

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет

Кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота

**Компанієць Олени Олегівни**

**«Отримання та дослідження каталітично активних поліанілінових  
наноккомпозитів»**

на здобуття освітнього ступеня «Бакалавр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»

галузь знань 10 «Природничі науки»

**Науковий керівник:**

к. х. н., доц. Наталія ЮХИМЕНКО

д-р. х. н., доц. Сергій КОЛОТІЛОВ

*Допустити до захисту:*

*завідувач кафедри, д.х.н., професор*

*Ірина САВЧЕНКО*

“ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2023 р.

**Київ – 2023**

## АНОТАЦІЯ

Компанієць Олена Олегівна - Отримання та дослідження каталітично активних поліанілінових нанокompозитів - кваліфікаційна робота на здобуття освітнього ступеня бакалавра за спеціальністю 102 «Хімія» (спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук») – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м.Київ, 2023.

Обсяг дипломної роботи склав близько п'ятидесяти восьми сторінок, використано 39 літературних джерел. Робота складається з літературного пошуку та експериментальної частини. У експериментальній частині представлені 4 таблиці, 9 мікрофотографій та 25 спектрів, останні знаходяться у додатках дипломної роботи.

Метою роботи було дослідити вплив поліаніліну на каталітичні властивості зразків, які застосовуються як каталізatori гідрування ненасичених гетероциклів.

Отримані нанокompозити досліджувалися методами ІЧ, Раман-спектроскопії, Атомної адсорбції. Каталітична активність матеріалу визначалася за критерієм виходу продукту у модельній реакції гідрування. Оцінка ефективності базувалася на критерії відношення виходу цільового продукту до собівартості нанокompозиту.

## ANNOTATION

Olena Kompaniets- Preparation and research of catalytically active polyaniline nanocomposites. - Bachelor's Degree Qualification Thesis in Chemistry (Specialization: High-Molecular Compounds Chemistry) - Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, 2023.

The volume of the thesis was around sixty pages, 39 literary sources were used. The work consists of a literature search and an experimental part. The experimental part presents 4 tables, 9 photomicrographs and 25 spectra. All photomicrographs are in the appendices of the thesis.

The aim of the work was to investigate the effect of polyaniline on the catalytic properties of samples used as catalysts for the hydrogenation of unsaturated heterocycles.

The resulting nanocomposites were investigated by IR, Raman and atomic adsorption spectroscopies. The catalytic activity of the material was determined by the product yield criterion in the model hydrogenation reaction. The evaluation of efficiency was based on the criteria of the ratio of the output of the product to the cost price of the nanocomposite.

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ</b> .....	<b>6</b>
<b>ВСТУП</b> .....	<b>7</b>
<b>Мета роботи та завдання</b> .....	<b>8</b>
<b>I ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ</b> .....	<b>9</b>
1. ПОЛІАНІЛІН .....	9
1.1 Основні форми поліаніліну за ступенем окиснення .....	6
1.2 Синтез PANI.....	11
1.3 Методи визначення молекулярної маси полімеру. Віскозиметрія.....	13
1.4. Термостабільність та термоактивація PANI .....	15
1.5. Самостійна каталітична активність PANI.....	16
<b>2. КАТАЛІЗАТОРИ НА ОСНОВІ PANI. НАНОМАТЕРІАЛИ ТА КОМПОЗИТИ</b> .....	<b>16</b>
2.1 Нанотрубки та нановолокна PANI .....	16
2.2 Отримання Pd-PANIкаталізаторів. Використання у реакціях Соногашіра, Сузукі, Гека та ін.....	18
2.3 Вуглецеві композити PANI .....	19
2.4 Композит PANI-silica .....	21
2.5 Стабільність поліанілінових каталізаторів з точки зору фотохімії .....	19
2.6 Застосування композитів PANI у харчовій промисловості.....	23
<b>III ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА</b> .....	<b>25</b>
3.1 Використані матеріали.....	25
3.2 Методика синтезу PANIта нанокompозитів.....	25
3.3 Характеризація зразків.....	32
3.4 Дослідження каталітичної активності зразків .....	33
<b>IV ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ</b> .....	<b>34</b>
4.1 Синтез композитів.....	34
4.2 Дослідження вмісту паладію у зразках за допомогою атомно-адсорбційної спектроскопії.....	38
4.3 Молекулярна маса PANI.....	39

4.4	Метод Раманівської спектроскопії у дослідженні зразків .....	44
4.5	Метод ІЧ спектроскопії у дослідженні зразків .....	43
4.6	Аналіз зразків TEM, SEM.....	45
4.7	Показники каталітичної активності зразків .....	49
<b>V</b>	<b>ВИСНОВКИ .....</b>	<b>51</b>
<b>VI</b>	<b>СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ .....</b>	<b>53</b>
<b>VII</b>	<b>ДОДАТКИ.....</b>	<b>57</b>

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

**PANI**(polyaniline) – поліанілін

**LEB**(leucomeraldin)– лейкоемеральдин, відновлена форма PANI

**EB**(emeraldinebase) –емеральдин

**PAB**(pernigraniline) –пернігранілін, окиснена форма PANI(сіль)

**ІЧ**–інфрачервона спектроскопія

**ТЕМ**– трансмісійна електронна мікроскопія

**СЕМ**–скануюча електронна мікроскопія

**DMF**(Dimethylformamide) – диметилформахід

**DMSO**(Dimethyl sulfoxide) – диметил сульфоксид

**NMP**(N-Methyl-2-pyrrolidone) – N -Метил-2-піролідон

**ААС** – атомно-адсорбційна спектроскопія

## ВСТУП

Відкриття нових властивостей полімерів є одним з ключових напрямків досліджень у галузі хімії високомолекулярних сполук. На сьогодні активно досліджуються та успішно застосовуються такі властивості поліаніліну, як:

1. Помірна електронна провідність – за відкриття цього явища в полімерних системах у 2000 році була присуджена Нобелівська премія; розвиток даної теми сприяв створенню електропровідних фарб та матеріалів; удосконаленню сенсорів, оптоелектронних та фотонних пристроїв
2. Окисно-відновні властивості поліаніліну; є основою для виготовлення антикорозійних покриттів.
3. Здатність до плівкоутворення; створення нанокompозитів різного призначення
4. Каталітичні властивості поліаніліну

В представлений роботі було досліджено останню із наведених властивостей. Були перевірені каталітичні властивості як індивідуального термічно активованого зразка поліаніліну, так і ряду нанокompозитних матеріалів на його основі. Окрім цього, у даній роботі полімер використовувався як носій каталізаторів у реакціях Соногашіра та Гека; –отримані зразки порівнювалися з традиційними інструментами синтезу за критеріями собівартості, ефективності та екологічності. Усі зразки були досліджені за допомогою ІЧ, ТЕМ, СЕМ, ААС та докладно характеризовані.

На сьогодні вже існує певний обсяг літератури на тему каталітичних властивостей поліанілінових композитів. Це вказує на зростання наукового інтересу до даної теми. Розробка нових каталізаторів промислового вжитку залишається актуальною темою через необхідність здешевити та забезпечити виробництво, і питання створення стійких до отруєння каталізаторів є актуальним на сьогоднішній день.

## МЕТА РОБОТИ ТА ЗАВДАННЯ

**Мета:** визначення факторів, що впливають на каталітичні властивості поліаніліну та композитів на його основі в процесах гідрування азотовмісних гетероциклічних сполук

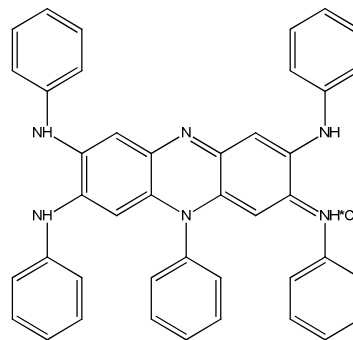
**Завдання:**

1. Літературний пошук для дослідження впливу природи носія на розмір часток Pd – вплив форми, ступеню окиснення, присутності/відсутності допанту.
2. Експериментальна частина – приготування різних зразків за методиками, описаними у літературі.
3. Перевірка каталітичної активності отриманих зразків.
4. Аналіз композитів за допомогою TEM, SEM, AAS, ІЧ.
5. Відповідні висновки щодо впливу природи, форми, ступеня окиснення та допованості PANI на каталітичну активність та стійкість зразку.

## ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД ПОЛІАНІЛІН

### 1.1 Основні форми поліаніліну за ступенем окиснення

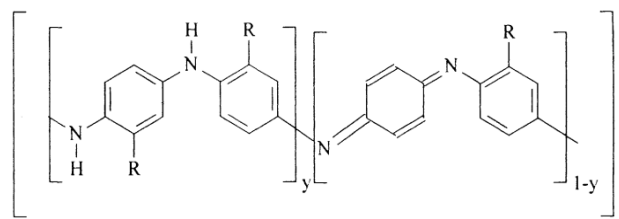
Автори роботи [1] зазначають, що PANI з самого початку був відомий як чорний анілін – один з найстаріших барвників, отримувався окисненням аніліну за допомогою неорганічних окисників або електрохімічно [8]. Одним з найпопулярніших методів була обробка аніліну біхроматами або хлоратами. Сьогодні на основі амінобензолу виготовляють барвник [2] нігрозин окисненням аніліну фосфатом міді та перекисом водню. Окиснення аніліну на поверхні текстильного матеріалу називається аніліновим фарбуванням і така фарба є доволі інтенсивною та стабільною.



*Рис.1 Молекулярна формула Нігрозину*

PANI утворюється в одній з трьох форм окиснення під час полімеризації анілінового мономеру: лейкоемeraldиновій (біла або прозора), емеральдиновій (зелена або блакитна) і перніграніліновій (синя або фіолетова) [4]. З них повністю окиснений PANI відомий як основа перніграніліну, а повністю відновлена форма як лейкоемeraldинова.

За статтею [3] схематично три форми поліаніліну можна зобразити як:



*Рис.2 Молекулярна будова PANI*

Де LEВ відповідає стану коли  $1-y=0$ ; РАВ відповідає стану коли  $1-y=1$ ; ЕВ відповідає стану  $1-y=0,5$ . Перетворення однієї форми в іншу відбувається за рахунок окисно-відновних реакцій.

За статтею [5] найбільш точним методом визначення ступеня окиснення поліаніліну є ультрафіолетова спектроскопія. Також є відомим метод визначення за допомогою окисно-відновного титрування, наприклад  $TiCl_3$ , але такий метод має ряд препаративних недоліків.

Основну форму найважче обробляти через погану розчинність [1]. Серед них ЕВ форма є найстабільнішою та найпровіднішою, саме тому він є найпоширенішим типом PANI. PANI можна перетворити з ізолятора у провідник – методи легування включають легування групами перенесення заряду, електрохімічне легування протонною кислотою та фотоіндукований перенос заряду через межу поділу фаз метал-полімер. (Хоча термін «допування» та «протонування» застосовуються для опису взаємодії між кислотою та PANI, кислота не діє як допант та не протонує полімер, а скоріше стабілізує його [27].)

Тим не менш, використання чистого PANI може бути досить обмеженим через погану розчинність, яка пояснюється наявністю сильно спряженої  $\pi$ -електронної структури.

Розчинність поліаніліну може бути покращена за рахунок додавання протонних кислот або отримання альтернативних похідних PANI [6]. Заміщені більш донорними замісниками похідні поліаніліну завжди є більш розчинними, проте утворюються зі значно меншими молекулярними масами, ніж незаміщений поліанілін. Серед форм PANI частково розчинною у DMF, DMSO, NMP та в мурашиній кислоті є лише ЕВ форма.

[17] Також проблема нерозчинності у звичайних органічних розчинниках може бути вирішена додаванням іншого, більш розчинного полімеру. PANI вважається простим у приготуванні полімером та є достатньо стабільним до дії навколишнього середовища.

[29] PANI вважається напівпровідником. Провідність EB форми дорівнює  $10^{-4}$  S/cm, що вище значення звичайних полімерів (провідність  $< 10^{-12}$  S/cm).

## 1.2. Синтез PANI

Два найпопулярніші методи виготовлення як чистого PANI, так і композитів методами осадження полімеру є окисна та електрохімічна полімеризація. Подекуди методика синтезу корелюється в залежності від виду та природи композиту [31].

*Механізм утворення поліаніліну:*

[1] Поліанілін полімеризується за механізмом голова до хвоста. На першій стадії відбувається відрив протонів від аміногрупи. На наступній стадії утворений радикал приєднується до резонуючої форми аніліну по пара-положенню. Димер реагує на молекулу аніліну і таким чином зріст продовжуватиметься до обриву.

### *А) Окисна полімеризація*

За джерелом [1] є найбільш поширеним механізмом, який використовують для синтезу поліаніліну. У окисній полімеризації PANI синтезується з використанням соляної кислоти (HCl) або сірчаної кислоти (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) як легуючої добавки та персульфату амонію ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) як окиснювача у водному середовищі, за рахунок якого доволі легко відбувається депротонування мономеру. Інколи у якості окиснювача використовують перекис водню, ванадат натрію, сульфат церію, йодати та дихромати калію. Готовий препарат відфільтровують, якісно промивають ацетоном та спиртом для очистки готової речовини. Також продукт інколи висаджують з реакційної суміші додаванням метанолу [7]. Процес окисної полімеризації це екзотермічна реакція та супроводжується зміною кольору реакційної суміші з безбарвного на темно-зелений, що вказує на випадіння солі поліаніліну.

Згідно статті [9], велика кількість окисника індукує полімеризацію, збільшує вихід [18] і сприяє утворенню олігомерів. Збільшення концентрації кислоти,

зниження температури, додавання LiCl та NaCl сприяють збільшенню виходу, оскільки ці фактори зменшують розчинність олігомерів у реакційній суміші.

У статті [18] PANI отримували методом емульсійної полімеризації.

Розмір часток та в'язкість реакційної суміші залежить від часу реакції і максимальне значення параметрів досягається через 6 годин полімеризації [22].

### ***В) Електрохімічна полімеризація***

Розрізняють три види електрохімічного синтезу поліаніліну [1] : потенціодинамічний (потенціал змінюється за допомогою стабільного опорного електрода, а потік струму вимірюється між робочим і зустрічним електродом), потенціостатичний (осадження шляхом подачі постійного потенціалу між робочим і зустрічним електродами) та гальваностатичний (осадження шляхом подачі постійного струму між лічильником і робочими електродами). У випадку потенціодинамічного методу швидкість реакції відповідає закону Тафеля [8]. Електрохімічна полімеризація має ряд переваг перед окисною полімеризацією, а саме дешевість та простота, можливість контролювання перебігу процесу, отримання однорідного та чистого полімеру. Основним недоліком цього методу є неможливість використання для препаративного синтезу, оскільки полімеризація відбувається тільки на поверхні електрода.

У роботі [8] докладно описаний процес електрохімічної полімеризації. Катод являє собою інертний платиновий дріт високої чистоти. На одному кінці електрода кріпиться нитка, що з'єднується з латунним стрижнем та забезпечує фіксацію електрода та його подальшу поляризацію струмом. Катодом слугує платинова фольга. Електроди мають бути очищені від оксидів та відполіровані до початку роботи. У роботі використовують електрод порівняння, занурений у фоновий електроліт тієї ж концентрації. Виміри роблять за сталої температури. Після запису потенціометричних кривих електроди переміщують у запаяну скляну трубку. За статтею [10],

чим вищий окисний потенціал реакції, тим вища вірогідність отримання полімеру зшитої структури; для лінійного полімеру найкраще усього полімеризація при низьких потенціалах.

### **1.3. Методи визначення молекулярної маси полімеру.**

#### **Віскозиметрія**

[11] Найпоширенішими методами визначення молекулярної маси полімера є методи, що засновані на зміні колігативних фізичних властивостей. До них відносять: осмометрію (збільшення тиску на мембрані при розчиненні більш високомолекулярного продукту), кріоскопію (збільшення температури замерзання при розчиненні більш високомолекулярного продукту), ебуліоскопію (збільшення температури кипіння при додаванні більш високомолекулярного продукту) і аналіз кінцевих груп (аналітичні методи виявлення кількості незв'язаних кінцевих груп, наприклад, титрування, та, відповідно, чим ближче точка еквівалентності, тим більш високомолекулярний продукт). На сьогодні один з найпопулярніших методів визначення молекулярної маси PANI це віскозиметрія, що засновується на зміні в'язкості середовища в залежності від концентрації розчиненого полімеру та його молекулярної маси. Для більш розгорнутого аналізу полімерних продуктів часто застосовують гель-проникну хроматографію та світлорозсіювання [12].

Молекулярна маса поліаніліну залежить від обраної методики синтезу [12]. Продукт окисної полімеризації при використанні класичних неорганічних кислот та окисників показав значно вищу ступень полімеризації (молекулярна маса продукту склала близько 50.000), ніж продукт окиснення органічними кислотами (лише 12.000). Молекулярна маса полімеру також залежить від температури проведення синтезу PANI: зниження температури значно збільшує молекулярну масу продукту, так само як і додавання LiCl/NaCl та збільшення часу реакції [14]. Як приклад – молекулярна маса PANI, синтезованого при  $-25^{\circ}\text{C}$ , вдвічі вища за масу полімера, синтезованого

при 0°C та у 5 разів вища за масу полімера, синтезованого при +25°C. Причина цього явища – придушення побічних реакцій при низьких температурах [14].

Найбільша проблема для визначення молекулярної маси PANI– його обмежена розчинність у більшості органічних розчинників, як зазначалося вище. У ряді статей масу PANI визначали віскозиметрично, розчиненим у DMF. Віскозиметрія полімерів проводиться при концентраціях речовин, що не перевищують 0.05%, чого можливо досягти для ЕВформи у DMF[15]. Залежність відносної в'язкості від концентрації розчиненого полімеру має лінійний характер.

За роботою [14] зв'язок між характеристичною в'язкістю та молекулярною масою полімеру описується наступним рівнянням Марка-Куна-Хаувінка:

$$[\eta] = KM_w^\alpha$$

Рис.3 Рівняння Марка-Куна-Хаувінка(взято з роботи [14])

де  $K$  та  $\alpha$  це константи для даної системи полімер/розчинник/температура. Як правило,  $0,5 \leq \alpha \leq 0,8$  для гнучких конформацій, а  $0,8 \leq \alpha \leq 1,0$  для жорстких молекул.  $K$  зазвичай зменшується зі зростанням  $\alpha$  та являє собою розрахунковий коефіцієнт. Коефіцієнти для системи PANI/DMF при 25°C дорівнюють  $K = 1,4 \cdot 10^{-4}$ ;  $\alpha = 0,93$ [15]

Характеристична в'язкість  $[\eta]$  – це число в'язкості, приведене до нульової концентрації

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{\text{пит}}}{c} \right),$$

Рис.4 Рівняння характеристичної в'язкості (взято з роботи [14])

$\eta_{\text{пит}}$ (питома в'язкість) визначається відношенням різниці в'язкості розчину та розчинника до в'язкості розчинника.

Характеристична в'язкість  $[\eta]$  виражається наступним рівнянням [13]:

$$\frac{\eta_{\text{сп}}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c$$

Рис.5 Рівняння Хаггінса (взято з роботи [14])

Де  $k_H$  – константа Хаггінса, що виражає полімер-полімерні взаємодії в розчині,

$\eta_{sp}$  – питома в'язкість.

За роботою [18] в'язкість та вихід продукту залежить від співвідношення окисник/анілін. Якщо вихід збільшується зі збільшенням співвідношення, то в'язкість, відповідно, зменшується із його збільшенням.

[20] Молекулярно-масовий розподіл супряжених полімерів часто має бімодальний характер через механізм полімеризації: на зростаючому кінці ланцюга PANI є неспарений електрон, який делокалізується вздовж ланцюга з підвищенням ступеня полімеризації, доки олігомер не втратить реакційну здатність. При певному рН концентрація електронів з неспарених спінів збільшується, електрони на кінцях молекул олігомерів повторно локалізуються і з'єднуються в більш довгі полімерні ланцюги.

Дослідження в'язкості полімерних розчинів проводиться за допомогою віскозиметрів, які за принципом роботи поділяються на ротаційні, капілярні, бульбашкові, з рухомою кулькою та вібраційні.

#### **1.4. Термостабільність та термоактивація PANI**

Перед перевіркою каталітичних властивостей каталізаторів на основі PANI необхідною процедурою є термічна активація зразків. Така процедура проводиться для видалення залишків розчинника та інших летких сполук у порах зразку та з поверхні.

Згідно джерела [7], при нагріванні PANI відбувається втрата маси, пов'язана з температурною деструкцією зв'язків полімеру. При температурі до 220°C втрата маси відбувається поступово, що пов'язано з втратою води та низькомолекулярних залишків. Великі втрати маси починаються з температурних значень у 350 °C, вони пов'язані зі скелетними змінами полімеру та з початком його зшивання [9]. Леговані форми полімеру часто менш термостабільні саме через легкість відщеплення допанту. Це дає можливість оцінювати рівень легування термогравіметрично.

Зі статті [9] у випадку допування HCl втрата маси відбувається вже при 100 °C, що означає втрату кислоти вже за кімнатної температури. Саме тому використання HCl на виробництві для поліпшення провідності не є доцільним.

### **1.5. Самостійна каталітична активність PANI**

Згідно статті [17], каталітична активність PANI пояснюється скоріше його промотуючим ефектом. Супряжена система PANI полегшує перенос електронів і зберігає каталітичну активність навіть після використання протягом багатьох каталітичних циклів. Причина такої стабільності у супряжених з атомами нітрогену ланцюгах та у стабільних до окиснення бензольних кільцях. Відповідно, промотуюча дія PANI буде залежати від рівня рН середовища, який повинен підбиратися з огляду на композит.

## **2. КАТАЛІЗАТОРИ НА ОСНОВІ PANI. НАНОМАТЕРІАЛИ ТА КОМПОЗИТИ**

### **2.1. Нанотрубки та нановолокна PANI**

Перспективним науковим напрямком у сфері дослідження PANI є створення поліанілінових провідних нанотрубок та нановолокнистих матеріалів.

[19] Серед ряду можливих методів синтезу (матричний синтез, електроформування, затравка нановолокна, міжфазна та електрохімічна полімеризація, метод самозбірки) найкраще себе проявив останній. Від класичної окисної полімеризації PANI синтез поліанілінових нанотрубок відрізняється додаванням 0,2 еквівалентів  $\alpha$ -аланіну у якості допанту та ретельним підбором середовища, адже на структуру нанотрубок найбільше впливає саме рН. Під час полімеризації спостерігається поступове зниження рівня рН за рахунок вивільнення протонів під час полімеризації. В точці рН близько 1,5 формуються перші трубчасті утворення. Приблизно через 20 годин при сталому середовищі завершується формування нанотрубок. На

початкових стадіях реакції (при менш кислому середовищі) спостерігається формування структур іншої будови (трояндоподібних, пластівчастих, стрічкоподібних), яка залежить від буфера. У роботі [20] доведена можливість отримання PANI тананотрубок на його основі при малій концентрації кислоти та навіть за її відсутності, але нижчої якості. Приблизні розміри нанотрубок, синтезованих у оцтовій кислоті при різних концентраціях були 100-300 нанометрів у діаметрі, довжиною від 0,5 до кількох мікрометрів. Внутрішній діаметр складав 20-100 нанометрів. Також при близькому розгляданні знімків SEM стає зрозумілим, що PANI формується у листи товщиною 150-200 нм. При полімеризації з оцтовою кислотою спостерігалось утворення організованих нанотрубчастих структур, а полімеризація у концентрованій сірчаній кислоті давала невпорядковані зернисті структури. Це пояснюється таким чином: анілінові олігомери, отримані в ранні стадії полімеризації є гідрофобними. Вони об'єднуються, створюючи структуру,

що надалі зумовлює напрямок зростання PANI. Коли вони стають протонуваними при низькому рН, їх гідрофобність знижується і вони стають розчинними в реакційному середовищі. Це може призвести до зміни виробленої морфології, яка, відповідно, залежатиме від середовища.

Також у роботах [19][20] розглядається так звана «концепція міцелярних шаблонів» як теорія виникнення нанотрубок зі сформованих у розчині міцел.

[20] Перебіг полімеризації в розчинах сильних і слабких кислот відрізняється. У сильній кислоті за екзотермічною полімеризацією настає період атермічної індукції. В слабкій кислоті або в відсутності кислоти два екзотермічні процеси слідуєть по черзі.

Використовуючи гідрофільність PANI, автори статті [21] запропонували використовувати нановолокна для сепарації водно-масляних сумішей. Нановолокнисті матеріали отримувалися класичним методом *insitu* використанням ароматичних карбонових кислот як допантів. Волокна, як і нанотрубки, також мають порожнисту структуру.

## 2.2.Отримання Pd/PANIкаталізаторів.

### Використання у реакціях Соногашіра, Сузукі, Гека та ін.

У роботі [23] PANIбуло використано як ефективний носій для каталізатора у реакції Соногашіра. Вироблений каталізатор зберігається більше одного року без дезактивації. Каталізатор отримували окисною полімеризацією PANI з додаванням PdCl<sub>2</sub>,використовуючи кисень повітря у якості окисника. Відсотковий вміст паладію у отриманому зразку становив 0,85%.

У якості модельної реакції Соногашіра була вибрана взаємодія йод-бензену з фенілацетиленом, реакція проводилася у ацетонітрилі. При завантаженні каталізатору у 0,005% вихід склав близько 86%.

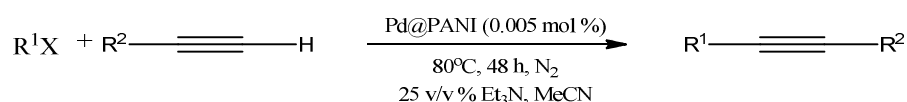


Рис.6 Схема реакції Соногашіра з використанням Pd/PANI каталізатору

Введення азотистих груп у PANIможе підвищити стійкість каталізатору до гетероелементів у субстратах, оскільки азотисті групи можуть виступати лігандами паладію. Досліди порівнянь з різними субстратами та з різним часом реакції доводять більшу активність Pd-PANI каталізатору перед традиційними гетерогенними каталізаторами. Після використання каталізатор змінює колір на чорний через остаточне відновленняPd(II) до Pd(0). Можливе повторне використання каталізатору після відцентрифугування [24]. Вихід залишається стабільно високим близько шести повторних використань.

[24] Каталізатор Pd-PANIбув описаний для проведення кросс-каплінгу Сузукі. Завдяки використанню кисню повітря у якості окисника, отримуються малі однорідні частки з високою каталітичною активністю. Каталізатор може бути використаний у реакціях Сузукі без лігандів та органічних основ, без попередньої термічної обробки. Анілін окиснювали

впродовж ночі на повітрі в присутності іонів паладію, які осаджувались та закріплювались на згенерованих волокнах PANI рівномірно.

[25] Розроблений каталізатор використовували для проведення реакції Гека.

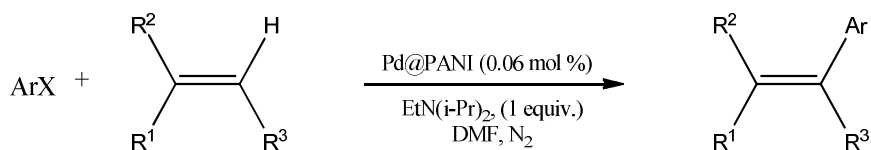


Рис.7 Схема реакції Гека з використанням Pd/PANI каталізатору

Залишки Pd(II) запропоновано витравлювати на поверхню каталізатору іонами аргону та доокиснювати за допомогою основи Хюніга. У якості альтернативних джерел Pd використовуються спеціально розроблені комплекси, наприклад,  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ . Даний комплекс доволі легко дисоціює на ліганди та осаджує Pd (0) на необхідний носій, з чим працювали автори [26]. До переваг реагенту відносяться швидкість, простота, м'які умови реакції, можливість відстеження конверсії. Найвагоміша перевага – це відсутність Pd (II) на поверхні після осадження. Недоліком реагенту є його ціна.

[32] Окрім перерахованих реакцій, Pd-PANI каталізатори активно використовуються у реакціях ацилювання, О-арилування, у азо-приєднанні за Міхаєлем.

Вагомою перевагою каталізаторів на основі PANI є їх гетерогенність, що виключає проблему забруднення продукту металами, можливість використання таких каталізаторів повторно та висока стійкість композитів.

### 2.3. Вуглецеві композити PANI

Знайшли широкого вжитку у якості супер конденсаторів, адже, як зазначалося вище, поліанілін завдяки своїй будові чудово покращує електроємність композитів.

[33] Вуглецеві матеріали у якості носія також можуть сприяти швидкому транспортуванню електронів від PANI до вуглецю. Наноккомпозити з PANI та багатостінних вуглецевих нанотрубок також отримують емульсійною полімеризацією *insitu* на поверхні нанотрубок з використанням

додецилсульфату натрію у якості емульгатору. Для підвищення провідності також використовують легування азотом.

[28] Оксид графену це графеноподібний матеріал що містить в собі численні кисневмісні  $sp^3$  дефекти. Він отримується методом Хамерса – окисненні графіта перганатом калію у кислому середовищі. Оксид графену має кисневі групи, взаємодіють з атомами нітрогену PANI. Таким чином, PANIпересувається між шарами з оксиду графену. Питома ємність композиту перевищує значення ємності чистого полімеру. Композит отримується полімеризацією *insitu*.

У статті [29] розглядається композит PANI з карбовоними нанотрубками. Вважається, що даний композит є донорно-акцепторною системою, в котрій відбувається фотоіндукований перенос заряду між PANI та нанотрубками. Нанотрубки функціоналізували перед осадженням полімеру для отримання кращих механічних властивостей. Описано два методи осадження поліаніліну на нанотрубки: електрофоретичний (осаджується тонка плівка) та *insitu*. При полімеризації *insitu* розчин дисперсних нанотрубок додають до аніліну та повільно прикапують окисник. Таким чином після осадження на нанотрубку діаметром 10 нм діаметр композиту складе вже близько 100 нм.

У статті [30] описано отримання PANI/Pt/Скаталізаторів. Даний зразок мав підвищену стійкість та електропровідність у порівнянні з Pt/Скаталізатором. Останній параметр залежав від товщини шару осадженого на графен поліаніліну, який може контролюватися через загрузку PANI. Після 1500 циклів використання каталізатору маса Ptу зразку зменшилася лише на 30%, що вказує на надзвичайну стійкість каталізатору. Це пов'язано з делокалізацією електрону між Pt та PANI, це значно ускладнює окиснення Ptта її розчинення. PANI ефективно захищає каталізатор від корозії, продовжуючи термін його використання.

[34] Електрокаталітично активні наночастки Pt на вуглецевій нанотрубці з покращеним зародко утворенням та стабільністю були отримані

шляхом введення PANI для зв'язування наночастинок Pt та стінок трубки у присутності нітриду платини. Трубки краще диспергувалися за наявності аніліну у розчині, анілін полімеризувався на трубках методом хімічної полімеризації. У якості джерела Pt використовували  $H_2PtCl_6$ . Синтезований PANI сідає на нанотрубки у результаті  $\pi$ - $\pi$  зв'язування, а високодисперсні частки Pt сідають на нанотрубки з вузьким розподілом розміру часток від 2 до 4 нм через стабілізацію полімеру зв'язком Pt-N. Тобто, молекула PANI працює у якості зшиваючого агента між Pt та нанотрубками.

Перевага даного каталізатору у більшій каталітичній активності ніж у Pt на вугіллі, вузькому діапазону розміру часток Pt, більшій електрохімічній стабільності каталізатору.

#### **2.4. Композит PANI-silica**

[33] Даний композит отримується методом *insitu*. Провідність композиту менша ніж полімеру, у той час як температура розкладу PANI нижча ніж у порівнянні з чистим полімером. На негативно заряджені центри у наноканалах силікагелю ефективно сідають мономер аніліну разом з 2,4-динітрофенолом у якості темплату. Нанесені на поверхню мезопористого діоксиду кремнію наночастки паладію інгібують осадження поліаніліну, але PANI гарно координує на себе  $PtCl_6$ . Отриманий матеріал виявляє гарну електрокаталітичну активність по відношенню до окиснення  $H_2O_2$ . Найрозповсюдженіша область використання даного композиту у якості матеріалу для конденсатора через велику питому поверхню та велику питому ємність.

Крім композитів наночастинок, композити PANI-silica можуть самостійно збиратися в композити нанотрубок. Нанотрубки PANI, що самоорганізуються, синтезуються окислювальною полімеризацією в присутності частинок колоїдного кремнезему без додавання кислоти.

#### **2.5. Стабільність поліанілінових каталізаторів з точки зору фотохімії**

[34] Недопований PANI належить до фотокаталізатора P-типу, що означає напівпровідник, у якому основним носієм заряду є діри. Має високий енергетичний рівень зони провідності (CB), може використовуватися у якості відновлювального фотокаталізатору. З іншого боку, різноманітні окисні каталізatori, які належать до фотокаталізаторів N-типу, мають низький рівень валентної зони (VB). Після опромінення світлом електрони переходять з валентної зони (вищої зайнятої молекулярної орбіталі) у зону провідності (найнижчу незаповнену електронами зону).

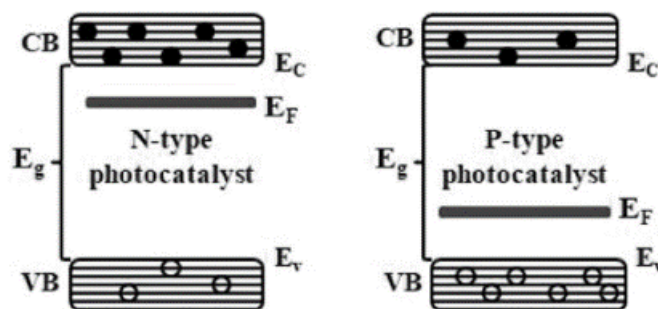


Рис.8 Фотокаталізatori P-типу та N-типу(взято з роботи [34]),

Де CB – енергетичний рівень нижчої вільної орбіталі

VB – енергетичний рівень вищої зайнятої орбіталі

$E_g$  – різниця енергії між найвищим та найнищим енергетичним рівнем

$E_F$  – рівень Фермі, рівень енергії, при якому вірогідність знаходження електрону в межах  $E_g$  дорівнює 0,5

електрони у CB відновлюють  $O_2$ , а діри у VB окиснюють  $H_2O$  з утворенням активних форм кисню. Положення  $E_g$  у фотокаталізаторі залежить від його типу, де  $E_F$  поблизу CB для фотокаталізаторів N-типу и  $E_F$  поблизу VB для фотокаталізаторів P-типу. Тісний контакт фотокаталізаторів N-типу та P-типу може привести до перенесення електронів з N-типу фотокаталізатора до P-типу та навпаки. PANI має високу відновлювальну здатність; гетеропереходи PANI мають здатність зменшувати фотокорозію у ряді N-фотокаталізаторів. PANI, допований деякими органічними кислотами може поводитися, як фотокаталізатор N-типу. Якщо з P-фотокаталізатором PANI відбувається гетероперехід II типу, то з N-фотокаталізатором гетероперехід відбувається за Z-схемою.

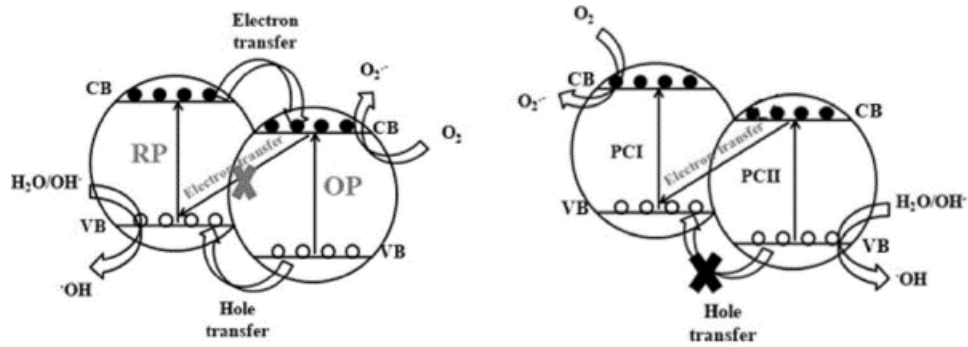


Рис.9 Гетероперехід 2 типу(взято з роботи [34])Рис.10 Гетероперехід за Z-схемою(взято з роботи [34])

Селективність гетеропереходу залежить від положення PANIу композиті. Пошук найкращих методів синтезу для зміщення механізму може бути одним з потенціальних напрямків роботи.

Гетеропереходи II типу на основі ПАНІ можуть бути використані для активації різноманітних окисників під видимим світлом для розкладу органічних забруднювачів.

Гетеропереходи за Z-схемою мають високий окисний та відновний потенціал, що також цікаво з точки зору деградації забруднювачів. Крім того, іммобілізація цього гетеропереходу на різних інертних носіях представляє інтерес для легкого розділення та повторного використання каталізатору.

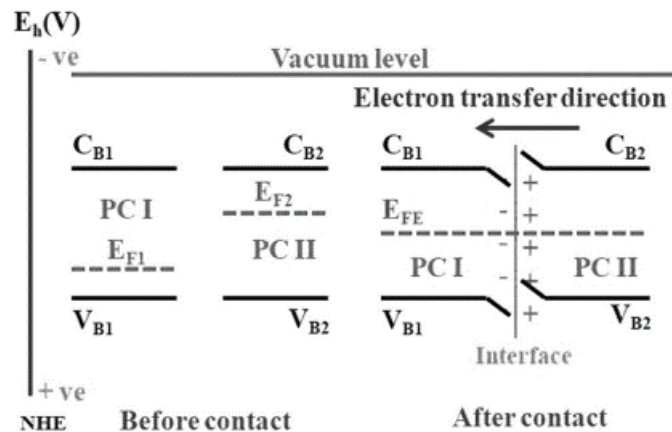


Рис.11 Перенесення електронів через межу розділу після утворення гетеропереходу між двома фотокаталізаторами(взято з роботи [34])

## 2.6.Застосування композитів PANIу харчовій промисловості

Автори роботи [27] стверджують наявність антиоксидантних та антибактеріальних властивостей у ряді композитів PANI:

Composites	Antioxidant Properties	Antimicrobial Towards
Chitosan/PANI	✓	-
CS/PANI-ZnO NP	-	<i>S. aureus</i> <i>E. coli</i>
PANI-(PMMA/CNC)	✓	<i>B. cereus</i> <i>S. typhimurium</i>
Chitosan/PANI	-	<i>A. niger</i> <i>E. coli</i>

Рис.12 Антіоксидантні та (або) антибактеріальні властивості у ряді композитів PANI(взято з роботи [27])

Завдяки спряженій системі зв'язків PANI чудово стабілізує каталізатори у якості носія. Промотуючий ефект PANI пояснюється також його будовою. Молекулярна маса PANI залежатиме від умов синтезу, молекулярно-масовий розподіл матиме бімодальний характер. Недопований PANI належить до напівпровідника Р-типу, допований полімер може проявляти властивості напівпровідника N-типу, в залежності від допанта. PANI нерозчинний у більшості органічних розчинників, виключення – ЕВформа, яка частково розчинна у DMF, DMSO, NMP. Температура зшивання полімеру близько 350 °С, зшитий полімер практично інертний. Вуглецевий нанокompозит має вищу питому ємність ніж окремі вуглецеві матеріали, що перспективно з точки зору розробки суперконденсаторів. Завдяки сприятливій будові, PANI полегшує утворення Pt/C каталізаторів. Будова PANI також перешкоджає швидкому отруєнню каталізатора, що дає можливість його повторного використання

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 3.1 Використані матеріали

Анілін, постачальник «ТОВ ВЕСТХІМ», Україна, чистота 95%. Одномолярна соляна кислота, постачальник «Хімреактив», Україна. Персульфат амонію, постачальник Sigma-Aldrich, виробництво Швейцарія, чистота 98%. Поліанілін, самостійно синтезований за методикою, описаною у статті [1]. Оксид графену (GO), синтезований за методом Хамерса [28]. Вугілля NoritGSX, виробництво Енергохімсервіс, Україна. Діоксид кремнію (aerosil – 300), виробництво «Завод хімічних реактивів», Харків, Україна. PdCl<sub>2</sub>, постачальник Nanjing Chemlin Chemical Industry Co., Ltd., Китай, чистота 91%. Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, постачальник BLD Pharmatech Ltd., чистота 91%. Хлороформ, виробництво Великобританія. Аміак, водний розчин з концентрацією 5 % мас., виробництво Україна. Ацетонітрил, постачальник «Хімотест Україна», чистота 99%.

### 3.2 Методика синтезу PANI та нанокомпозитів

#### Синтез PANI

10 г. аніліну розчинили у 500 мл 1Н кислоти (HCl) та охолодили до 10 °С. Персульфату амонію 36 г., розчинені у 240 мл 1Н (HCl), по краплям додавали до розчину аніліну з підтримкою температурного режиму. Після додавання реакційна суміш вимішувалася ще 4 години. Після цього полімер відфільтрували, промили водою, ацетонітрилом та просушили у сушильній шафі при 80 °С близько двох годин. Після цього полімер помістили у стакан та залили 5% розчином NH<sub>4</sub>OH. Після годинного вимішування зразок помістили на фільтр та промили водою до нейтрального рН. Фільтр з осадом помістили у витяжну шафу на 16 годин при 80 °С.

### Синтез PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

10 г. аніліну розчинили у 500 мл 3Н кислоти (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) та охолодили до 10 °С. Персульфату амонію 36 г., розчинені у 240 мл 3Н (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), по краплям додавали до розчину аніліну з підтримкою температурного режиму. Після додавання реакційна суміш вимішувалася ще 4 години. Після цього полімер відфільтрували, промили водою, ацетонітрилом та просушили у сушильній шафі при 80 °С близько двох годин. Після цього зразок помістили на фільтр та промили водою до нейтрального рН. Фільтр з осадом помістили у витяжну шафу на 16 годин при 80 °С.

### Отримання зразку PANI-300

Частину зразку обробили термічно при температурі 300 °С близько двох годин у атмосфері Н<sub>2</sub>.

### Отримання зразку Pd<sup>2+</sup>/PANI

466 мг аніліну розчинили у 50 мл 1Н кислоти (HCl), додали 22 мг PdCl<sub>2</sub>( $1,28 \cdot 10^{-4}$  моля), 2 еквіваленти NaCl, довели до кипіння та розчинили при постійному перемішуванні. Після охолодження до 10 °С додали окисник (0,797 г персульфату амонію), розчиненими у 11 мл HCl. Перемішування проводили близько чотирьох годин при сталій температурі, після цього чорний осад відфільтрували, промили водою, ацетонітрилом, просушили у шафі при 80 °С. Осад помістили в стакан, залили 5% розчином NH<sub>4</sub>OH. Після годинного вимішування зразок помістили на фільтр та промили водою до нейтрального рН. Фільтр з осадом помістили у витяжну шафу на 16 годин при 80 °С.

### Отримання зразку Pd-0,6/PANI

Для одержання композиту готували розчин 25 мг PdCl<sub>2</sub> ( $1,45 \cdot 10^{-4}$  моля) та 1 г NaCl ( $1,7 \cdot 10^{-2}$  моля) в 240 мл води. Реакційну суміш перемішували при кипінні до розчинення PdCl<sub>2</sub>. Концентрація розчину Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> становила

0,6мМ. До утвореного розчину присипали 0,5 г PANI, перемішували та залишали на добу, після чого осад відфільтровували та сушили при 80 °С.

#### Отримання зразку Pd-3,1/PANI

Композит готували за методикою, аналогічною методиці приготування зарку 2, але кількість води становила 47 мл, та концентрація розчину  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  становила, відповідно, 3,1 мМ.

Отримання зразків PANI/SiO<sub>2</sub> – 250, PANI/SiO<sub>2</sub> – 300, PANI/SiO<sub>2</sub> – 350  
2,7 г. силікагелю змішали з 0,27 г. аніліну у 35 мл 1Н кислоти (HCl) та тримали на ультразвуковій бані 10 хвилин. Після цього прикапали окисник при охолодженні (близько 10 °С) – персульфат амонію ( 0,463 г) у 6,5 мл 1Н кислоти (HCl). Реакція проводилася при постійному перемішуванні та при сталій температурі близько чотирьох годин. Після реакції осад відфільтрували, промили водою, ацетонітрилом, просушили у шафі при 80 °С. Осад помістили в стакан, залили 5% розчином NH<sub>4</sub>OH. Після годинного вимішування зразок помістили на фільтр та промили водою до нейтрального рН. Фільтр з осадом помістили у витяжну шафу на 16 годин при 80 °С. Частина зразку термічно обробляли по 2 години за різних температур:

1. 250 °С
2. 300 °С
3. 350 °С

#### Отримання зразків PANI/C – 250, PANI/C – 300, PANI/C– 350

2,7 г. вугілля змішали з 0,27 г. аніліну у 35 мл 1Н кислоти (HCl) та тримали на ультразвуковій бані 10 хвилин. Після цього прикапали окисник при охолодженні (близько 10 °С) – персульфат амонію ( 0,463 г) у 6,5 мл 1Н кислоти (HCl). Реакція проводилася при постійному перемішуванні та при сталій температурі близько чотирьох годин. Після реакції чорний осад відфільтрували, промили водою, ацетонітрилом, просушили у шафі при 80

°C. Осад помістили в стакан, залили 5% розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Після годинного вимішування зразок помістили на фільтр та промили водою до нейтрального рН. Фільтр з осадом помістили у витяжну шафу на 16 годин при 80 °C.

Частину зразку термічно обробляли по 2 години за різних температур:

1. 250 °C
2. 300 °C
3. 350 °C

Отримання зразків PANI/CO – 250, PANI/CO – 300, PANI/CO– 350

1,86 г. аніліну змішали з 18,6 мг графен оксиду у 203 мл 1Н кислоти (HCl) та охолодили до 10 °C. Перемішували реакційну суміш близько 4 годин. Після реакції чорний осад відфільтрували, промили водою, ацетонітрилом, просушили у шафі при 80 °C. Осад помістили в стакан, залили 5% розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Після годинного вимішування зразок помістили на фільтр та промили водою до нейтрального рН. Фільтр з осадом помістили у витяжну шафу на 16 годин при 80 °C.

Отримання зразку 1%Pd-dba/PANI

У скляну банку помістили 0,5 г PANI та додали розчин 22 мг  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3(2,4 \cdot 10^{-5}$  моля) у 25 мл  $\text{CHCl}_3$ . Концентрація розчину становила 1,9 мМ (в перерахунку на 1 моль Pd). Банку щільно закрутили та опустили у розігріту до 80 °C масляну баню. Після трьох хвилин витримання вміст банки вилили на фільтр, промилита висушили у витяжній шафі при 80 °C близько 16 годин.

Отримання зразку 1%Pd-dba-300/PANI

У скляну банку помістили 0,5 г PANI-300 та додали розчин 22 мг  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3(2,4 \cdot 10^{-5}$  моля) у 25 мл  $\text{CHCl}_3$ . Банку щільно закрутили та опустили у розігріту до 80 °C масляну баню. Після трьох хвилин витримання вміст

банки вилили на фільтр, промили та висушили у витяжній шафі при 80 °С близько 16 годин.

#### Отримання зразку 1%Pd-dba/PANI/C

У скляну банку поміщали 0,3 г PANI/C, додавали розчин 13 мг  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  ( $1,4 \cdot 10^{-5}$  моля) у 15 мл  $\text{CHCl}_3$ . Концентрація розчину становила 1,9 мМ (в перерахунку на 1 моль Pd). Банку щільно закрутили та опустили у розігріту до 80 °С масляну баню. Після трьох хвилин реакції вміст банки вилили на фільтр, промили та висушили у витяжній шафі при 80 °С близько 16 годин.

#### Отримання зразку 4%Pd-dba/PANI

У скляну банку помістили 0,5 г поліаніліну, додали розчин 110 мг  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  ( $1,2 \cdot 10^{-4}$  моля) у 25 мл  $\text{CHCl}_3$ . Концентрація розчину становила 9,6 мМ (в перерахунку на 1 моль паладію). Банку щільно закрутили та опустили у розігріту до 80 °С масляну баню. Після трьох хвилин реакції вміст банки вилили на фільтр, промили та висушили у витяжній шафі при 80 °С близько 16 годин.

#### Отримання зразку PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Pd-dba 1%

Зразок PANI/SiO<sub>2</sub> 0,18 г. помістили у стакан, налили 150 мл 3Н (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) та перемішували близько 1 години. Після цього відфільтрували, промили водою та просушили.

У скляну банку помістили увесь зразок, додали розчин 8 мг  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  ( $0,9 \cdot 10^{-5}$  моля) у 10 мл  $\text{CHCl}_3$ . Концентрація розчину становила 9,6 мМ (в перерахунку на 1 моль паладію). Банку щільно закрутили та опустили у розігріту до 80 °С масляну баню. Після трьох хвилин реакції вміст банки вилили на фільтр, промили та висушили.

#### Отримання зразку PANI/SiO<sub>2</sub>/Pd-dba 1%

У скляну банку помістили зразок PANI/SiO<sub>2</sub> 0,136 г, додали розчин 6 мг Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> ( $0,65 \cdot 10^{-5}$  моля) у 8 мл CHCl<sub>3</sub>. Концентрація розчину становила 9,6 мМ (в перерахунку на 1 моль паладію). Банку щільно закрутили та опустили у розігріту до 80 °С масляну баню. Після трьох хвилин реакції вміст банки вилили на фільтр, промили та висушили.

#### Отримання зразку PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Pd-dba 1%

У скляну банку помістили зразок PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,136 г, додали розчин 9 мг Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> ( $1 \cdot 10^{-5}$  моля) у 10 мл CHCl<sub>3</sub>. Концентрація розчину становила 9,6 мМ (в перерахунку на 1 моль паладію). Банку щільно закрутили та опустили у розігріту до 80 °С масляну баню. Після трьох хвилин реакції вміст банки вилили на фільтр, промили та висушили.

#### Отримання зразку PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/PdCl<sub>2</sub>-0,6

Для одержання композиту готували розчин 10 мг PdCl<sub>2</sub> ( $0,6 \cdot 10^{-4}$  моля) та 1 г NaCl ( $1,7 \cdot 10^{-2}$  моля) в 96 мл води. Реакційну суміш перемішували при кипінні до розчинення PdCl<sub>2</sub>. Концентрація розчину Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> становила 0,6 мМ. До утвореного розчину присипали 0,2 г PANI, перемішували та залишали на добу, після чого осад відфільтровували та сушили при 80 °С.

#### Отримання зразку PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/PdCl<sub>2</sub> -3,1

Композит готували за методикою, аналогічною методиці приготування зарку 14, але кількість води становила 20 мл, та концентрація розчину Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> становила, відповідно, 3,1 мМ.

#### Отримання зразку PANI-300/PdCl<sub>2</sub>

Для одержання композиту готували розчин 10 мг PdCl<sub>2</sub> ( $0,6 \cdot 10^{-4}$  моля) та 1 г NaCl ( $1,7 \cdot 10^{-2}$  моля) в 20 мл води. Реакційну суміш перемішували при кипінні до розчинення PdCl<sub>2</sub>. Концентрація розчину Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> становила 3,1 мМ. До

утвореного розчину присипали 0,2 г PANI-300, перемішували та залишали на добу, після чого осад відфільтровували та сушили.

#### Отримання зразку PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/C/Pd-dba 1%

Зразок PANI/C 0,4 г. помістили у стакан, налили 200 мл 3Н (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) та перемішували близько 1 години. Після цього відфільтрували, промили водою та просушили.

У скляну банку помістили зразок, додали розчин 18 мг Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (2·10<sup>-5</sup> моля) у 24 мл CHCl<sub>3</sub>. Концентрація розчину становила 9,6 мМ (в перерахунку на 1 моль паладію). Банку щільно закрутили та опустили у розігріту до 80 °С масляну баню. Після трьох хвилин реакції вміст банки вилили на фільтр, промили та висушили.

#### Отримання зразку PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/CO/Pd-dba 1%

Зразок PANI/CO 0,1 г. помістили у стакан, налили 50 мл 3Н (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) та перемішували близько 1 години. Після цього відфільтрували, промили водою та просушили.

У скляну банку помістили зразок, додали розчин 4,5 мг Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0,5·10<sup>-5</sup> моля) у 6 мл CHCl<sub>3</sub>. Концентрація розчину становила 9,6 мМ (в перерахунку на 1 моль паладію). Банку щільно закрутили та опустили у розігріту до 80 °С масляну баню. Після трьох хвилин реакції вміст банки вилили на фільтр, промили та висушили.

#### Отримання зразку PANI/CO/Pd-dba 1%

У скляну банку помістили зразок PANI/CO 0,1 г., додали розчин 4,5 мг Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0,5·10<sup>-5</sup> моля) у 6 мл CHCl<sub>3</sub>. Концентрація розчину становила 9,6 мМ (в перерахунку на 1 моль паладію). Банку щільно закрутили та опустили у розігріту до 80 °С масляну баню. Після трьох хвилин реакції вміст банки вилили на фільтр, промили та висушили.

### 3.3 Характеризація зразків

Молекулярну масу PANI характеризували за допомогою ротаційного віскозиметра моделі Brookfield DVE, шпindelь другий. Дослідження проводилися при  $100 \text{ rpm}^{-1}$ .

Зразки PANI, PANI-300,  $\text{Pd}^{2+}/\text{PANI}$ , Pd-0,6/PANI, Pd-3,1/PANI, PANI/SiO<sub>2</sub>, PANI/C, PANI/CO, 1%Pd-dba/PANI, 1%Pd-dba/PANI-300, 1%Pd-dba/PANI/C, 5%Pd-dba/PANI перевіряли за допомогою ІЧ спектрометрії. Спектрометр Spectrum One (Perkin Elmer). Спектри були записані для пресованих таблеток броміду калію, в діапазоні хвильових чисел від  $400 \text{ cm}^{-1}$  до  $4500 \text{ cm}^{-1}$  зі швидкістю сканування  $0,5 \text{ cm}^{-1}/\text{хв}$  і роздільною здатністю  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

Зразки  $\text{Pd}^{2+}/\text{PANI}$ , Pd-0,6/PANI, Pd-3,1/PANI, PANI/SiO<sub>2</sub> (не оброблений термічно), PANI/C (не оброблений термічно), PANI/CO, 1%Pd-dba/PANI, 1%Pd-dba-300/PANI, 1%Pd-dba/PANI/C, 5%Pd-dba/PANI, PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1%Pd-dba/PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Pd/PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> перевіряли за допомогою Раманівської спектрометрії з використанням лазера збудження 514 нм. Спектрофотометр моделі Renishaw In Via. Спектри записували у потенцію статичних умовах, в діапазоні  $0-2000 \text{ cm}^{-1}$  з довжиною хвилі 514 нм. Потужність лазера 6 мВт, час накопичення спектра 10 секунд.

Зразки  $\text{Pd}^{2+}/\text{PANI}$ , Pd-0,6/PANI, Pd-3,1/PANI, 1%Pd-dba/PANI аналізували за допомогою TEM. TEM-зображення були отримані за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа Selmi TEM-125K при прискорювальній напрузі 100 кВ.

Зразки  $\text{Pd}^{2+}/\text{PANI}$ , Pd-0,6/PANI, Pd-3, 1/PANI, 1%Pd-dba/PANI, 1%Pd-dba/PANI/C знімали за допомогою SEM. SEM зображення були записані за допомогою скануючого електронного мікроскопа Tescan Mira 3 LMU при прискорюючій напрузі 10 кВ.

Присутність паладію у зразках кількісно доводили за допомогою ААС. Спектрометр моделі SOLAARS4 Double Beam (Thermo Electron, USA).

### 3.4 Дослідження каталітичної активності зразків

Каталітична активність зразків перевірялася у реакції гідрування хіноліну за умов  $T = 100^{\circ}\text{C}$  та  $P = 100 \text{ atm}$ , гідрування поводити у метанолі впродовж 24 годин. Розрахункова кількість чистого паладію на 1 ммоль хіноліну під час гідрування складала 0,2 мг ( $1,9 \text{ на } 10^{-6}$ ). Усі тестування проводилися в однакових умовах.

## ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

### 4.1 Синтез композитів

В роботі застосовано декілька різних підходів до одержання композитів, для чого різними способами наносили паладій на носії різного складу. З метою встановлення впливу способу приготування композитів на їх будову і каталітичні властивості варіювали наступні параметри:

- наявність додаткового носія (використовували чистий PANI або PANI, нанесений на силікагель, активоване вугілля або оксид графену),
- умови пост-синтетичної обробки поліаніліну (використання PANI без додаткової обробки або після термообробки в атмосфері водню).
- Наявність або відсутність допantu (у якості допуючого агенту використовували сульфатну кислоту)

Мета нанесення PANI на носії полягала в підвищенні питомої поверхні такого полімеру, та, як наслідок, підвищенні питомої каталітичної активності його композитів з наночастинками паладію. PANI одержували шляхом окисної полімеризації аніліну під дією персульфату амонію. Окисна полімеризація аніліну може бути представлена рівняннями, наведеними на Рис.13 [1].

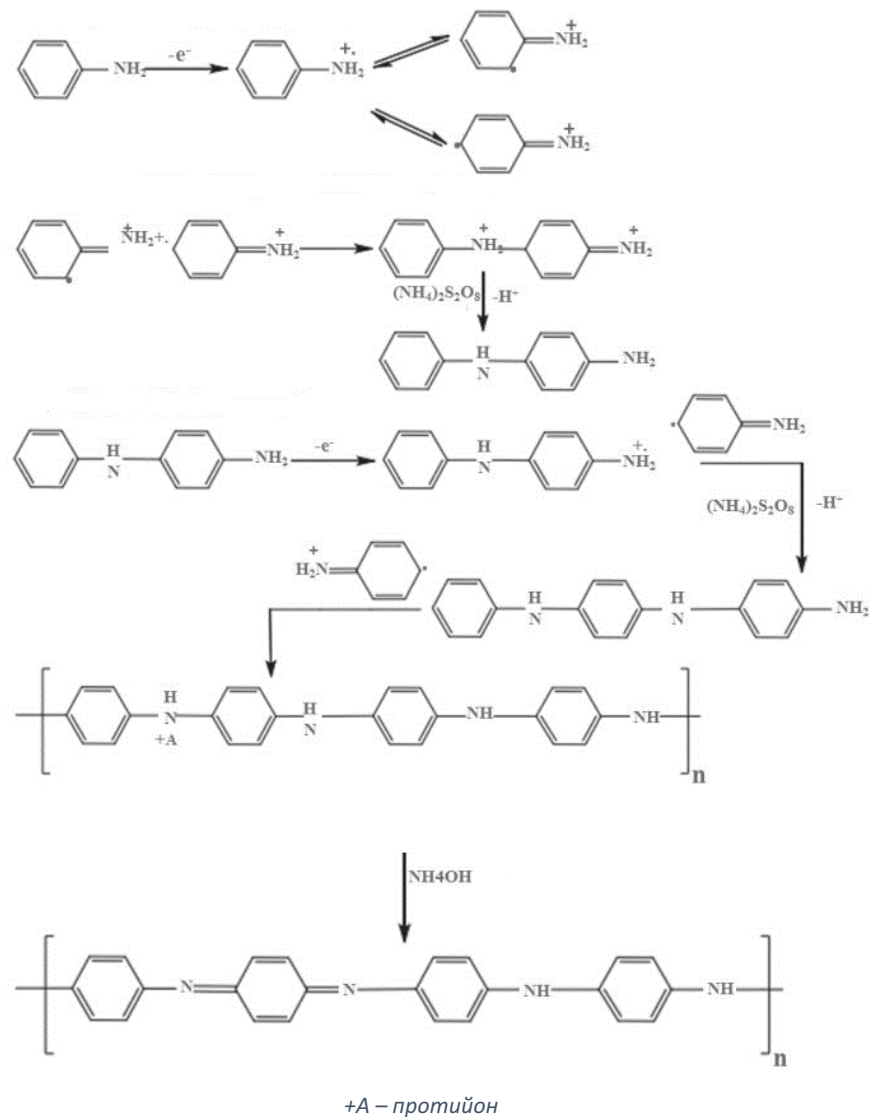


Рис.13 Схема окисної полімеризації поліаніліну (взято з роботи [1])

При полімеризації PANI в присутності силікагелю з подальшою термічною обробкою приготованих композитів за різних температур одержано зразок PANI/SiO<sub>2</sub>. Таким саме способом, але з використанням вугілля Norit замість силікагелю, отримано PANI/C. Зразок PANI/GO отримували полімеризацією PANI в присутності оксиду графену.

Поліанілін та одержані композити прогрівали в атмосфері водню при температурах 250, 300 та 350 °C протягом 2 годин; утворені зразки позначаються, відповідно, PANI-X, PANI/SiO<sub>2</sub>-X та PANI/C-X, де X - температура термічної обробки. Одержані зразки (без додаткової термообробки або після прогріву в атмосфері H<sub>2</sub>) використовували як носії для подальшого нанесення паладію.

Для дослідження впливу допantu на каталітичну активність поліанілін та нанокomпозити PANI/SiO<sub>2</sub>, PANI/C, PANI/CO перед нанесенням паладію обробляли сульфатною кислотою впродовж години.

В роботі застосовано різні способи нанесення паладію на носій: 1) захоплення іонів паладію при полімеризації аніліну; 2) відновлення Pd<sup>2+</sup> на поверхні поліаніліну; 3) термічний розклад комплексу Pd(0) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> та осадження паладію на поверхню поліаніліну.

Перший підхід до отримання композитів Pd/PANI, використаний в дипломній роботі, є розвитком ідеї, висловленої в роботі [25], яка полягає в тому, у присутності солей паладію може відбуватися окисна полімеризація аніліну під дією кисню повітря. Так, в роботі [25] описано одержання композиту ультрамалих частинок паладію при полімеризації аніліну в розчині PdCl<sub>2</sub>. В результаті проведених нами досліджень встановлено, що полімеризація аніліну в водному розчині в присутності PdCl<sub>2</sub> в кислому середовищі не відбувається, і для полімеризації аніліну потрібне додавання окисника. За цим підходом (окисна полімеризація аніліну під дією персульфату амонію в присутності PdCl<sub>2</sub>) отримано зразок Pd<sup>2+</sup>/PANI (зразок 1), та, скоріше за все, цей композит містить іони паладію, захоплені в процесі його формування.

Другий підхід до одержання композитів наночастинок паладію і PANI полягав в осадженні наночастинок цього металу на готовому полімері чи композиті, без термообробки або після термообробки в атмосфері водню.

Композити Pd-0,6/PANI та Pd-3,1/PANI отримували осадженням наночастинок з PdCl<sub>2</sub> на попередньо синтезований PANI. Відмінність між зразками Pd-0,6/PANI та Pd-3,1/PANI полягала у концентрації розчину Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, з якого осаджували наночастинки на поверхні полімеру. Частинок паладію утворюються, скоріше за все, за рахунок відновлення Pd<sup>2+</sup> на поверхню PANI завдяки взаємодії зі складовими такого полімеру.

Композити 1%Pd-dba/PANI та 4%Pd-dba/PANI отримували за аналогією з методикою, описаною в статті [26], тобто, третім способом. Комплекс

$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (Рис.14) розкладали під дією температури з утворенням  $\text{Pd}^0$ , який осаджувався на PANI [37]. Ці зразки відрізняються вмістом паладію (1 та 4 %, відповідно).

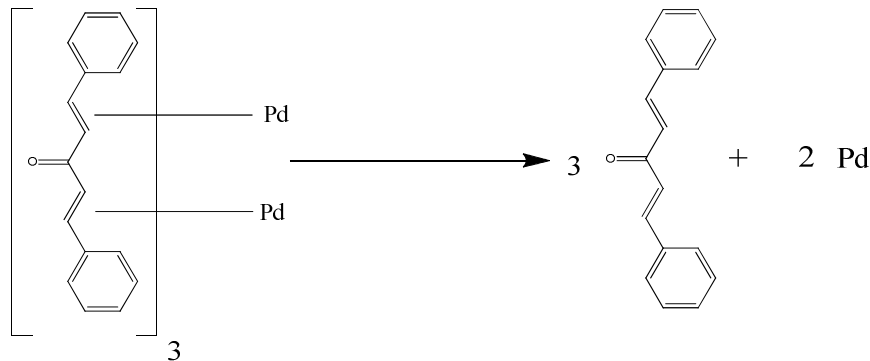


Рис.14 Схема розкладу комплексу  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$

Композити 1%Pd-dba/PANI-300 та 1%Pd-dba/PANI/C отримували аналогічно до композиту 1%Pd-dba/PANI, але як носії використовували термооброблений поліанілін PANI-300 та поліанілін, осаджений на активованому вугіллі PANI/C, відповідно.

Зразок PANI- $\text{H}_2\text{SO}_4$ /C/Pd-dba 1% отримували осадженням паладію [24] на попередньо допований сульфатною кислотою композит PANI/C.

Композити PANI- $\text{H}_2\text{SO}_4$ /SiO<sub>2</sub>/Pd-dba 1% та PANI/SiO<sub>2</sub>/Pd-dba 1% отримували за методикою, описаною у статті [26]. Постсинтетична обробка для зразку PANI- $\text{H}_2\text{SO}_4$ /SiO<sub>2</sub>/Pd-dba 1% включає в себе допування сульфатною кислотою, навідміну від зразку PANI/SiO<sub>2</sub>/Pd-dba 1%

Композити PANI- $\text{H}_2\text{SO}_4$ /PdCl<sub>2</sub>-0,6 та PANI- $\text{H}_2\text{SO}_4$ /PdCl<sub>2</sub>-3,1 отримували осадженням наночастинок з PdCl<sub>2</sub> на попередньо синтезований та допований сульфатною кислотою PANI. Відмінність між зразками полягала у концентрації розчину Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, з якого осаджували наночастинок на поверхню полімеру.

Зразок PANI-300/PdCl<sub>2</sub> отримували осадженням наночастинок з PdCl<sub>2</sub> на попередньо синтезований та термооброблений PANI.

Композити PANI- $\text{H}_2\text{SO}_4$ /CO/Pd-dba 1% та PANI/CO/Pd-dba 1% отримували за методикою, описаною у статті [26]. Пост синтетична обробка для зразку

PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/CO/Pd-dba 1% включає в себе допування сульфатною кислотою, на відміну від зразку PANI/CO/Pd-dba 1%.

#### **4.2 Дослідження вмісту паладію у зразках за допомогою атомно-адсорбційної спектроскопії**

Фактичний вміст паладію визначався методом атомно-адсорбційної спектроскопії. Усі зразки були розчинені та розведені таким чином, щоб концентрація паладію не перевищувала 0,5 мг чистого паладію на літр розчину. Зразки, які не містили у складі носіїв, розчиняли у киплячій суміші царської води. Зразки, що містили у своєму складі SiO<sub>2</sub>, спочатку розчиняли у HF, після чого випаровували H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Отриманий осад розчиняли у киплячій царській воді. Зразки, які містили у своєму складі графен або оксид графену, попередньо спалювали, після чого також розчиняли у киплячій суміші царської води. Отримані розчини розводили до потрібної концентрації фоновим електролітом (HNO<sub>3</sub> 1%). Для стандартного розчину використовували розчини диметилгліоксімату паладію різної концентрації.

Назва зразку	Кількість витраченого зразку, мг	Очікуваний вміст Pd, %	Очікувана концентрація розчину, мг/л	Фактична концентрація розчину, мг/л	Фактичний вміст паладію, %
Pd <sup>2+</sup> /PANI					
Pd-0,6/PANI					
Pd-3,1/PANI					
1%Pd-dba/PANI		1			
1%Pd-dba/PANI/C		1			
PANI/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /PdCl <sub>2</sub> -0,6					
PANI/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /PdCl <sub>2</sub> -3,1					
1%Pd-dba/ PANI-300/C		1			
PANI-300/PdCl <sub>2</sub>					
1%Pd-dba/PANI-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /C		1			
4%Pd-dba/PANI		4			
1%Pd-dba/PANI-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>		1			
1%Pd-dba/PANI/SiO <sub>2</sub>		1			
1%Pd-dba/PANI-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		1			
1%Pd-dba/PANI-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /OG		1			
1%Pd-dba/PANI/OG		1			
Pd-0,6/PANI					

### 4.3 Молекулярна маса PANI

В роботі було отримано зразки методом полімеризації аніліну. Цей метод може призвести до утворення полімерів з різною молекулярною масою.

За даними літератури, каталітична активність композитів PANI/Pd залежить здебільшого від морфології полімеру, ніж від його молекулярної маси[23].

Враховуючи, що розчинність PANI зменшується зі збільшенням молекулярної маси, а для розчинності гетерогенного каталізатора має мінімальною (для спрощення відокремлення каталізатору), для створення гетерогенних каталізаторів бажано одержувати PANI з найбільшою молекулярною масою.

Для визначення молекулярної маси одержаного PANI було проведено вимірювання методом віскозиметрії. Залежність в'язкості розчину PANI від концентрації описується наступним рівнянням [35]

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$$

Рис.16 Рівняння, що описує характеристичну в'язкість (взято з роботи [35]), де

$[\eta]$  — характеристична в'язкість,

$\eta$  — в'язкість розчину,

$\eta_0$  — в'язкість розчинника,

$c$  — концентрація полімеру в розчині (в грамах на 100 см<sup>3</sup>).

Експериментальним шляхом встановлено значення в'язкості DMF (11,2 сР) та в'язкості розчину полімеру концентрацією 0,4575 г. на 100 см<sup>3</sup>. (12,8 сР). Відповідно, за розрахунками,

$$[\eta] = 0,313$$

Залежність між характеристичною в'язкістю та молекулярною масою описує рівняння Марка-Куна-Хаувінка [14], рис.3.

Для системи PANI – DMF при 25°C коефіцієнти дорівнюють  $K = 1,4 \cdot 10^{-4}$ ;  $\alpha = 0,93$ [15].

За розрахунками, молекулярна маса PANI склала близько чотирьох тисяч.

Ця величина є доволі низьким показником молекулярної маси для PANI, утвореного методом окисної полімеризації. [39]. Можлива причина цього – бімодальний характер розподілення молекулярної маси полімеру [20]. Більш високомолекулярний продукт має дуже обмежену розчинність у DMF, що означає значно більший внесок низькомолекулярного продукту у густину розчину.

#### 4.4 Метод Раманівської спектроскопії у дослідженні зразків

Аналіз спектрів Рамана PANI дає важливу інформацію про його будову. Можна виділити характеристичні смуги, які відносяться до певних коливань та використовуються для характеристики окремих структурних фрагментів. Наприклад [36][35]:

1160  $\text{cm}^{-1}$  – внутрішньо площинні коливання зв'язку C-H хіноїдних циклів.

1330  $\text{cm}^{-1}$  – коливання зв'язку C-N<sup>+</sup> протонованої форми PANI

1485  $\text{cm}^{-1}$  – коливання зв'язку C=N

1620  $\text{cm}^{-1}$  – коливання C-C зв'язків бензольного кільця

1345  $\text{cm}^{-1}$  – коливання  $\text{sp}^2$  атомів вуглеводню

1595  $\text{cm}^{-1}$  – коливання неупорядкованої ароматичної структури  $\text{sp}^2$  вуглеводню

Поява двох характеристичних смуг на 1485  $\text{cm}^{-1}$  та 1620  $\text{cm}^{-1}$  свідчить про співіснування хіноїдного та бензоїдного кілець у PANI.

Смуги в області 1345  $\text{cm}^{-1}$  та 1595  $\text{cm}^{-1}$  характерні для спектрів композитів PANI/вугілля. Ці смуги є інтенсивними та перекривають сигнали PANI. Перша смуга  $\text{sp}^2$  атомів вуглеводню називається G – смугою, друга – D смугою. Відношення інтенсивності цих смуг використовується для визначення кількості дефектів в графенових матеріалах. Щільність дефектів прямо пропорційна відношенню значень інтенсивностей D/G [36].

Таблиця 2. Положення характеристичних смуг у деяких зразках,  $\text{cm}^{-1}$

Зразок	Смуга	Смуга	Смуга	Смуга	Смуга	Смуга
	1	2	3	4	5	6
Pd-3,1/PANI	1162	1344	1492	-	-	-
Pd-0,6/PANI	1160	1342	1496	1560	-	-
1%Pd-dba/PANI	1156	1326	1474	1601	-	-
1%Pd-dba/PANI-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1165	1351	-	1588	-	-
PANI-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1169	1333	-	1574	-	-

PANI	1163	1327	1494	1610	-	-
PANI-300	1165	1347	1482	1592	-	-
Pd/PANI- H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	1350	1499	-	-	-

Згідно даних Раман-спектру, допований PANI існує у формі PAV.

Допований PANI перебуває у протонованій формі PAV

Після термічної обробки допованого PANI спостерігається зменшення інтенсивності піків в області 1160  $\text{cm}^{-1}$  та 1485  $\text{cm}^{-1}$ . Отже, при прокалюванні відбувається розрив зв'язків C-N хіноїдних циклів та зв'язків C=N. Крім того, збільшення піку на 1590  $\text{cm}^{-1}$ , який відповідає коливанням зв'язку C-C [36], може свідчити про початок зшивання полімерних ланок.

Порівняння спектрів зразків Pd-0,6/PANI та Pd-3,1/PANI показує неоднаковість інтенсивностей сигналів хіноїдних та бензоїдних кілець. У зразку Pd-3,1/PANI спостерігається менша кількість хіноїдних структур, що може свідчити про зберігання більш протонованої форми PANI при вищій концентрації кислоти під час осадження.

За спектром зразку Pd/PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> спостерігаємо більш протоновану форму

За спектром зразків PANI/C та PANI/CO, спостерігаємо дві інтенсивні смуги: D та G.

Аналіз смуг D та G показав більшу різницю у значеннях інтенсивностей піків для графен оксиду. Це означає більшу щільність дефектів для графен оксиду, ніж для графіту [36]. Решта смуг вказує на існування протонованої PAV форми у нанокompозиті з графен оксидом, чого не спостерігалось у нанокompозиті PANI/вугілля.

У спектрі зразку 1%Pd-dba/PANI поява нового піку після осадження Pd (1210  $\text{cm}^{-1}$ ) пояснюється розтягненням зв'язку C-N [35]. За власним припущенням, збільшення відносної інтенсивності піків в області 1490  $\text{cm}^{-1}$ , 1160  $\text{cm}^{-1}$  вказує на стабілізацію хіноїдної структури PANI паладієм у композиті.

За спектром зразка 5%Pd-dba/PANI, при осадженні на PANI більшої кількості паладію відбувається більш рівномірна стабілізація як хіноїдної структури, так і бензольних кілець.

За спектром зразку 1%Pd-dba/PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> не спостерігається піку, який би свідчив про існування хіноїдної структури у цьому зразку.

У спектрі зразку 1%Pd-dba/PANI-300 збільшення інтенсивності піку в області 1593 см<sup>-1</sup> вказує на стабілізацію LEV форми PANI після осадження паладію на термооброблений полімер.

Згідно до спектру зразка 1%Pd-dba/PANI/C, після осадження паладію відбулось збільшення відношення інтенсивностей D/G, що може означати незначне збільшення кількості дефектів після осадження паладію.

За спектром зразка PANI/SiO<sub>2</sub>, появи нових, нехарактерних для спектру PANI сигналів не спостерігається.

#### 4.5.Метод ІЧ спектроскопії у дослідженні зразків

[16] Для ІЧ-спектру PANI характеристичними є сигнали:

1578 см<sup>-1</sup> – C=C валентні коливання хіноїдного кільця

1488 см<sup>-1</sup> - C=C валентні коливання бензольного кільця

1302 см<sup>-1</sup> та 1131 см<sup>-1</sup> - C-N-валентні розтягнення вторинного ароматичного аміну

1123 см<sup>-1</sup> - площинні вигини C-H ароматичного кільця

798 см<sup>-1</sup> - деформації C-H дизаміщеного бензольного кільця поза площиною

[35] 830 см<sup>-1</sup> - новий сигнал від дизаміщеного кільця

Окрім цього, після проведення полімеризації має збільшитись пропускання в областях 750 см<sup>-1</sup> та 675 см<sup>-1</sup>, що вказує на зникнення монозаміщеного кільця.

Таблиця 3. Положення характеристичних смуг у зразках, см<sup>-1</sup>

Зразок	1	2	3	4	5	6	7
--------	---	---	---	---	---	---	---

PANI	830	-	-	1160	1302	1488	1578
PANI-300	825	-	-	1165	1288	1506	1604
PANI/SiO <sub>2</sub>	805	-	-	1109	-	1509	1649
PANI/C	878	-	-	1126	-	-	1643
PANI/CO	-	-	1073	1082	1376	-	1615

В отриманому спектрі дедопованого PANI, окрім характеристичних сигналів, спостерігаються слабкі сигнали в областях  $420\text{ см}^{-1}$ ,  $490\text{ см}^{-1}$ ,  $620\text{ см}^{-1}$ , які вказують на ароматичність системи.

Після термічної обробки спостерігалось зменшення інтенсивностей усіх піків, окрім піку в області  $1504\text{ см}^{-1}$ - сигналу від C=C валентних коливань бензоїдного кільця та піку в області  $1288\text{ см}^{-1}$  – сигналу від валентного розтягнення вторинного ароматичного аміну. Отже, термоактивація PANI дестабілізує хіноїдну структуру PANI, погіршує ароматичність системи та провідність полімеру.

Спектр зразку PANI/SiO<sub>2</sub> свідчить про переважання імінної форми та зникнення сигналів монозаміщеного бензольного кільця.

Спектр зразків PANI/C та PANI/CO свідчить про існування лише імінної форми, залишковий сигнал від монозаміщеного бензольного кільця в області  $675\text{ см}^{-1}$  та низький сигнал в області  $830\text{ см}^{-1}$  свідчать про низький ступінь полімеризації.

Спектр зразку 1%Pd-dba/PANI свідчить про переважання імінної форми

Спектр зразку 5%Pd-dba/PANI відрізняється від спектру попереднього зразку більшою інтенсивністю піків та значно більшою відносною інтенсивністю піків, які вказують на існування бензольних кілець у структурі PANI.

Спектр зразку 1%Pd-dba-300/PANI свідчить про співіснування двох форм полімеру. Збільшення інтенсивності піків в області від  $400\text{ см}^{-1}$  до  $750\text{ см}^{-1}$  після осадження паладію означає зростання частоти вібраційних рухів в ароматичному кільці.

Спектр зразку 1%Pd-dba/PANI/C свідчить про стабілізацію імінної форми полімеру після осадження паладію.

У спектрі зразку Pd<sup>2+</sup>/PANI більша інтенсивність піку в області 1610 см<sup>-1</sup>, ніж в області 1500 см<sup>-1</sup> означає перевагу імінної структури полімера.

У спектрі зразків Pd-0,6/PANI та Pd-3,1/PANI спостерігаємо характеристичні для PANI смуги. Збільшення інтенсивності піків в областях 1597 см<sup>-1</sup> та 1143 см<sup>-1</sup> може свідчити про стабілізацію імінної структури PANI після осадження паладію. Більша інтенсивність сигналу в області 1610 см<sup>-1</sup> для спектра зразку Pd-0,6/PANI свідчить про перевагу імінної форми PANI для цього композиту. Збільшення концентрації кислоти під час осадження паладію на готовий термооброблений PANI сприяє стабілізації бензольних структур.

#### 4.6. Аналіз зразків TEM, SEM

Для характеристики морфології окремих зразків їх було досліджено методами TEM та SEM.

На мікрофотографії зразку Pd<sup>2+</sup>/PANI, одержаній методом TEM, зображення, можна виділити темні ділянки у формі, що може бути приблизно описана колами. розмір таких ділянок лежить в межах від 20 до 50 μm. Ці темні ділянки, скоріше за все, є глобулами поліаніліну. На мікрофотографії немає частинок, які можна було б віднести до паладію, що узгоджується з даними аналізу цього зразку. На мікрофотографії, одержаній методом SEM, можна виділити дрібні світлі ділянки різноманітних форм розміром від 3 до 5 μm. Вірогідніше усього дані частинки не є частками паладію.

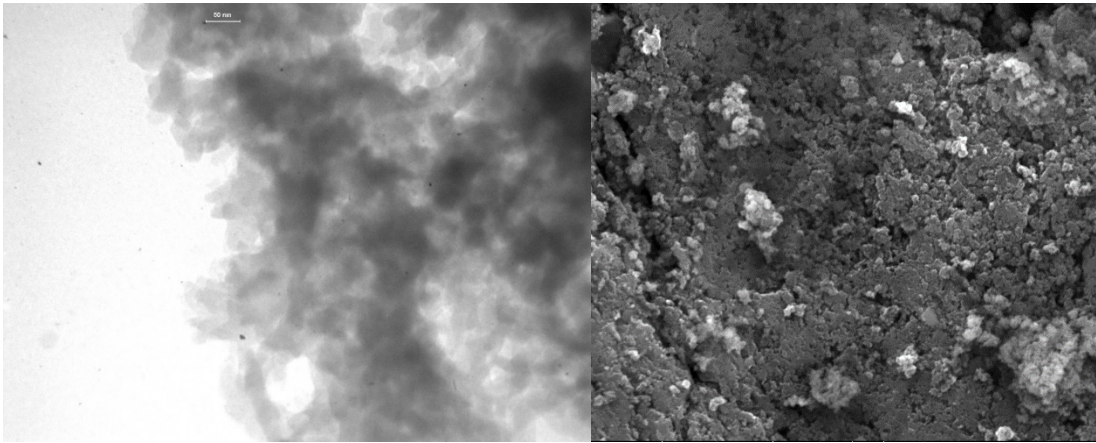


Рис.17 TEM знімок зразку Pd<sup>2+</sup>/PANI Рис.18 SEM знімок зразку Pd<sup>2+</sup>/PANI

Для зразку Pd-0,6/PANI на TEM зображенні видно темні ділянки у формі, яка приблизно описується колом, та структури, які умовно можна описати трубками діаметрами близько 100-120  $\mu\text{m}$ . На цих структурах можна виділити темні ділянки гексагональної сингонії, розміром від 25 до 60  $\mu\text{m}$ . Трубочкоподібні структури вірогідніше усього є нанотрубками PANI з осадженими на нього частками паладію. На SEM зображенні видно пластинчаті світлі утворення розмірами від 4 до 8  $\mu\text{m}$ . За припущеннями, більшість утворень є шарами PANI. Частки з кристалічною будовою можуть виявитися наночастками паладію.

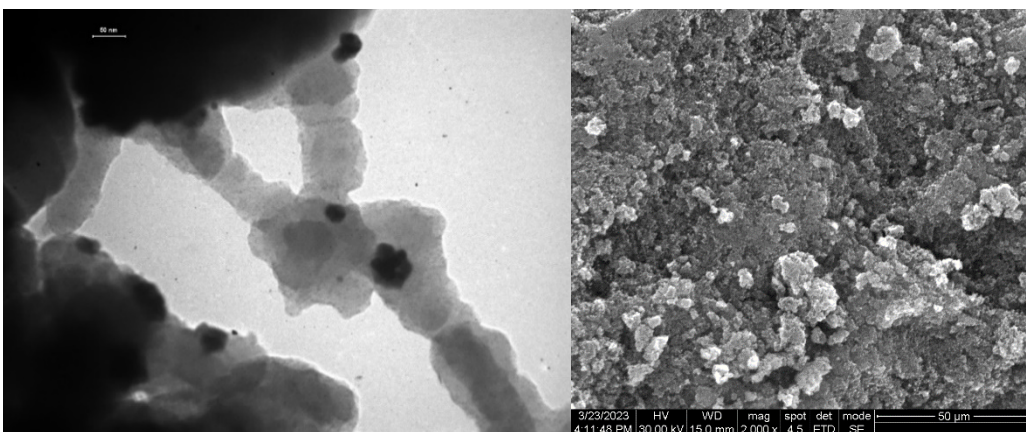


Рис.19 TEM знімок зразку Pd-0,6/PANI

Рис.20 SEM знімок зразку Pd-0,6/PANI

Для зразку Pd-3,1/PANI на TEM зображенні видно темні аморфні плями, умовно позначені далі як глобули. На глобулах спостерігаються дрібні плями (розміром від 30 до 70  $\mu\text{m}$ ) невизначеної кристалічної форми. За

припущеннями, спостерігаємо глобулярну структуру PANI зі щільно осадженими на полімер кристалами середнього розміру паладію достатньо великого розміру. На СЕМ зображенні спостерігаємо білі регіони розміром до 7  $\mu\text{m}$ , які можуть бути як частками паладію кристалічної будови, так і шарами полімеру. Помітна надзвичайна контрастність зображення та чергування темних та світлих ділянок. Це вказує на нерівномірність поверхні та її велику площу.

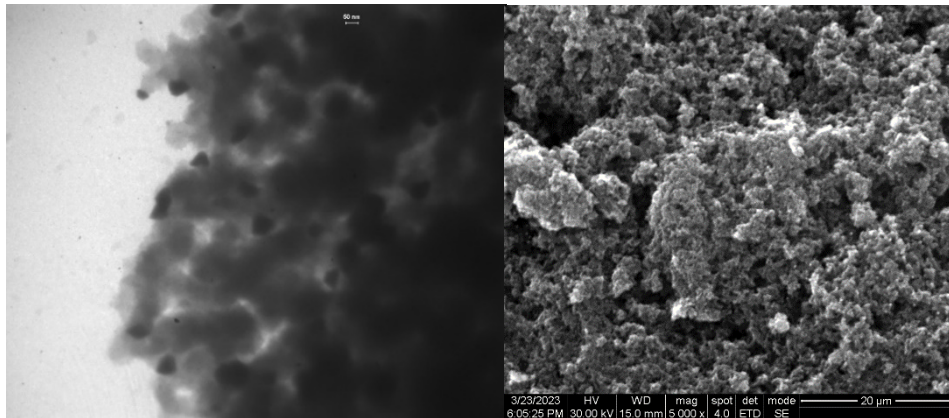


Рис.21 TEM знімок зразку Pd-3,1/PANI

Рис.22SEM знімок зразку Pd-3,1/PANI

Для зразку 1%Pd-dba/PANIна СЕМ зображенні спостерігаємо білі регіони розміром 8  $\mu\text{m}$  і більше. Спостерігаємо незначну контрастність зображення, що може означати більшу однорідність поверхні, ніж у попередніх зразках. Білі регіони можуть бути частками паладію кристалічної будови або шарами полімеру.

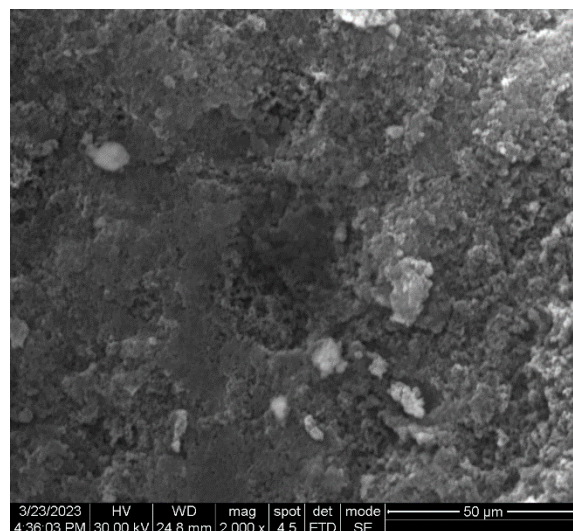


Рис.23 СЕМ знімок зразку 1%Pd-dba/PANI

Для зразку 1%Pd-dba/PANI/Cна СЕМ зображенні спостерігаємо значну контрастність, яка означає велику неоднорідність поверхні. Шарувата структура поверхні являє собою скупчення часток різної структури та розмірів від 3 до 25  $\mu\text{m}$ , які можуть бути частками паладію або шарами полімеру.

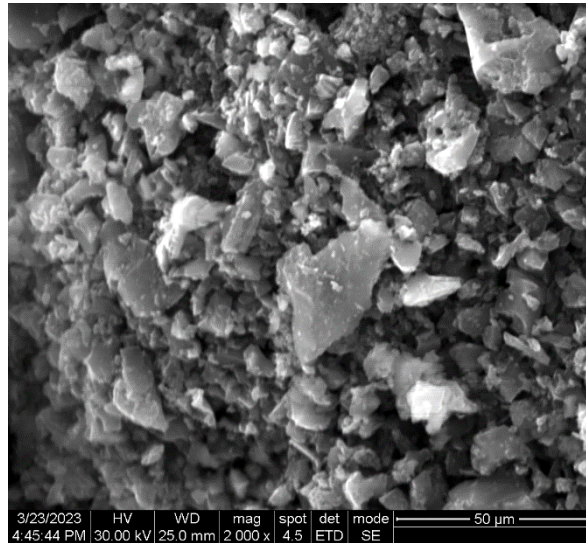


Рис.24 СЕМ знімок зразку 1%Pd-dba/PANI/C

Для зразку 5%Pd-dba/PANI на ТЕМ зображенні спостерігаємо темні аморфні плями, умовно позначені далі як глобули. Діаметр глобул складає 50 – 150  $\mu\text{m}$ . За припущеннями, це глобулярна структура PANI, наночастки паладію не спостерігаються

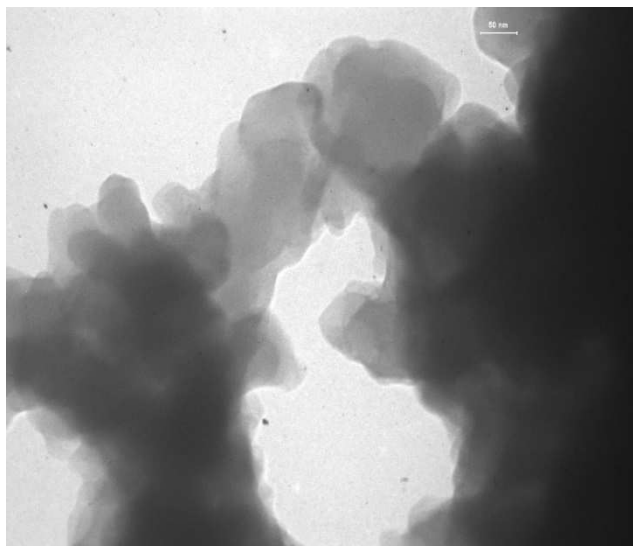


Рис.25 TEM знімок зразку 5%Pd-dba/PANI

#### 4.7. Показники каталітичної активності зразків

Зразок Pd<sup>2+</sup>/PANI, PANI-300 та термічно оброблені композити PANI/SiO<sub>2</sub>, PANI/C, PANI/CO не показали каталітичної активності. Каталітична активність зразків порівнювалася за критерієм виходу тетрагідрохіноліну у реакції гідрування хіноліну за встановлених умов.

Таблиця 4. Значення виходів продукту у модельній реакції

Назва зразку каталізатора	Вихід тетрагідрохіноліну, %
	20 mg cat., T = 100 C, p = 100 atm
Pd-0,6/PANI	77
Pd-3,1/PANI	53
1%Pd-dba/PANI	24
1%Pd-dba/PANI/C	91
PANI/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /PdCl <sub>2</sub> -0,6	12
PANI/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /PdCl <sub>2</sub> -3,1	38
1%Pd-dba/ PANI-300	92
PANI-300/PdCl <sub>2</sub>	58

1%Pd-dba/PANI-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /C	99
4%Pd-dba/PANI	34
1%Pd-dba/PANI-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	97
1%Pd-dba/PANI/SiO <sub>2</sub>	68
1%Pd-dba/PANI-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	91
1%Pd-dba/PANI-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /OG	31
1%Pd-dba/PANI/OG	27

## ВИСНОВКИ

1. Показано, що формування композиту PANI з наночастинками паладію відбувається за умови взаємодії готового полімеру з хлоридом паладію(II), що пояснюється відновленням  $Pd^{2+}$  таким полімером, а окислювальна полімеризація аніліну в присутності  $PdCl_2$  не веде до захоплення паладію зразком і не веде до утворення наночастинок такого металу.
2. Термооброблений поліанілін, а також термооброблені композити на основі PANI не проявляють каталітичної активності.
3. Метод осадження паладію термічним розкладом комплексу  $Pd_2(dba)_3$  (далі-метод термічного розкладу) є більш ефективним, ніж осадження паладію за допомогою  $PdCl_2$  та подальше відновлення полімером. Полімеризація поліаніліну неможлива під дією кисню повітря як окисника, а зразок, синтезований полімеризацією аніліну одразу з  $PdCl_2$  не проявляє каталітичної активності.
4. Доцільність обробки композиту кислотою та використання термообробленого поліаніліну визначається методом осадження паладію. У випадку осадження методом термічного розкладу використання кислоти покращує каталітичну активність. У випадку осадження  $PdCl_2$  окиснена поверхня поліаніліну не має достатнього потенціалу для відновлення  $Pd(2+)$  до  $Pd(0)$ , отже, допування кислотою погіршує каталітичну активність у цьому випадку. Використання термообробленого поліаніліну значно покращує виходи при осадженні термічним розкладом комплексу.
5. Використання носіїв покращує каталітичну активність композитів. Найкращими носіями є вугілля та  $SiO_2$ . В обох випадках допування кислотою покращує каталітичну дію (виходи порівнювалися для композитів, одержаних методом термічного розкладу), однак у випадку

«кислого» носія  $\text{SiO}_2$  різниця між допованим та дедопованим зразком є більш значною.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films—A Review / M. Beygisangchin et al. *Polymers*. 2021. Vol. 13, no. 12. P. 2003. URL: <https://doi.org/10.3390/polym13122003>.
- [2] Aniline black pigment producing method (patent number CN103044962A) (<https://patentimages.storage.googleapis.com/ac/c6/2c/71e25ecdbed2df/CN103044962A.pdf>) (2012).
- [3] Study of the interconversion of polyaniline oxidation states by optical absorption spectroscopy / J. E. de Albuquerque et al. *Synthetic Metals*. 2004. Vol. 146, no. 1. P. 1–10. URL: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2004.05.019>.
- [4] Gospodinova N., Terlemezyan L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. *Progress in Polymer Science*. 1998. Vol. 23, no. 8. P. 1443–1484. URL: [https://doi.org/10.1016/s0079-6700\(98\)00008-2](https://doi.org/10.1016/s0079-6700(98)00008-2).
- [5] Study of the interconversion of polyaniline oxidation states by optical absorption spectroscopy / J. E. de Albuquerque et al. *Synthetic Metals*. 2004. Vol. 146, no. 1. P. 1–10. URL: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2004.05.019>.
- [6] D'Aprano G., Leclerc M., Zotti G. Steric and electronic effects in methyl and methoxy substituted polyanilines. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1993. Vol. 351, no. 1-2. P. 145–158. URL: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)80230-f](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)80230-f).
- [7] Thermal stabilities of polyanilines / J. Yue et al. *Synthetic Metals*. 1991. Vol. 41, no. 1-2. P. 765–768. URL: [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(91\)91180-i](https://doi.org/10.1016/0379-6779(91)91180-i).
- [8] Mohilner D. M., Adams R. N., Argersinger W. J. Investigation of the Kinetics and Mechanism of the Anodic Oxidation of Aniline in Aqueous Sulfuric Acid Solution at a Platinum Electrode. *Journal of the American Chemical Society*. 1962. Vol. 84, no. 19. P. 3618–3622. URL: <https://doi.org/10.1021/ja00878a003>.
- [9] Gazotti W. A., De Paoli M.-A. High yield preparation of a soluble polyaniline derivative. *Synthetic Metals*. 1996. Vol. 80, no. 3. P. 263–269. URL: [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(96\)80212-8](https://doi.org/10.1016/0379-6779(96)80212-8).
- [10] “Polyaniline”: Formation reaction and structure / A. Kitani et al. *Synthetic Metals*. 1987. Vol. 18, no. 1-3. P. 341–346. URL: [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(87\)90902-7](https://doi.org/10.1016/0379-6779(87)90902-7).
- [11] Мельник Л. *Фізика і хімія полімерів*. Київ, 2016. С. 18–20.

- [12]Molecular weight determinaiton of polyaniline / S. Davied et al. *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals*, Seoul, Korea, 24–29 July 1994. 1994. URL: <https://doi.org/10.1109/stsm.1994.835410>.
- [13]Rheological study of polyaniline dispersions. *Journal of the Tunisian Chemical Society*. 2016. No. 18. P. 96–105.
- [14]Yılmaz F., Küçükyavuz Z. Solution properties of polyaniline. *Polymer International*. 2009. Vol. 59, no. 4. P. 552–556. URL: <https://doi.org/10.1002/pi.2736>.
- [15]Аксіментьєва О., Мартинюк Г. Віскозиметричне дослідження розчинів поліаміноаренів. *Науковий вісник Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки*. 2014. Т. 20, № 297. С. 33–36.
- [16]Polyaniline: A New Metal-Free Catalyst for Peroxymonosulfate Activation with Highly Efficient and Durable Removal of Organic Pollutants / B. Sun et al. *Environmental Science & Technology*. 2019. Vol. 53, no. 16. P. 9771–9780. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03374>.
- [17]Ramaprasad A. T., Rao V. Morphology and Miscibility of Chitin-Polyaniline Blend. *Current Science*. 2017. Vol. 112, no. 12. P. 2415. URL: <https://doi.org/10.18520/cs/v112/i12/2415-2423>.
- [18]Emulsion polymerization of aniline / J.-E. Österholm et al. *Polymer*. 1994. Vol. 35, no. 13. P. 2902–2906. URL: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90329-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90329-8).
- [19]Structural Characteristics of Polyaniline Nanotubes Synthesized from Different Buffer Solutions / L. Zhang et al. *Macromolecules*. 2008. Vol. 41, no. 22. P. 8877–8884. URL: <https://doi.org/10.1021/ma801728j>.
- [20]Polyaniline nanotubes: conditions of formation / E. N. Konyushenko et al. *Polymer International*. 2005. Vol. 55, no. 1. P. 31–39. URL: <https://doi.org/10.1002/pi.1899>.
- [21]Network of Polyaniline Nanotubes for Wastewater Treatment and Oil/Water Separation / S. Mondal et al. *ACS Applied Polymer Materials*. 2019. Vol. 1, no. 7. P. 1624–1633. URL: <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00199>.
- [22]Synthesized of Conductive Polyaniline by Solution Polymerization Technique / M. A. E. Hafizah et al. *Procedia Chemistry*. 2016. Vol. 19. P. 162–165. URL: <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.088>.
- [23]Yu L., Han Z., Ding Y. Gram-Scale Preparation of Pd@PANI: A Practical Catalyst Reagent for Copper-Free and Ligand-Free Sonogashira Couplings. *Organic Process*

- Research & Development*. 2016. Vol. 20, no. 12. P. 2124–2129.  
URL: <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.6b00322>.
- [24] Yu L., Han Z. Palladium nanoparticles on polyaniline (Pd@PANI): A practical catalyst for Suzuki cross-couplings. *Materials Letters*. 2016. Vol. 184. P. 312–314.  
URL: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.08.056>.
- [25] Heck Reactions Catalyzed by Ultrasmall and Uniform Pd Nanoparticles Supported on Polyaniline / L. Yu et al. *The Journal of Organic Chemistry*. 2015. Vol. 80, no. 17. P. 8677–8683. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b01358>.
- [26] Rapid “Mix-and-Stir” Preparation of Well-Defined Palladium on Carbon Catalysts for Efficient Practical Use / S. A. Yakukhnov et al. *ChemCatChem*. 2017. Vol. 10, no. 8. P. 1869–1873. URL: <https://doi.org/10.1002/cctc.201700738>.
- [27] Chia M.-R., Phang S.-W., Ahmad I. Emerging Applications of Versatile Polyaniline-Based Polymers in the Food Industry. *Polymers*. 2022. Vol. 14, no. 23. P. 5168. URL: <https://doi.org/10.3390/polym14235168>.
- [28] Al Z. F. Etude de Polyanilines et de nanocomposites Polyaniline/Graphène en milieu liquide ionique protique pour la réalisation de supercondensateurs : Electronic Thesis or Dissertation. 2016. URL: <http://www.theses.fr/2016TOUR4026/document>.
- [29] Kumar A., Kumar V., Awasthi K. Polyaniline–Carbon Nanotube Composites: Preparation Methods, Properties, and Applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2017. Vol. 57, no. 2. P. 70–97. URL: <https://doi.org/10.1080/03602559.2017.1300817>.
- [30] Nanostructured Polyaniline-Decorated Pt/C@PANI Core–Shell Catalyst with Enhanced Durability and Activity / S. Chen et al. *Journal of the American Chemical Society*. 2012. Vol. 134, no. 32. P. 13252–13255. URL: <https://doi.org/10.1021/ja306501x>.
- [31] Babel V., Hiran B. L. A review on polyaniline composites: Synthesis, characterization, and applications. *Polymer Composites*. 2021. Vol. 42, no. 7. P. 3142–3157. URL: <https://doi.org/10.1002/pc.26048>.
- [32] Pravin R. Likhar, Mannepalli lakshmi Kantam, Suresh Bhargava. Polyaniline-supported metal catalysts for green synthesis. *Indian Journal of Chemistry*. 2012. Section A 51(1) P.155-165.

- [33]Visakh P. M., Pina C. D., Falletta E. Polyaniline Blends, Composites, and Nanocomposites. *Polyaniline Blends, Composites, and Nanocomposites*. 7th ed. 2017. P. 175–197.
- [34]Ekande O. S., Kumar M. Review on polyaniline as reductive photocatalyst for the construction of the visible light active heterojunction for the generation of reactive oxygen species. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. Vol. 9, no. 4. P. 105725. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105725>.
- [35] Й. Опейда, О. Швайка. *Глосарій термінів з хімії*: словник. Донецьк, 2008. С. 738.4
- [36]Blacha-Grzechnik A., Karon K., Data P. Raman and IR Spectroelectrochemical Methods as Tools to Analyze Conjugated Organic Compounds. *Journal of Visualized Experiments*. 2018. No. 140. URL: <https://doi.org/10.3791/56653>.
- [37]Etude de Polyanilines et de nanocomposites Polyaniline/Graphène en milieu liquide ionique protique pour la réalisation de supercondensateurs. *Thèse de doctorat en Chimie, spécialité Chimie physique, chimie des matériaux*: chimie des matériaux, Orleans, 16 December 2016.
- [38]Zalesskiy S. S., Ananikov V. P. Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> as a Precursor of Soluble Metal Complexes and Nanoparticles: Determination of Palladium Active Species for Catalysis and Synthesis. *Organometallics*. 2012. Vol. 31, no. 6. P. 2302–2309. URL: <https://doi.org/10.1021/om201217r>.
- [39]Molecular weight determinaiton of polyaniline / S. Davied et al. *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals*, Seoul, Korea, 24–29 July 1994. 1994. URL: <https://doi.org/10.1109/stsm.1994.835410>.

## ДОДАТКИ

### 1. Раманівські спектри

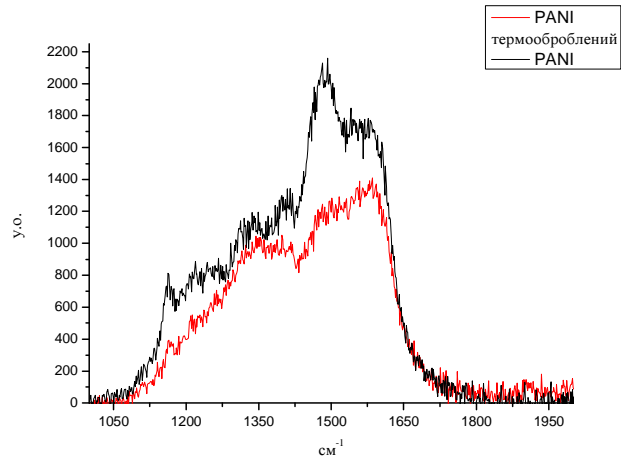


Рис.26 Порівняння PANI та PANI-300, Раманівський спектр

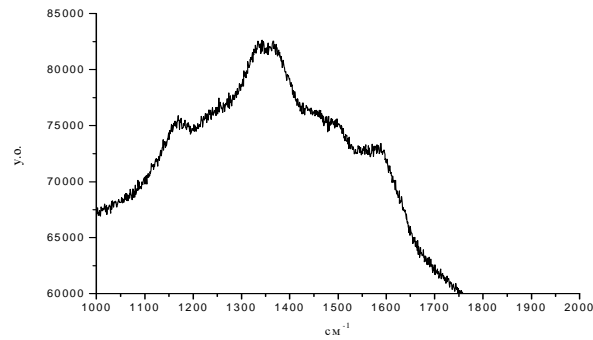


Рис.27 Раманівський спектр зразку PANI- $\text{H}_2\text{SO}_4$

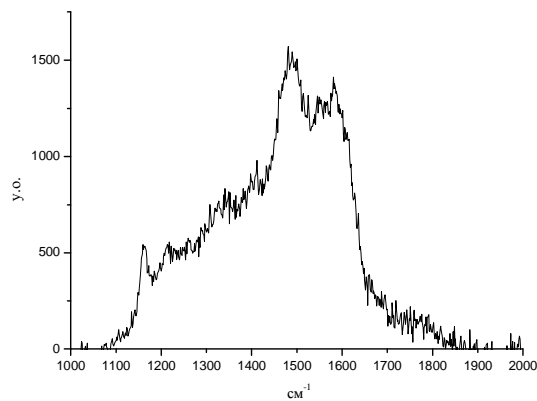


Рис.28 Раманівський спектр зразку  $\text{Pd}^{2+}/\text{PANI}$

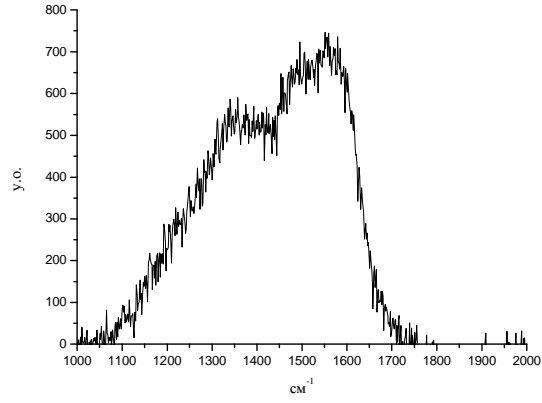


Рис.29 Раманівський спектр зразку Pd-3,1/PANI

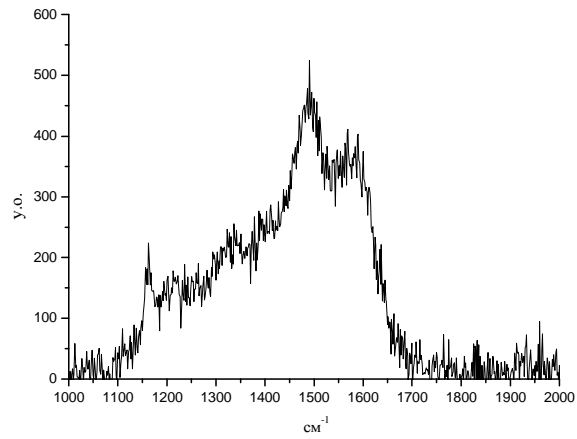


Рис.30 Раманівський спектр зразку Pd-0,6/PANI

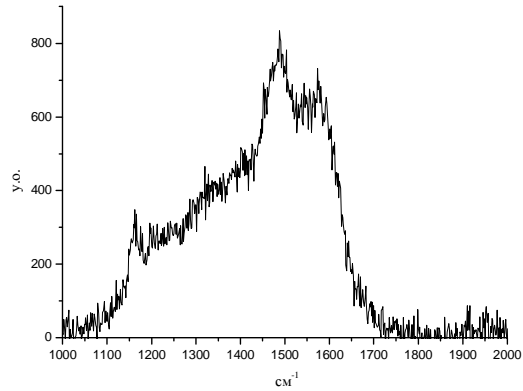


Рис.31 Раманівський спектр зразку PANI/SiO<sub>2</sub> без термічної обробки

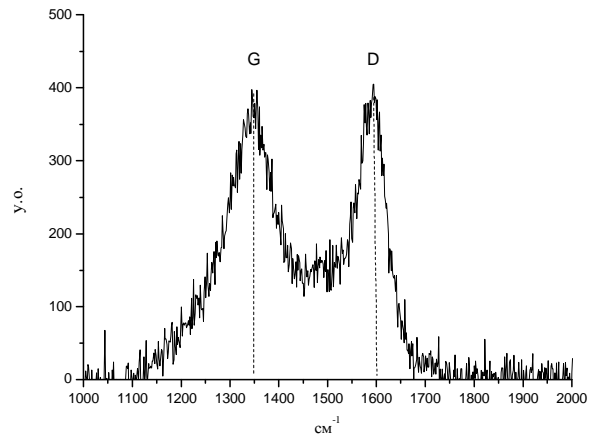


Рис.32 Раманівський спектр зразку PANI/C без термічної обробки

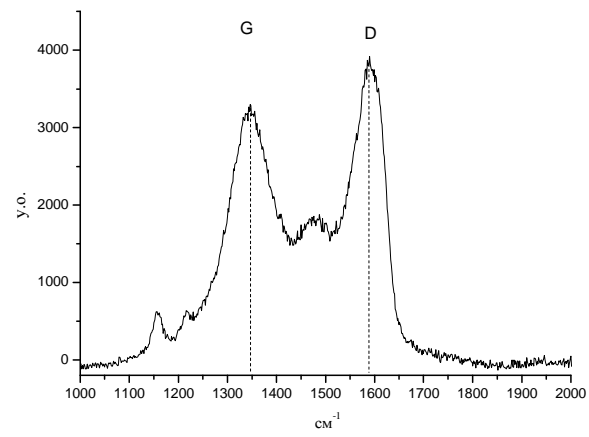


Рис.33 Раманівський спектр зразку PANI/CO

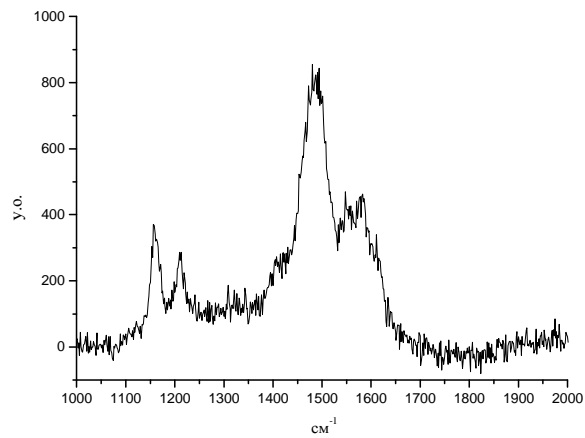


Рис.34 Раманівський спектр зразку 1%Pd-dba/PANI

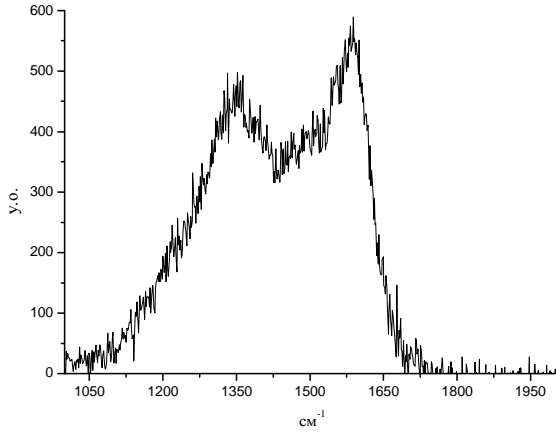


Рис.35 Раманівський спектр зразку 1%Pd-dba-300/PANI

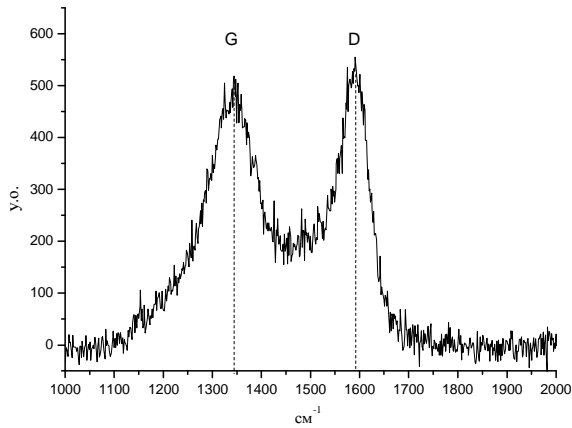


Рис.36 Раманівський спектр зразку 1%Pd-dba/PANI/C

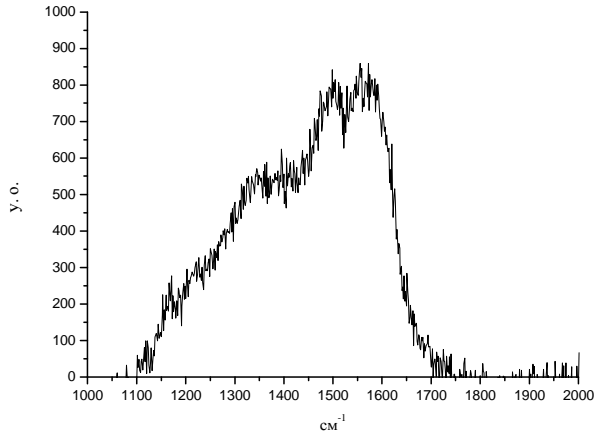


Рис.37 Раманівський спектр зразку 5%Pd-dba/PANI

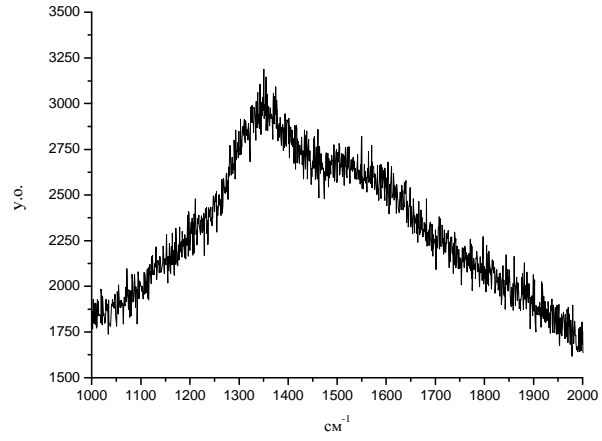


Рис.38 Раманівський спектр зразку Pd-/PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

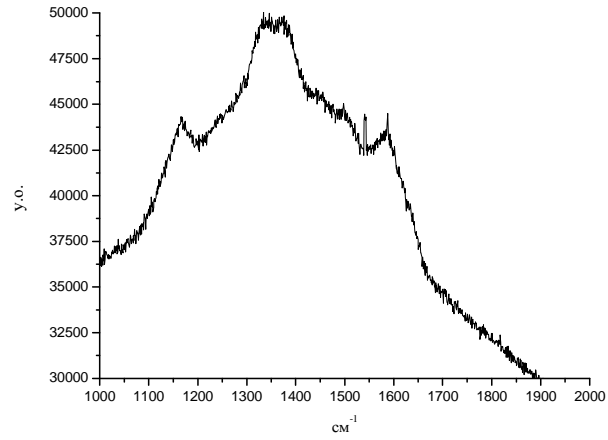


Рис.39 Раманівський спектр зразку 1%Pd-dba/PANI

## 2. ІЧ-спектри

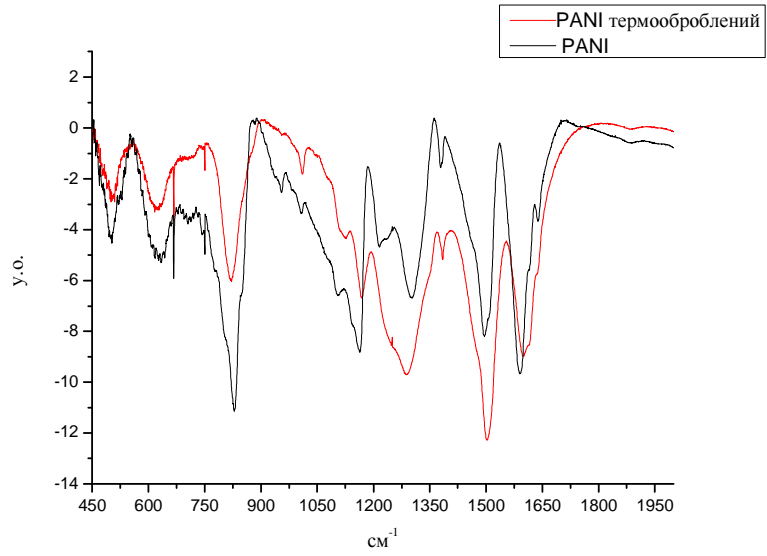


Рис.40 ІЧ-спектр PANI та PANI-300

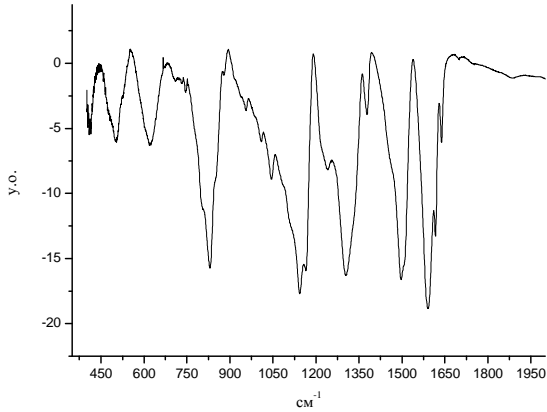


Рис.41 ІЧ-спектр зразку Pd<sup>2+</sup>/PANI

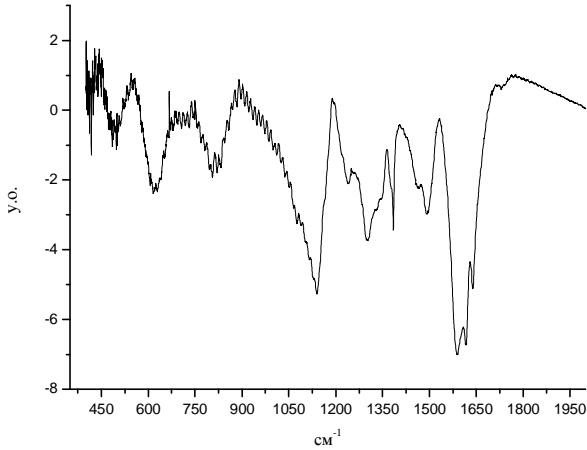


Рис.42 ІЧ-спектр зразку Pd-0,6/PANI

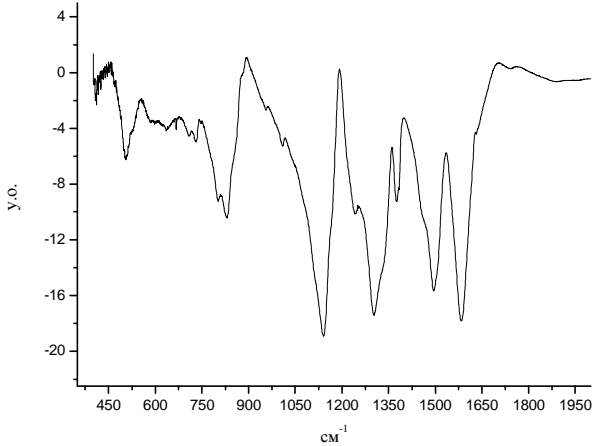


Рис.43 ІЧ-спектр зразку Pd-3,1/PANI

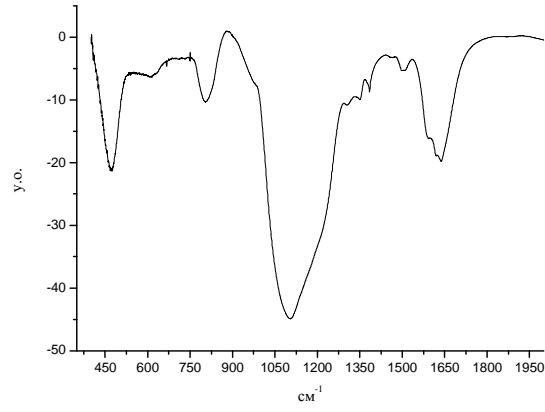


Рис.44 ІЧ-спектр зразку PANI/SiO<sub>2</sub>

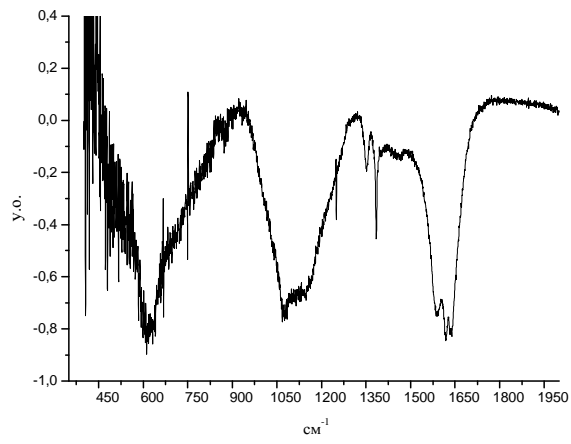


Рис.45 ІЧ-спектр зразку PANI/C

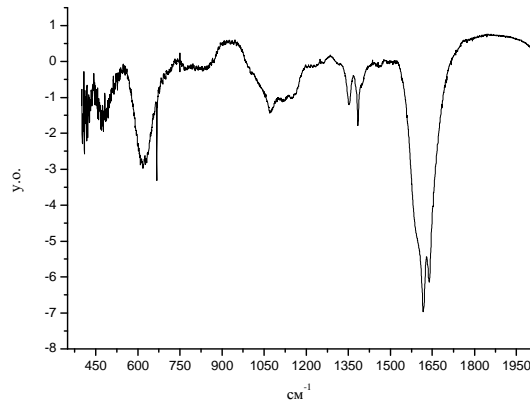


Рис.46 ІЧ-спектр зразку PANI/CO

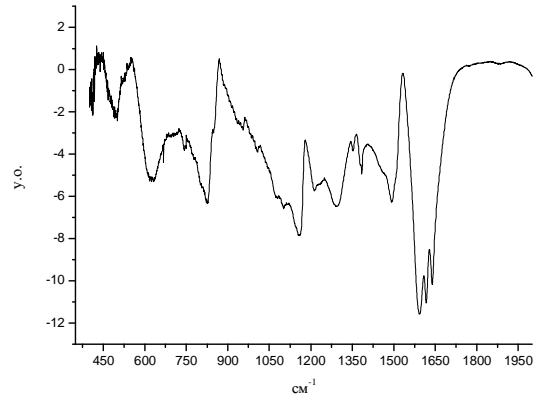


Рис.47 ІЧ-спектр зразку 1%Pd-dba/PANI

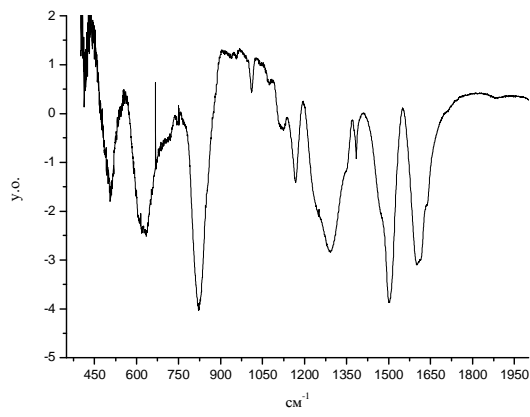


Рис.48 ІЧ-спектр зразку 1%Pd-dba/PANI-300

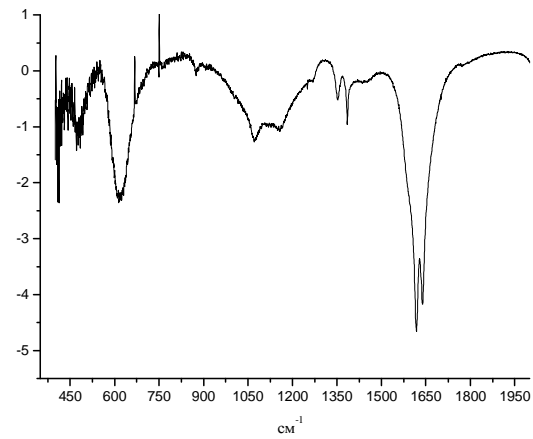


Рис.49 ІЧ-спектр зразку 1%Pd-dba/PANI/C

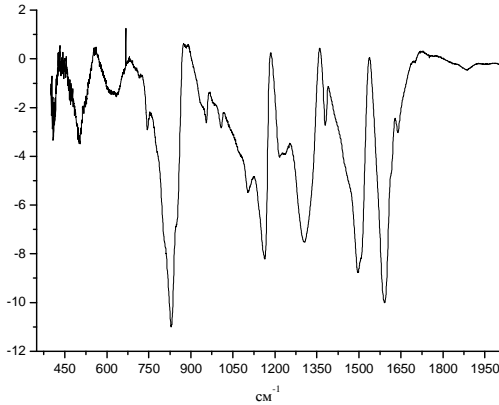


Рис.50 ІЧ-спектр зразку 5%Pd-dba/PANI