1462.
22. de Albuquerque J.E., Mattoso L.H.C., Faria R.M., Masters J.G., MacDiarmid A.G. Study of the interconversion of polyaniline oxidation states by optical absorption spectroscopy // *Synth. Met.* – 2004. – V. 146. – № 1. – P. 1–10.
23. Wudl F., Angus R.O., Lu F.L., Allemand P.M., Vachon D., Nowak M., Liu Z.X., Schaffer H., Heeger A.J. Poly-p-phenyleneamineimine: synthesis and comparison to polyaniline // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – V. 109. – № 12. – P. 3677–3684.
24. Macdiarmid A.G., Chiang J.C., Richter A.F., Epstein A.J. Polyaniline: a new concept in conducting polymers // *Synth. Met.* – 1987. – V. 18. – № 1–3. – P. 285–290.
25. Heeger A.J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel lecture) // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – V. 40. – № 14. – P. 2591–2611.
26. O'Connell P.J., Gormally C., Pravda M., Guilbault G.G. Development of an amperometric l-ascorbic acid (Vitamin C) sensor based on electropolymerised aniline for pharmaceutical and food analysis // *Anal. Chim. Acta.* – 2001. – V. 431. – № 2. – P. 239–247.
27. Xavier M.G., Venancio E.C., Pereira E.C., Leite F.L., Leite E.R., MacDiarmid A.G., Mattoso L.H.C. Synthesis of nanoparticles and nanofibers of polyaniline by

- potentiodynamic electrochemical polymerization // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2009. – V. 9. – № 3. – P. 2169–2172.
28. Armes S.P., Miller J.F. Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulphate // *Synth. Met.* – 1988. – V. 22. – № 4. – P. 385–393.
  29. Cao Y., Andreatta A., Heeger A.J., Smith P. Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline // *Polymer.* – 1989. – V. 30. – № 12. – P. 2305–2311.
  30. Sapurina I.Y., Stejskal J. The effect of pH on the oxidative polymerization of aniline and the morphology and properties of products // *Russ. Chem. Rev.* – 2011. – V. 79. – № 12. – P. 1123–1143.
  31. Abdiryim T., Xiao-Gang Z., Jamal R. Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids // *Mater. Chem. Phys.* – 2005. – V. 90. – № 2–3. – P. 367–372.
  32. Venancio E.C., Wang P.-C., MacDiarmid A.G. The azanes: a class of material incorporating nano/micro self-assembled hollow spheres obtained by aqueous oxidative polymerization of aniline // *Synth. Met.* – 2006. – V. 156. – № 5–6. – P. 357–369.
  33. Surwade S.P., Dua V., Manohar N., Manohar S.K., Beck E., Ferraris J.P. Oligoaniline intermediates in the aniline-peroxydisulfate system // *Synth. Met.* – 2009. – V. 159. – № 5–6. – P. 445–455.
  34. Odian G. Principles of polymerization. 4th ed. // John Wiley & Sons, Inc. – 2004. – 812 p.
  35. Gospodinova N., Terlemezyan L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline // *Prog. Polym. Sci.* – 1998. – V. 23. – № 8. – P. 1443–1484.
  36. Skotheim T.A., Reynolds J. Conjugated polymers: processing and applications // CRC Press. – 2007. – 656 p.
  37. Tabellout M., Fatyeyeva K., Baillif P.-Y., Bardeau J.-F., Pud A.A. The influence of the polymer matrix on the dielectric and electrical properties of conductive polymer composites based on polyaniline // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2005. – V. 351. – № 33–36. – P. 2835–2841.
  38. Chauhan N., Narang J., Rawal R., Pundir C.S. A highly sensitive non-enzymatic ascorbate sensor based on copper nanoparticles bound to multi walled carbon nanotubes and polyaniline composite // *Synth. Met.* – 2011. – V. 161. – № 21–22. – P. 2427–2433.
  39. Poorahong S., Thammakhet C., Thavarungkul P., Limbut W., Numnuam A., Kanatharana P. Amperometric sensor for detection of bisphenol A using a pencil

graphite electrode modified with polyaniline nanorods and multiwalled carbon nanotubes // *Microchim. Acta.* – 2011. – V. 176. – № 1-2. – P. 91–99.

40. Zhang J., Kong L.-B., Wang B., Luo Y.-C., Kang L. In-situ electrochemical polymerization of multi-walled carbon nanotube/polyaniline composite films for electrochemical supercapacitors // *Synth. Met.* – 2009. – V. 159. – № 3–4. – P. 260–266.
41. Pud A., Ogurtsov N., Korzhenko A., Shapoval G. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers // *Prog. Polym. Sci.* – 2003. – V. 28. – № 12. – P. 1701–1753.
42. Pyshkina O.A., Kim B., Korovin A.N., Zezin A., Sergeev V.G., Levon K. Interpolymer complexation of water-soluble self-doped polyaniline // *Synth. Met.* – 2008. – V. 158. – № 21–24. – P. 999–1003.
43. Macinnes Jr. D., Funt B.L. Poly-o-methoxyaniline: A new soluble conducting polymer // *Synth. Met.* – 1988. – V. 25. – № 3. – P. 235–242.
44. Li X.-G., Huang M.-R., Zhu L.-H., Yang Y. Synthesis and air separation of soluble terpolymers from Aniline, Toluidine, and Xylidine // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2001. – V. 82. – № 4. – P. 790–798.
45. Cao Y., Treacy G.M., Smith P., Heeger A.J. Solution-cast films of polyaniline: Optical-quality transparent electrodes // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – V. 60. – № 22. – P. 2711–2713.
46. Wan M. Conducting polymers with micro or nanometer structure // Springer-Verlag Berlin Heidelberg. – 2008. – 292 p.
47. Ruckenstein E., Yang S. An emulsion pathway to electrically conductive polyaniline-polystyrene composites // *Synth. Met.* – 1993. – V. 53. – № 3. – P. 283–292.
48. Byun S.W., Im S.S. Physical properties and doping characteristics of polyaniline-nylon 6 composite films // *Polymer.* – 1998. – V. 39. – № 2. – P. 485–489.
49. Pud A.A., Fatyeyeva K.Y., Bardeau J. -F., Rogalsky S.P., Tabellout M., Shapoval G.S. Polyamide-12/polyaniline layered composite films: specificity of the formation and Raman spectroscopy investigation // *J. Macromol. Sci. Part A.* – 2007. – V. 44. – № 2. – P. 183–192.
50. Pud A.A., Rogalsky S.P., Shapoval G.S., Korzhenko A.A. The polyaniline/poly(ethylene terephthalate) composite: 1. Peculiarities of the matrix aniline redox polymerization // *Synth. Met.* – 1999. – V. 99. – № 2. – P. 175–179.
51. Boeva Z.A., Pyshkina O.A., Sergeev V.G. Synthesis of conducting polyaniline–polyanion interpolymer complexes and study of their composition and properties // *Polym. Sci. Ser. A.* – 2012. – V. 54. – № 8. – P. 614–620.



52. Gangopadhyay R., De A., Ghosh G. Polyaniline–poly(vinyl alcohol) conducting composite: material with easy processability and novel application potential // *Synth. Met.* – 2001. – V. 123. – № 1. – P. 21–31.
53. Malinauskas A., Garjonyt R., Mazeikien R., Jureviciūt I. Electrochemical response of ascorbic acid at conducting and electrogenerated polymer modified electrodes for electroanalytical applications: a review // *Talanta.* – 2004. – V. 64. – № 1. – P. 121–129.
54. Soto-Oviedo M.A., Araújo O.A., Faez R., Rezende M.C., De Paoli M.-A. Antistatic coating and electromagnetic shielding properties of a hybrid material based on polyaniline/organoclay nanocomposite and EPDM rubber // *Synth. Met.* – 2006. – V. 156. – № 18–20. – P. 1249–1255.
55. Eftekhari A. Nanostructured conductive polymers // John Wiley & Sons, Inc. – 2010. – 776 p.
56. Terrones M. Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2003. – V. 33. – № 1. – P. 419–501.
57. Радушкевич Л.В., Лукьянович В.М. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте // *Журн. физ. химии.* – 1952. – Т. 26. – С. 88–95.
58. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature.* – 1991. – V. 354. – № 6348. – P. 56–58.
59. Iijima S., Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter // *Nature.* – 1993. – V. 363. – № 6430. – P. 603–605.
60. Hamada N., Sawada S., Oshiyama A. New one-dimensional conductors: graphitic microtubules // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – V. 68. – № 10. – P. 1579–1581.
61. Treacy M.M.J., Ebbesen T.W., Gibson J.M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes // *Nature.* – 1996. – V. 381. – № 6584. – P. 678–680.
62. Kong J., Franklin N.R., Zhou C., Chapline M.G., Peng S., Cho K., Dai H. Nanotube molecular wires as chemical sensors // *Science.* – 2000. – V. 287. – № 5453. – P. 622–625.
63. Niu C., Sichel E.K., Hoch R., Moy D., Tennent H. High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – V. 70. – № 11. – P. 1480–1482.
64. Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K., Galiotis C. Carbon nanotube–polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties // *Prog. Polym. Sci.* – 2010. – V. 35. – № 3. – P. 357–401.

65. Delgado J.L., Herranz M.Á., Martín N. The nano-forms of carbon // *J. Mater. Chem.* – 2008. – V. 18. – № 13. – P. 1417–1426.
66. Journet C., Picher M., Jourdain V. Carbon nanotube synthesis: from large-scale production to atom-by-atom growth // *Nanotechnology.* – 2012. – V. 23. – № 14. – P. 1–19.
67. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris P. Carbon nanotubes. Synthesis, structure, properties and application // Springer-Verlag Berlin Heidelberg. – 2001. – 448 p.
68. Dillon A.C., Jones K.M., Bekkedahl T.A., Kiang C.H., Bethune D.S., Heben M.J. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes // *Nature.* – 1997. – V. 386. – № 6623. – P. 377–379.
69. Collins P.G., Bradley K., Ishigami M., Zettl A. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes // *Science.* – 2000. – V. 287. – № 5459. – P. 1801–1804.
70. Kauffman D.R., Star A. Carbon nanotube gas and vapor sensors // *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* – 2008. – V. 47. – № 35. – P. 6550–6570.
71. Santucci S., Picozzi S., Gregorio F.D., Lozzi L., Cantalini C., Valentini L., Kenny J.M., Delley B. NO<sub>2</sub> and CO gas adsorption on carbon nanotubes: experiment and theory // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 119. – № 20. – P. 10904–10910.
72. Kong J., Chapline M.G., Dai H. Functionalized carbon nanotubes for molecular hydrogen sensors // *Adv. Mater.* – 2001. – V. 13. – № 18. – P. 1384–1386.
73. Frackowiak E., Gautier S., Gaucher H., Bonnamy S., Beguin F. Electrochemical storage of lithium in multiwalled carbon nanotubes // *Carbon.* – 1999. – V. 37. – № 1. – P. 61–69.
74. Gao B., Bower C., Lorentzen J.D., Fleming L., Kleinhammes A., Tang X.P., McNeil L.E., Wu Y., Zhou O. Enhanced saturation lithium composition in ball-milled single-walled carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 327. – № 1. – P. 69–75.
75. Shimoda H., Gao B., Tang X.P., Kleinhammes A., Fleming L., Wu Y., Zhou O. Lithium intercalation into opened single-wall carbon nanotubes: storage capacity and electronic properties // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 88. – № 1. – P. 1–4.
76. Li X., Kang F., Bai X., Shen W. A novel network composite cathode of LiFePO<sub>4</sub>/multiwalled carbon nanotubes with high rate capability for lithium ion batteries // *Electrochem. Commun.* – 2007. – V. 9. – № 4. – P. 663–666.
77. Shen J., Champagne M.F., Yang Z., Yu Q., Gendron R., Guo S. The development of a conductive carbon nanotube (CNT) network in CNT/polypropylene composite films during biaxial stretching // *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* – 2012. – V. 43. – № 9. – P. 1448–1453.

78. Xie L., Xu F., Qiu F., Lu H., Yang Y. Single-walled carbon nanotubes functionalized with high bonding density of polymer layers and enhanced mechanical properties of composites // *Macromolecules*. – 2007. – V. 40. – № 9. – P. 3296–3305.
79. Hu G., Zhao C., Zhang S., Yang M., Wang Z. Low percolation thresholds of electrical conductivity and rheology in poly(ethylene terephthalate) through the networks of multi-walled carbon nanotubes // *Polymer*. – 2006. – V. 47. – № 1. – P. 480–488.
80. Li Y., Zhou W., Wang H., Xie L., Liang Y., Wei F., Idrobo J.-C., Pennycook S.J., Dai H. An oxygen reduction electrocatalyst based on carbon nanotube-graphene complexes // *Nat. Nanotechnol.* – 2012. – V. 7. – № 6. – P. 394–400.
81. Lai M., Li J., Yang J., Liu J., Tong X., Cheng H. The morphology and thermal properties of multi-walled carbon nanotube and poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) composite // *Polym. Int.* – 2004. – V. 53. – № 10. – P. 1479–1484.
82. Gajendran P., Saraswathi R. Polyaniline-carbon nanotube composites // *Pure Appl. Chem.* – 2008. – V. 80. – № 11. – P. 2377–2395.
83. Cochet M., Maser W.K., Benito A.M., Callejas M.A., Martínez M.T., Benoit J.-M., Schreiber J., Chauvet O. Synthesis of a new polyaniline/nanotube composite: “in-situ” polymerisation and charge transfer through site-selective interaction // *Chem. Commun.* – 2001. – № 16. – P. 1450–1451.
84. Bhowmick A.K. Current topics in elastomers research // *CRC Press*. – 2008. – 1104 p.
85. Konyushenko E.N., Stejskal J., Trchová M., Hradil J., Kovářová J., Prokeš J., Cieslar M., Hwang J.-Y., Chen K.-H., Sapurina I. Multi-wall carbon nanotubes coated with polyaniline // *Polymer*. – 2006. – V. 47. – № 16. – P. 5715–5723.
86. Yan X., Han Z., Yang Y., Tay B. Fabrication of carbon nanotube–polyaniline composites via electrostatic adsorption in aqueous colloids // *J. Phys. Chem. C*. – 2007. – V. 111. – № 11. – P. 4125–4131.
87. Zengin H., Zhou W., Jin J., Czerw R., Smith D.W., Echegoyen L., Carroll D. I., Foulger S.H., Ballato J. Carbon nanotube doped polyaniline // *Adv. Mater.* – 2002. – V. 14. – № 20. – P. 1480–1483.
88. Peng C., Zhang S., Jewell D., Chen G.Z. Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors // *Prog. Nat. Sci.* – 2008. – V. 18. – № 7. – P. 777–788.
89. Sainz R., Benito A.M., Martínez M.T., Galindo J.F., Sotres J., Baró A.M., Corraze B., Chauvet O., Maser W.K. Soluble self-aligned carbon nanotube/polyaniline composites // *Adv. Mater.* – 2005. – V. 17. – № 3. – P. 278–281.
90. Wu T.-M., Lin Y.-W., Liao C.-S. Preparation and characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites // *Carbon*. – 2005. – V. 43. – № 4. – P. 734–740.

91. Wei Z., Wan M., Lin T., Dai L. Polyaniline nanotubes doped with sulfonated carbon nanotubes made via a self-assembly process // *Adv. Mater.* – 2003. – V. 15. – № 2. – P. 136–139.
92. Philip B., Xie J., Abraham J.K., Varadan V.K. Polyaniline/carbon nanotube composites: starting with phenylamino functionalized carbon nanotubes // *Polym. Bull.* – 2005. – V. 53. – № 2. – P. 127–138.
93. Zelikman E., Suckeveriene R.Y., Mechrez G., Narkis M. Fabrication of composite polyaniline/CNT nanofibers using an ultrasonically assisted dynamic inverse emulsion polymerization technique // *Polym. Adv. Technol.* – 2010. – V. 21. – № 2. – P. 150–152.
94. Ginic-Markovic M., Matison J.G., Cervini R., Simon G.P., Fredericks P.M. Synthesis of new polyaniline/nanotube composites using ultrasonically initiated emulsion polymerization // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18. – № 26. – P. 6258–6265.
95. Kim J., Kwon S., Ihm D. Synthesis and characterization of organic soluble polyaniline prepared by one-step emulsion polymerization // *Curr. Appl. Phys.* – 2007. – V. 7. – № 2. – P. 205–210.
96. Guo M., Chen J., Li J., Tao B., Yao S. Fabrication of polyaniline/carbon nanotube composite modified electrode and its electrocatalytic property to the reduction of nitrite // *Anal. Chim. Acta.* – 2005. – V. 532. – № 1. – P. 71–77.
97. Song E., Choi J.-W. Conducting polyaniline nanowire and its applications in chemiresistive sensing // *Nanomaterials.* – 2013. – V. 3. – № 3. – P. 498–523.
98. Wu M., Snook G.A., Gupta V., Shaffer M., Fray D.J., Chen G.Z. Electrochemical fabrication and capacitance of composite films of carbon nanotubes and polyaniline // *J. Mater. Chem.* – 2005. – V. 15. – № 23. – P. 2297–2303.
99. Zheng L., Wang X., An H., Wang X., Yi L., Bai L. The preparation and performance of flocculent polyaniline/carbon nanotubes composite electrode material for supercapacitors // *J. Solid State Electrochem.* – 2010. – V. 15. – № 4. – P. 675–681.
100. Salvatierra R.V., Cava C.E., Roman L.S., Zarbin A.J.G. ITO-free and flexible organic photovoltaic device based on high transparent and conductive polyaniline/carbon nanotube thin films // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – V. 23. – № 12. – P. 1490–1499.
101. Shang N.G., Papakonstantinou P., McMullan M., Chu M., Stamboulis A., Potenza A., Dhesi S.S., Marchetto H. Catalyst-free efficient growth, orientation and biosensing properties of multilayer graphene nanoflake films with sharp edge planes // *Adv. Funct. Mater.* – 2008. – V. 18. – № 21. – P. 3506–3514.
102. Wu Z.-S., Ren W., Gao L., Zhao J., Chen Z., Liu B., Tang D., Yu B., Jiang C., Cheng H.-M. Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation // *ACS Nano.* – 2009. – V. 3. – № 2. – P. 411–417.

103. Wang X., Zhi L., Müllen K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells // *Nano Lett.* – 2008. – V. 8. – № 1. – P. 323–327.
104. Zhu Y., Stoller M.D., Cai W., Velamakanni A., Piner R.D., Chen D., Ruoff R.S. Exfoliation of graphite oxide in propylene carbonate and thermal reduction of the resulting graphene oxide platelets // *ACS Nano.* – 2010. – V. 4. – № 2. – P. 1227–1233.
105. Schedin F., Geim A.K., Morozov S.V., Hill E.W., Blake P., Katsnelson M.I., Novoselov K.S. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene // *Nat. Mater.* – 2007. – V. 6. – № 9. – P. 652–655.
106. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. The chemistry of graphene oxide // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 39. – № 1. – P. 228–240.
107. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science.* – 2004. – V. 306. – № 5696. – P. 666–669.
108. Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F.M., Sun Z., De S., McGovern I.T., Holland B., Byrne M., Gun'ko Y.K., Boland J.J., Niraj P., Duesberg G., Krishnamurthy S., Goodhue R., Hutchison J., Scardaci V., Ferrari A.C., Coleman J.N. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite // *Nat. Nanotechnol.* – 2008. – V. 3. – № 9. – P. 563–568.
109. Cai M., Thorpe D., Adamson D.H., Schniepp H.C. Methods of graphite exfoliation // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – № 48. – P. 24992–25002.
110. Saner B., Okyay F., Yürüm Y. Utilization of multiple graphene layers in fuel cells. 1. An improved technique for the exfoliation of graphene-based nanosheets from graphite // *Fuel.* – 2010. – V. 89. – № 8. – P. 1903–1910.
111. Liu W.-W., Chai S.-P., Mohamed A.R., Hashim U. Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: a review on the past and recent developments // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2014. – V. 20. – № 4. – P. 1171–1185.
112. Novoselov K.S., Fal'ko V.I., Colombo L., Gellert P.R., Schwab M.G., Kim K. A roadmap for graphene // *Nature.* – 2012. – V. 490. – № 7419. – P. 192–200.
113. Forbeaux I., Themlin J.-M., Debever J.-M. Heteroepitaxial graphite on 6H-SiC(0001): interface formation through conduction-band electronic structure // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58. – № 24. – P. 16396–16406.
114. Li D., Müller M.B., Gilje S., Kaner R.B., Wallace G.G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets // *Nat. Nanotechnol.* – 2008. – V. 3. – № 2. – P. 101–105.
115. Wang H., Robinson J.T., Li X., Dai H. Solvothermal reduction of chemically exfoliated graphene sheets // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – № 29. – P. 9910–9911.

116. Zhang J., Yang H., Shen G., Cheng P., Zhang J., Guo S. Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – № 7. – P. 1112–1114.
117. Robinson J.T., Perkins F.K., Snow E.S., Wei Z., Sheehan P.E. Reduced graphene oxide molecular sensors // *Nano Lett.* – 2008. – V. 8. – № 10. – P. 3137–3140.
118. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of graphitic oxide // *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – V. 80. – № 6. – P. 1339–1339.
119. Gómez-Navarro C., Weitz R.T., Bittner A.M., Scolari M., Mews A., Burghard M., Kern K. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets // *Nano Lett.* – 2007. – V. 7. – № 11. – P. 3499–3503.
120. Gilje S., Han S., Wang M., Wang K.L., Kaner R.B. A chemical route to graphene for device applications // *Nano Lett.* – 2007. – V. 7. – № 11. – P. 3394–3398.
121. Liu H., Zhang L., Guo Y., Cheng C., Yang L., Jiang L., Yu G., Hu W., Liu Y., Zhu D. Reduction of graphene oxide to highly conductive graphene by Lawesson's reagent and its electrical applications // *J. Mater. Chem. C.* – 2013. – V. 1. – № 18. – P. 3104–3109.
122. Shan C., Yang H., Han D., Zhang Q., Ivaska A., Niu L. Water-soluble graphene covalently functionalized by biocompatible poly-L-lysine // *Langmuir.* – 2009. – V. 25. – № 20. – P. 12030–12033.
123. Liu Z., Robinson J.T., Sun X., Dai H. PEGylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – № 33. – P. 10876–10877.
124. Xu J., Wang K., Zu S.-Z., Han B.-H., Wei Z. Hierarchical nanocomposites of polyaniline nanowire arrays on graphene oxide sheets with synergistic effect for energy storage // *ACS Nano.* – 2010. – V. 4. – № 9. – P. 5019–5026.
125. Yan J., Wei T., Shao B., Fan Z., Qian W., Zhang M., Wei F. Preparation of a graphene nanosheet/polyaniline composite with high specific capacitance // *Carbon.* – 2010. – V. 48. – № 2. – P. 487–493.
126. Bo Y., Yang H., Hu Y., Yao T., Huang S. A novel electrochemical DNA biosensor based on graphene and polyaniline nanowires // *Electrochimica Acta.* – 2011. – V. 56. – № 6. – P. 2676–2681.
127. Radhapyari K., Kotoky P., Das M.R., Khan R. Graphene–polyaniline nanocomposite based biosensor for detection of antimalarial drug artesunate in pharmaceutical formulation and biological fluids // *Talanta.* – 2013. – V. 111. – P. 47–53.
128. Ma B., Zhou X., Bao H., Li X., Wang G. Hierarchical composites of sulfonated graphene-supported vertically aligned polyaniline nanorods for high-performance supercapacitors // *J. Power Sources.* – 2012. – V. 215. – P. 36–42.

129. Jianhua L., Junwei A., Yecheng Z., Yuxiao M., Mengliu L., Mei Y., Songmei L. Preparation of an amide group-connected graphene–polyaniline nanofiber hybrid and its application in supercapacitors // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2012. – V. 4. – № 6. – P. 2870–2876.
130. Ansari M.O., Yadav S.K., Cho J.W., Mohammad F. Thermal stability in terms of DC electrical conductivity retention and the efficacy of mixing technique in the preparation of nanocomposites of graphene/polyaniline over the carbon nanotubes/polyaniline // *Compos. Part B Eng.* – 2013. – V. 47. – P. 155–161.
131. An J., Liu J., Zhou Y., Zhao H., Ma Y., Li M., Yu M., Li S. Polyaniline-grafted graphene hybrid with amide groups and its use in supercapacitors // *J. Phys. Chem. C*. – 2012. – V. 116. – № 37. – P. 19699–19708.
132. Kumar N.A., Choi H.-J., Shin Y.R., Chang D.W., Dai L., Baek J.-B. Polyaniline-grafted reduced graphene oxide for efficient electrochemical supercapacitors // *ACS Nano*. – 2012. – V. 6. – № 2. – P. 1715–1723.
133. Zhang K., Zhang L.L., Zhao X.S., Wu J. Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes // *Chem. Mater.* – 2010. – V. 22. – № 4. – P. 1392–1401.
134. Huang Y.F., Lin C.W. Facile synthesis and morphology control of graphene oxide/polyaniline nanocomposites via in-situ polymerization process // *Polymer*. – 2012. – V. 53. – № 13. – P. 2574–2582.
135. Kumar M., Singh K., Dhawan S.K., Tharanikkarasu K., Chung J.S., Kong B.-S., Kim E.J., Hur S.H. Synthesis and characterization of covalently-grafted graphene–polyaniline nanocomposites and its use in a supercapacitor // *Chem. Eng. J.* – 2013. – V. 231. – P. 397–405.
136. Zhu J., Chen M., Qu H., Zhang X., Wei H., Luo Z., Colorado H.A., Wei S., Guo Z. Interfacial polymerized polyaniline/graphite oxide nanocomposites toward electrochemical energy storage // *Polymer*. – 2012. – V. 53. – № 25. – P. 5953–5964.
137. Shen J., Yang C., Li X., Wang G. High-performance asymmetric supercapacitor based on nanoarchitected polyaniline/graphene/carbon nanotube and activated graphene electrodes // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2013. – V. 5. – № 17. – P. 8467–8476.
138. Wang D.-W., Li F., Zhao J., Ren W., Chen Z.-G., Tan J., Wu Z.-S., Gentle I., Lu G.Q., Cheng H.-M. Fabrication of graphene/polyaniline composite paper via in situ anodic electropolymerization for high-performance flexible electrode // *ACS Nano*. – 2009. – V. 3. – № 7. – P. 1745–1752.
139. Seredych M., Pietrzak R., Bandosz T.J. Role of graphite oxide (GO) and polyaniline (PANI) in NO<sub>2</sub> reduction on GO-PANI composites // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – V. 46. – № 21. – P. 6925–6935.
140. Wang L., Wang D., Zhu G., Li J., Pan F. Thermoelectric properties of conducting polyaniline/graphite composites // *Mater. Lett.* – 2011. – V. 65. – № 7. – P. 1086–1088.

141. Bourdo S.E., Viswanathan T. Graphite/polyaniline (GP) composites: synthesis and characterization // *Carbon*. – 2005. – V. 43. – № 14. – P. 2983–2988.
142. Mo Z., Shi H., Chen H., Niu G., Zhao Z., Wu Y. Synthesis of graphite nanosheets/polyaniline nanorods composites with ultrasonic and conductivity // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2009. – V. 112. – № 2. – P. 573–578.
143. Chen G., Weng W., Wu D., Wu C., Lu J., Wang P., Chen X. Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique // *Carbon*. – 2004. – V. 42. – № 4. – P. 753–759.
144. Wu X., Qi S., He J., Duan G. High conductivity and low percolation threshold in polyaniline/graphite nanosheets composites // *J. Mater. Sci.* – 2009. – V. 45. – № 2. – P. 483–489.
145. Coşkun E., Zaragoza-Contreras E.A., Salavagione H.J. Synthesis of sulfonated graphene/polyaniline composites with improved electroactivity // *Carbon*. – 2012. – V. 50. – № 6. – P. 2235–2243.
146. Bai H., Xu Y., Zhao L., Li C., Shi G. Non-covalent functionalization of graphene sheets by sulfonated polyaniline // *Chem. Commun.* – 2009. – № 13. – P. 1667–1669.
147. Huang X., Hu N., Gao R., Yu Y., Wang Y., Yang Z., Kong E.S.-W., Wei H., Zhang Y. Reduced graphene oxide–polyaniline hybrid: preparation, characterization and its applications for ammonia gas sensing // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – № 42. – P. 22488–22495.
148. Lu J., Liu W., Ling H., Kong J., Ding G., Zhou D., Lu X. Layer-by-layer assembled sulfonated-graphene/polyaniline nanocomposite films: enhanced electrical and ionic conductivities, and electrochromic properties // *RSC Adv.* – 2012. – V. 2. – № 28. – P. 10537–10543.
149. Zhang X., Ogorevc B., Wang J. Solid-state pH nanoelectrode based on polyaniline thin film electrodeposited onto ion-beam etched carbon fiber // *Anal. Chim. Acta.* – 2002. – V. 452. – № 1. – P. 1–10.
150. Kukla A.L., Shirshov Y.M., Piletsky S.A. Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films // *Sens. Actuators B Chem.* – 1996. – V. 37. – № 3. – P. 135–140.
151. Virji S., Huang J., Kaner R.B., Weiller B.H. Polyaniline nanofiber gas sensors: examination of response mechanisms // *Nano Lett.* – 2004. – V. 4. – № 3. – P. 491–496.
152. Srinives S., Sarkar T., Mulchandani A. Nanothin polyaniline film for highly sensitive chemiresistive gas sensing // *Electroanalysis*. – 2013. – V. 25. – № 6. – P. 1439–1445.
153. de Marcos S., Alcubierre N., Galbán J., Castillo J.R. Reagentless system for sulphite determination based on polyaniline // *Anal. Chim. Acta.* – 2004. – V. 502. – № 1. – P. 7–13.



154. Xi L., Ren D., Luo J., Zhu Y. Electrochemical analysis of ascorbic acid using copper nanoparticles/polyaniline modified glassy carbon electrode // *J. Electroanal. Chem.* – 2010. – V. 650. – № 1. – P. 127–134.
155. Ambrosi A., Morrin A., Smyth M.R., Killard A.J. The application of conducting polymer nanoparticle electrodes to the sensing of ascorbic acid // *Anal. Chim. Acta.* – 2008. – V. 609. – № 1. – P. 37–43.
156. Yang L., Liu S., Zhang Q., Li F. Simultaneous electrochemical determination of dopamine and ascorbic acid using AuNPs–polyaniline core–shell nanocomposites modified electrode // *Talanta.* – 2012. – V. 89. – P. 136–141.
157. Bossi A., Piletsky S.A., Piletska E.V., Righetti P.G., Turner A.P.F. An assay for ascorbic acid based on polyaniline-coated microplates // *Anal. Chem.* – 2000. – V. 72. – № 18. – P. 4296–4300.
158. Fang Y., Jiang Q., Deng M., Tian Y., Wen Q., Wang M. Preparation in-situ of carbon nanotubes/polyaniline modified electrode and application for ascorbic acid detection // *J. Electroanal. Chem.* – 2015. – V. 755. – P. 39–46.
159. Девис М., Остин Дж., Патридж Д. Витамин С: Химия и биохимия // М.: «Мир». – 1999. – 176 с.
160. Suntornsuk L., Gritsanapun W., Nilkamhank S., Paochom A. Quantitation of vitamin C content in herbal juice using direct titration // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2002. – V. 28. – № 5. – P. 849–855.
161. Horwitz W. Official methods of analysis of AOAC International. 17th ed. // AOAC International. – 2000. – 2200 p.
162. Moeslinger T., Brunner M., Volf I., Spieckermann P.G. Spectrophotometric determination of ascorbic acid and dehydroascorbic acid // *Clin. Chem.* – 1995. – V. 41. – № 8 Pt 1. – P. 1177–1181.
163. Hewitt E.J., Dickes G.J. Spectrophotometric measurements on ascorbic acid and their use for the estimation of ascorbic acid and dehydroascorbic acid in plant tissues // *Biochem. J.* – 1961. – V. 78. – № 2. – P. 384–391.
164. Şahin M., Özcan L., Usta B., Şahin Y. Determination of ascorbic acid by polypyrrole potentiometric detector in ion chromatography // *Biosens. Bioelectron.* – 2009. – V. 24. – № 12. – P. 3492–3497.
165. Tonelli D., Ballarin B., Guadagnini L., Mignani A., Scavetta E. A novel potentiometric sensor for l-ascorbic acid based on molecularly imprinted polypyrrole // *Electrochimica Acta.* – 2011. – V. 56. – № 20. – P. 7149–7154.
166. Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К. Справочник биохимика // М.: «Мир». – 1991. – 544 с.

167. Chen W., Fan Z., Gu L., Bao X., Wang C. Enhanced capacitance of manganese oxide via confinement inside carbon nanotubes // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – № 22. – P. 3905–3907.
168. Fong Y., Schlenoff J.B. Polymerization of aniline using mixed oxidizers // *Polymer.* – 1995. – V. 36. – № 3. – P. 639–643.
169. Datsyuk V., Kalyva M., Papagelis K., Parthenios J., Tasis D., Siokou A., Kallitsis I., Galiotis C. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes // *Carbon.* – 2008. – V. 46. – № 6. – P. 833–840.
170. Cinke M., Li J., Chen B., Cassell A., Delzeit L., Han J., Meyyappan M. Pore structure of raw and purified HiPco single-walled carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – V. 365. – № 1–2. – P. 69–74.
171. Tang M., Dou H., Sun K. One-step synthesis of dextran-based stable nanoparticles assisted by self-assembly // *Polymer.* – 2006. – V. 47. – № 2. – P. 728–734.
172. Liu W., Etschmann B., Brugger J., Spiccia L., Foran G., McInnes B. UV–Vis spectrophotometric and XAFS studies of ferric chloride complexes in hyper-saline LiCl solutions at 25–90 °C // *Chem. Geol.* – 2006. – V. 231. – № 4. – P. 326–349.
173. Chen J.H., Li W.Z., Wang D.Z., Yang S.X., Wen J.G., Ren Z.F. Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical double-layer capacitors // *Carbon.* – 2002. – V. 40. – № 8. – P. 1193–1197.
174. Hu C.-C., Su J.-H., Wen T.-C. Modification of multi-walled carbon nanotubes for electric double-layer capacitors: Tube opening and surface functionalization // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2007. – V. 68. – № 12. – P. 2353–2362.
175. DiLeo R.A., Landi B.J., Raffaele R.P. Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 101. – № 6. – P. 1–5.
176. Kang E.T., Neoh K.G., Tan K.L. Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states // *Prog. Polym. Sci.* – 1998. – V. 23. – № 2. – P. 277–324.
177. Trchová M., Stejskal J. Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* – 2011. – V. 83. – № 10. – P. 1803–1817.
178. Planes G.A., Rodríguez J.L., Miras M.C., García G., Pastor E., Barbero C.A. Spectroscopic evidence for intermediate species formed during aniline polymerization and polyaniline degradation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – V. 12. – № 35. – P. 10584–10593.
179. Socrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts. 3rd ed. // John Wiley & Sons, Inc. – 2001. – 366 p.

180. Moreno-Castilla C., Carrasco-Marín F., Mueden A. The creation of acid carbon surfaces by treatment with  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  // *Carbon*. – 1997. – V. 35. – № 10–11. – P. 1619–1626.
181. Liu P., Wang T. Ultrasonic-assisted chemical oxidative cutting of multiwalled carbon nanotubes with ammonium persulfate in neutral media // *Appl. Phys. A*. – 2009. – V. 97. – № 4. – P. 771–775.
182. Xie J., Ahmad M.N., Bai H., Li H., Yang W. Concentration and temperature controlled oxidation and cutting of single-walled carbon nanotubes by ammonium persulfate // *Sci. China Chem.* – 2010. – V. 53. – № 9. – P. 2026–2032.
183. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. 2 изд. // М.: Издательство Московского университета. – 1979. – 240 с.
184. Galano A. Carbon nanotubes: promising agents against free radicals // *Nanoscale*. – 2010. – V. 2. – № 3. – P. 373–380.
185. Voitko K.V., Whitby R.L.D., Gun'ko V.M., Bakalinska O.M., Kartel M.T., Laszlo K., Cundy A.B., Mikhalovsky S.V. Morphological and chemical features of nano and macroscale carbons affecting hydrogen peroxide decomposition in aqueous media // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – V. 361. – № 1. – P. 129–136.
186. Galano A. Carbon nanotubes as free-radical scavengers // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – V. 112. – № 24. – P. 8922–8927.
187. Fenoglio I., Tomatis M., Lison D., Muller J., Fonseca A., Nagy J.B., Fubini B. Reactivity of carbon nanotubes: free radical generation or scavenging activity? // *Free Radic. Biol. Med.* – 2006. – V. 40. – № 7. – P. 1227–1233.
188. Bartlett P.D., Cotman J.D. The kinetics of the decomposition of potassium persulfate in aqueous solutions of methanol // *J. Am. Chem. Soc.* – 1949. – V. 71. – № 4. – P. 1419–1422.
189. Beylerian N.M., Vardanyan L.R., Harutyunyan R.S., Vardanyan R.L. Kinetics and mechanism of potassium persulfate decomposition in aqueous solutions studied by a gasometric method // *Macromol. Chem. Phys.* – 2002. – V. 203. – № 1. – P. 212–218.
190. Kice J.L., Anderson J.M. The mechanism of the acid hydrolysis of sodium aryl sulfates // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – V. 88. – № 22. – P. 5242–5245.
191. Ambrosi A., Pumera M. Amorphous carbon impurities play an active role in redox processes of carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – V. 115. – № 51. – P. 25281–25284.
192. Li Z., Moon K., Lin Z., Yao Y., Wilkins S., Wong C.P. Carbon nanotubes inhibit the free-radical cross-linking of siloxane polymers // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2014. – V. 131. – № 12. – P. 1–6.

193. Pauliukaite R., Brett C.M.A., Monkman A.P. Polyaniline fibres as electrodes: electrochemical characterisation in acid solutions // *Electrochimica Acta*. – 2004. – V. 50. – № 1. – P. 159–167.
194. Geniès E.M., Lapkowski M., Penneau J.F. Cyclic voltammetry of polyaniline: interpretation of the middle peak // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* – 1988. – V. 249. – № 1–2. – P. 97–107.
195. Homma T., Kondo M., Kuwahara T., Shimomura M. Electrochemical polymerization of aniline in the presence of poly(acrylic acid) and characterization of the resulting films // *Polymer*. – 2012. – V. 53. – № 1. – P. 223–228.
196. Wang Y., Levon K. Influence of dopant on electroactivity of polyaniline // *Macromol. Symp.* – 2012. – V. 317-318. – № 1. – P. 240–247.
197. Liptak M.D., Gross K.C., Seybold P.G., Feldgus S., Shields G.C. Absolute  $pK_a$  determinations for substituted phenols // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – № 22. – P. 6421–6427.
198. Hollingsworth C.A., Seybold P.G., Hadad C.M. Substituent effects on the electronic structure and  $pK_a$  of benzoic acid // *Int. J. Quantum Chem.* – 2002. – V. 90. – № 4-5. – P. 1396–1403.
199. Zhang K., Zhang Y., Wang S. Enhancing thermoelectric properties of organic composites through hierarchical nanostructures // *Sci. Rep.* – 2013. – V. 3. – P. 1–7.
200. Szabó T., Berkesi O., Forgó P., Josepovits K., Sanakis Y., Petridis D., Dékány I. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18. – № 11. – P. 2740–2749.
201. Hao Y., Wang Y., Wang L., Ni Z., Wang Z., Wang R., Koo C.K., Shen Z., Thong J.T.L. Probing layer number and stacking order of few-layer graphene by Raman spectroscopy // *Small*. – 2010. – V. 6. – № 2. – P. 195–200.
202. Krishnamoorthy K., Veerapandian M., Yun K., Kim S.-J. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation // *Carbon*. – 2013. – V. 53. – P. 38–49.
203. Lindfors T., Ivaska A. Raman based pH measurements with polyaniline // *J. Electroanal. Chem.* – 2005. – V. 580. – № 2. – P. 320–329.
204. Salvatierra R.V., Oliveira M.M., Zarbin A.J.G. One-pot synthesis and processing of transparent, conducting, and freestanding carbon nanotubes/polyaniline composite films // *Chem. Mater.* – 2010. – V. 22. – № 18. – P. 5222–5234.
205. Berrada K., Quillard S., Louam G., Lefrant S. Polyanilines and substituted polyanilines: a comparative study of the Raman spectra of leucoemeraldine, emeraldine and pernigraniline // *Synth. Met.* – 1995. – V. 69. – № 1–3. – P. 201–204.

206. Šeděnková I., Trchová M., Stejskal J. Thermal degradation of polyaniline films prepared in solutions of strong and weak acids and in water – FTIR and Raman spectroscopic studies // *Polym. Degrad. Stab.* – 2008. – V. 93. – № 12. – P. 2147–2157.
207. Mažeikienė R., Tomkutė V., Kuodis Z., Niaura G., Malinauskas A. Raman spectroelectrochemical study of polyaniline and sulfonated polyaniline in solutions of different pH // *Vib. Spectrosc.* – 2007. – V. 44. – № 2. – P. 201–208.
208. Lindfors T., Österholm A., Kauppila J., Gyurcsányi R.E. Enhanced electron transfer in composite films of reduced graphene oxide and poly(N-methylaniline) // *Carbon.* – 2013. – V. 63. – P. 588–592.
209. Tong Z., Yang Y., Wang J., Zhao J., Su B.-L., Li Y. Layered polyaniline/graphene film from sandwich-structured polyaniline/graphene/polyaniline nanosheets for high-performance pseudosupercapacitors // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – V. 2. – № 13. – P. 4642–4651.
210. Rakić A., Bajuk-Bogdanović D., Mojović M., Ćirić-Marjanović G., Milojević-Rakić M., Mentus S., Marjanović B., Trchová M., Stejskal J. Oxidation of aniline in dopant-free template-free dilute reaction media // *Mater. Chem. Phys.* – 2011. – V. 127. – № 3. – P. 501–510.
211. Chiba K., Ohsaka T., Ohnuki Y., Oyama N. Electrochemical preparation of a ladder polymer containing phenazine rings // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* – 1987. – V. 219. – № 1–2. – P. 117–124.
212. Křiž J., Starovoytova L., Trchová M., Konyushenko E.N., Stejskal J. NMR investigation of aniline oligomers produced in the early stages of oxidative polymerization of aniline // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – V. 113. – № 19. – P. 6666–6673.
213. Quillard S., Louarn G., Lefrant S., Macdiarmid A.G. Vibrational analysis of polyaniline: A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline bases // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 50. – № 17. – P. 12496–12508.
214. Picardi G., Chaigneau M., Ossikovski R., Licitra C., Delapierre G. Tip enhanced Raman spectroscopy on azobenzene thiol self-assembled monolayers on Au(111) // *J. Raman Spectrosc.* – 2009. – V. 40. – № 10. – P. 1407–1412.
215. Boyer M.I., Quillard S., Louarn G., Lefrant S. Raman and infrared study of phenyl-uncapped oligoanilines // *Synth. Met.* – 1999. – V. 101. – № 1–3. – P. 782–783.
216. Ju C., Uetrecht J.P. Detection of 2-hydroxyiminostilbene in the urine of patients taking carbamazepine and its oxidation to a reactive iminoquinone intermediate // *J. Pharmacol. Exp. Ther.* – 1999. – V. 288. – № 1. – P. 51–56.
217. Matsuda Y., Shono A., Iwakura C., Ohshiro Y., Agawa T., Tamura H. Anodic oxidation of aniline in aqueous alkaline solution // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1971. – V. 44. – № 11. – P. 2960–2963.

218. Uchiyama S., Hasebe Y., Maeda Y., Yoshida Y. Highly sensitive cyclic voltammograms of 4-aminodiphenylamine obtained by a porous carbon felt electrode and estimation of the hydrolysis rate constant of its quinonediimine state at a neutral pH // *Electroanalysis*. – 1997. – V. 9. – № 11. – P. 822–826.
219. Johnson B.J., Park S.-M. Electrochemistry of conductive polymers XX. Early stages of aniline polymerization studied by spectroelectrochemical and rotating ring disk electrode techniques // *J. Electrochem. Soc.* – 1996. – V. 143. – № 4. – P. 1277–1282.
220. Komorsky-Lovrić Š., Lovrić M. Measurements of redox kinetics of adsorbed azobenzene by “a quasireversible maximum” in square-wave voltammetry // *Electrochimica Acta*. – 1995. – V. 40. – № 11. – P. 1781–1784.
221. Albuquerque J.E., Mattoso L.H.C., Balogh D.T., Faria R.M., Masters J.G., MacDiarmid A.G. A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines // *Synth. Met.* – 2000. – V. 113. – № 1–2. – P. 19–22.
222. Gulaboski R., Bogeski I., Mirčeski V., Saul S., Pasieka B., Haeri H.H., Stefova M., Stanoeva J.P., Mitrev S., Hoth M., Kappl R. Hydroxylated derivatives of dimethoxy-1,4-benzoquinone as redox switchable earth-alkaline metal ligands and radical scavengers // *Sci. Rep.* – 2013. – V. 3. – P. 1–8.
223. Neoh K.G., Kang E.T., Tan K.L. Thermal degradation of leucoemeraldine, emeraldine base and their complexes // *Thermochim. Acta*. – 1990. – V. 171. – P. 279–291.