

UNIVERZITA KARLOVA

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Klára Dobiášová

**Optimalizace elektrodepozice polyanilinu na platinovou elektrodu pro
oxidaci propanolu**

Optimization of electrodeposition of polyaniline on platinum electrode for
propanol oxidation

Bakalářská práce

Vedoucí práce: doc. RNDr. Karolina Schwarzová, Ph.D.

Praha 2023

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu. Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne

Poděkování

Ráda bych poděkovala své školitelce doc. RNDr. Karolině Schwarzové, Ph.D. za obětovaný čas, trpělivost a vstřícnost při konzultacích. Dále bych ráda poděkovala RNDr. Janu Fischerovi, Ph.D. a Antonu Lytvynenko, Ph.D. za pomoc při práci v laboratoři a v neposlední řadě i mé rodině a blízkým přátelům, kteří mi poskytli podporu při studiu i psaní této práce.

Klíčová slova

Elektrodepozice polyanilinu

Oxidace

Platinová elektroda

Propanol

Voltametrie

Abstrakt

Kompozity polyanilinu (PANI) s nanočásticemi vzácných kovů (kov/PANI) jsou perspektivním materiálem pro oxidaci alifatických alkoholů. V této práci byla depozice polyanilinového (PANI) filmu na platinovou elektrodu (Pt-PANI elektroda) provedena potenciostaticky a pomocí cyklické voltametrie (CV). U obou metod byly optimalizovány faktory ovlivňující depozici. U cyklické voltametrie výrazně ovlivňuje elektrodepozici v roztoku anilinu konečný potenciál skenu E_{fin} . PANI film s nejvyšší proudovou odezvou při samotné depozici, která koreluje s tloušťkou vytvářeného filmu, vznikl v případě $E_{fin} + 1,1$ V, což je zároveň potenciál vrcholu píku oxidace anilinu. Nicméně, tato metoda se ukázala nespolehlivá kvůli špatné reprodukovatelnosti proudové odezvy odpovídající tvorbě PANI. Na PANI filmu vytvořeném metodou CV byla zkoumána změna jeho barvy související s jeho oxidačním stavem, přičemž v zásaditém prostředí je barevná změna okem nepostřehnutelná a v kyselém dochází k největší změně mezi + 0,05 V a + 0,2 V. Potenciostatická depozice polyanilinu umožnila kontrolu prošlého náboje; nejstabilnější proudové odezvy při oxidaci n-propanolu a 2-propanolu bylo dosaženo vložním + 0,9 V do dosažení náboje 25 mC. V porovnání měření propanolů na Pt-PANI s vyleštěnou platinovou elektrodou Pt-PANI elektroda dosáhla lepší proudové odezvy jen pro 2-propanol.

Key words

Electrodeposition of polyaniline

Oxidation

Platinum electrode

Propanol

Voltammetry

Abstract

Composites of polyaniline (PANI) with rare metal nanoparticles (metal/PANI) are a promising material for the oxidation of aliphatic alcohols. In this work, the deposition of a polyaniline (PANI) film on a platinum electrode (Pt-PANI electrode) was performed potentiostatically and using cyclic voltammetry (CV). For both methods, the parameters influencing the deposition were optimized. For cyclic voltammetry, electrodeposition in aniline solution is significantly influenced by the final potential E_{fin} of the scan. The PANI film with the highest current response during the deposition itself, which correlates with the thickness of the formed film, was created in the case of $E_{\text{fin}} + 1.1 \text{ V}$; *i.e.* the peak potential of the aniline oxidation peak. However, this method proved unreliable due to the poor reproducibility of the current response corresponding to PANI formation. For the PANI film formed by the CV method, its color change related to its oxidation state was investigated, with the color change being imperceptible to the naked eye in a basic environment and the most visible colour change occurring between + 0.05 V and + 0.2 V in an acidic environment. Potentiostatic deposition of polyaniline allowed control of charge transfer; the most stable current response during the oxidation of n-propanol and 2-propanol was achieved by applying + 0.9 V until a charge of 25 mC was reached. In the comparison of propanol measurements on the polished platinum and Pt-PANI electrode, the latter achieved a better current response only in the case of 2-propanol.

Obsah

Seznam použitých zkratk	7
Úvod a cíl práce	8
1 Teoretická část	9
1.1 Oxidace alifatických alkoholů	9
1.1.1 Elektrooxidace alifatických alkoholů	9
1.2 Platinová elektroda	10
1.2.1 Elektrooxidace alifatických alkoholů na platinové elektrodě	12
1.3 Chemické modifikace elektrod	14
1.3.1 Modifikace elektrod pomocí polymerních filmů	14
1.4 Polyanilin	15
1.4.1 Formy polyanilinu	15
1.4.2 Příprava polyanilinu	16
1.4.3 Využití polyanilinu	18
2 Experimentální část	19
2.1 Použité chemikálie a příprava vzorků	19
2.2 Použité přístroje	19
2.3 Pracovní postup a zpracování dat	19
3 Výsledky a diskuze	22
3.1 Depozice polyanilinu	22
3.1.1 Formy PANI	23
3.1.2 Optimalizace depozice PANI cyklickou voltametrií	25
3.1.3 Potenciostatická depozice PANI	27
3.2 Oxidace alkoholu	29
3.2.1 Optimalizace potenciálu depozice	31
3.2.2 Optimalizace náboje depozice	32
3.2.3 Porovnání oxidace n-propanolu a 2-propanolu na Pt a Pt-PANI elektrodě	33
Závěr	37
Seznam použité literatury	39

Seznam použitých zkratek

CV	cyklická voltametrie
EB	emeraldinová báze
E_{dep}	potenciál depozice [V]
E_{fin}	potenciál obratu anodického skenu cyklické voltametrie [V]
E_{in}	potenciál obratu katodického skenu cyklické voltametrie [V]
E_{pa}	potenciál píku anodického skenu [V]
E_{pk}	potenciál píku katodického skenu [V]
ES	emeraldinová sůl
E_{start}	počátek skenu cyklického voltamogramu [V]
I_{p}	proud píku [A]
I_{pa}	proud anodického píku [A]
I_{pk}	proud katodického píku [A]
I - t křivka	křivka znázorňující závislost proudu na čase
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LS	leukoemeraldinová sůl
PADPA	p-aminodifenylamin
PANI	polyanilin
PB	pernigranilinová báze
PS	pernigranilinová sůl
Pt-PANI	platinová elektroda s deponovaným polyanilinovým filmem
Q_{dep}	celkový náboj depozice [C]
RSD	relativní směrodatná odchylka
SHE	standardní vodíková elektroda (standard hydrogen electrode)
t	čas [s]

Úvod a cíl práce

Elektrokatalytická oxidace alkoholů pomocí kovových, nejčastěji zlatých, platinových nebo palladiových, či elektrod z jiných materiálů modifikovaných kovovými částicemi je považována za snadnou a perspektivní metodu, která je využívána v mnoha výrobních chemických procesech, např. pro farmacii a potravinářský průmysl [1]. Tato práce se zabývá způsoby depozice polyanilinového filmu jako první krok pro vytvoření nanokompozitů polyanilinu (PANI) s nanočásticemi vzácných kovů (kov/PANI). Zkoumána je elektrodepozice PANI na platinovou elektrodu prováděna buď potenciostaticky nebo s využitím cyklické voltametrie (CV). Jsou studovány faktory ovlivňující depozici PANI u obou metod, metody jsou vzájemně porovnány a kvalita vytvořeného filmu je testována pro elektrochemickou oxidaci n-propanolu a 2-propanolu metodou CV. Proudová odezva propanolů na PANI filmu deponovaném na platinovou elektrodu (Pt-PANI) optimalizovanou metodou je porovnána s měřeními provedenými na Pt elektrodě samotné.

1 Teoretická část

1.1 Oxidace alifatických alkoholů

Oxidace alkoholů je spolu s oxidací aminů jedna z nejdůležitějších a nejčastějších operací v organické chemii [2]. Všestrannou metodou oxidace alkoholů je využití molekulárního kyslíku za pomoci kovových katalyzátorů jako je rhodium, chrom, měď, zlato a platina [1]. Zatímco mechanismus oxidace katalyzované kovy spočívá v zachycení alkoholu na kov přes kyslík za současného odštěpení vodíku, většina oxidací katalyzovaných přechodnými kovy probíhá štěpením C-H vazby za vzniku alkyl radikálů a následnému vzniku dvojné vazby na kyslík. Tento mechanismus však vyžaduje přidání drahých ligandů a jiných pomocných látek, jako jsou nitroxyly. Pro aerobní oxidaci primárních a sekundárních alkoholů, 1,2-diolů i 1,2-aminoalkoholů byl jako snadný a efektivní katalyzátor zjištěn dekarboxyldimangan, který je komerčně dostupnější než vzácné kovy a zároveň k němu není třeba dodávat pomocné látky [3].

1.1.1 Elektrooxidace alifatických alkoholů

Dalším ze způsobů oxidace alkoholů je elektrochemická oxidace, která je praktická a především ekologicky nezávadná, a tak byla v posledních letech uznána jako jedna z nejlepších metod pro vývoj ekologických procesů organické syntézy a alkoholových palivových článků pro udržitelnou výrobu energie. V těchto palivových článcích je cílem výroba energie, a tedy úplná elektrooxidace do konečného produktu CO₂. Proto jsou pro elektrooxidaci nejčastěji testovány menší molekuly jako je methanol a ethanol [1]. Strukturně jednodušší alkoholy také mohou sloužit jako modelové sloučeniny pro studium větších alkoholů, jako jsou D-glukóza a methyl-D-glukopyranosid [4].

Elektrochemické chování alkoholů s více než dvěma uhlíky v řetězci závisí na pozici OH-skupiny, počtu vodíků na α -uhlíku, počtu funkčních skupin a relativní pozici funkčních skupin, například u butanolu je kinetika elektrooxidace vyšší pro primární isomery ve srovnání se sekundárními a terciárními [5]. Hlavními produkty elektrooxidace primárních alkoholů na platinové, niklové i zlaté elektrodě jsou karboxylové kyseliny a ketony pro alkoholy sekundární. Reaktivita jednosytných alkoholů je také ovlivněna délkou uhlíkového řetězce, kde při oxidaci na platinové elektrodě s rostoucí délkou uhlíkového řetězce klesá, kvůli rostoucí inhibici povrchu elektrody adsorbovanými

molekulami substrátu a meziproduktů. Adsorbované molekuly substrátu prochází sekvencí dehydrogenačních kroků, které v zásaditém prostředí vedou ke karboxylovým kyselinám a v kyselém prostředí až k CO_2 [6].

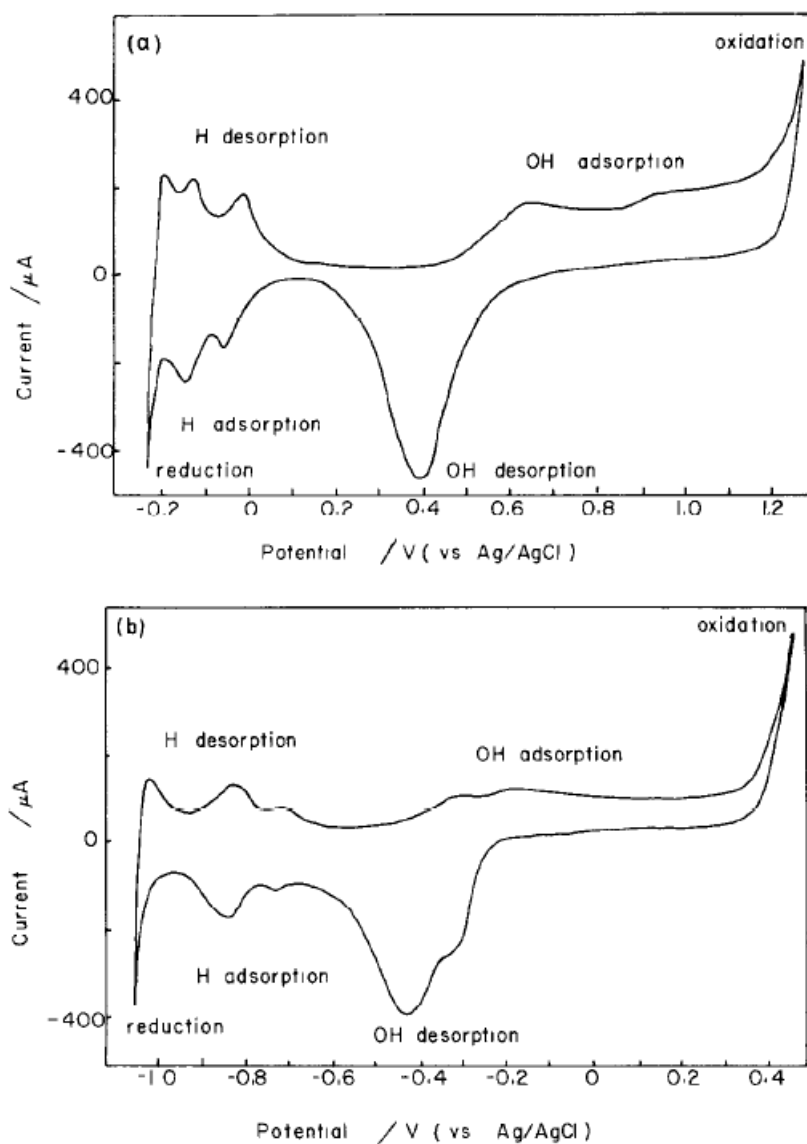
Hlavním rozdílem elektrochemického chování primárních a sekundárních alkoholů je absence inhibičního efektu chemisorbovaných meziproduktů v případě sekundárních alkoholů [7]. Adsorbované meziprodukty sekundárních alkoholů si totiž udržují původní uhlíkovou kostru, jelikož nedochází ke štěpení C-C vazeb [4]. V případě 2-propanolu většina jeho adsorbovaných meziproduktů projde hydrogenací nebo je desorbována při potenciálech, kdy na elektrodě dochází k vývoji vodíku [5].

1.2 Platinová elektroda

Platina je díky své stabilitě a jednoduchému čištění druhým nejpoužívanějším materiálem pro výrobu elektrod v organické elektrochemické analýze, hned po skelném uhlíku [8]. Jedná se o vzácný kov a velmi efektivní redoxní katalyzátor v mnoha elektrochemických reakcích. Navzdory své účinnosti a selektivitě však trpí nevýhodami, jako je nedostatek přírodních zdrojů tohoto materiálu a vysoké náklady, což omezuje její aplikace ve velkém měřítku [9].

Voltamogramy ve vodných prostředích na platinové elektrodě jsou v záporné oblasti potenciálů ohraničeny vývojem vodíku, v kladné rozkladem vody na kyslík. Křivky mají, jak ukazuje Obr. 1, jedinečný tvar díky adsorpci a desorpci vodíku v záporných potenciálech. V rozmezí potenciálů $+0,7$ až $+1,1$ V (vs. standardní vodíková elektroda (SHE)) dochází na povrchu pracovní elektrody k adsorpci hydroxidových iontů. Při potenciálech vyšších než $+1,2$ V vs. SHE je povrch elektrody oxidován a tvoří se vrstva hydratovaných hydroxidů platiny. V zásaditém prostředí jsou adsorbční procesy podobné tomu v kyselém prostředí, přičemž adsorpce hydroxidových iontů je výraznější a celý voltamogram je posunut do zápornějších potenciálů. Také dochází ke vzniku jiných oxidů tvořících oxidovou vrstvu při vysokých potenciálech, kdy v kyselém prostředí vzniká $\text{Pt}(\text{OH})_4$ a $\text{PtO}(\text{OH})_2$ v zásaditém. Vysvětlením je, že v kyselém prostředí dochází k adsorpci a oxidaci současně, jelikož molekuly vody musí být rozloženy, aby došlo ke vzniku hydroxidových iontů, zatímco v zásaditém prostředí jsou hydroxidové ionty již součástí roztoku, a tak k adsorpci dochází při nižších potenciálech ještě před oxidací [10].

Vzniklé oxidy na povrchu elektrody je třeba před dalším použitím odstranit, jelikož snižují celkový reakční povrch elektrody. To je možné provést mechanicky leštěním elektrodového povrchu suspenzí aluminu.

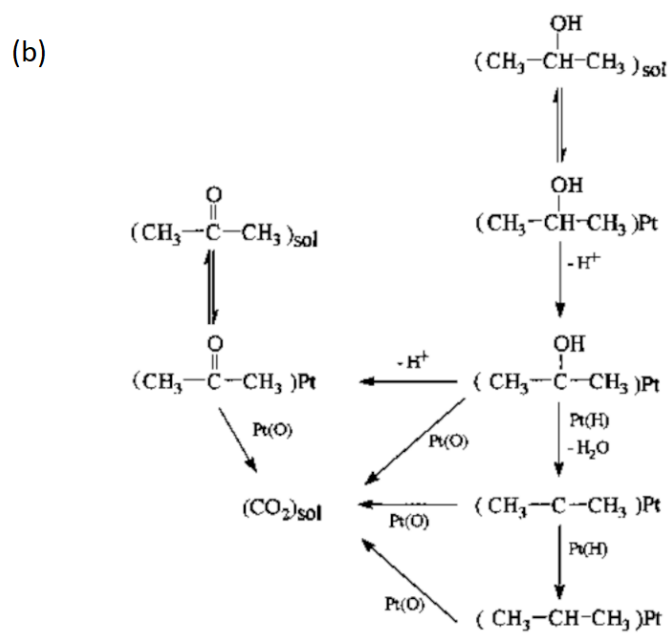
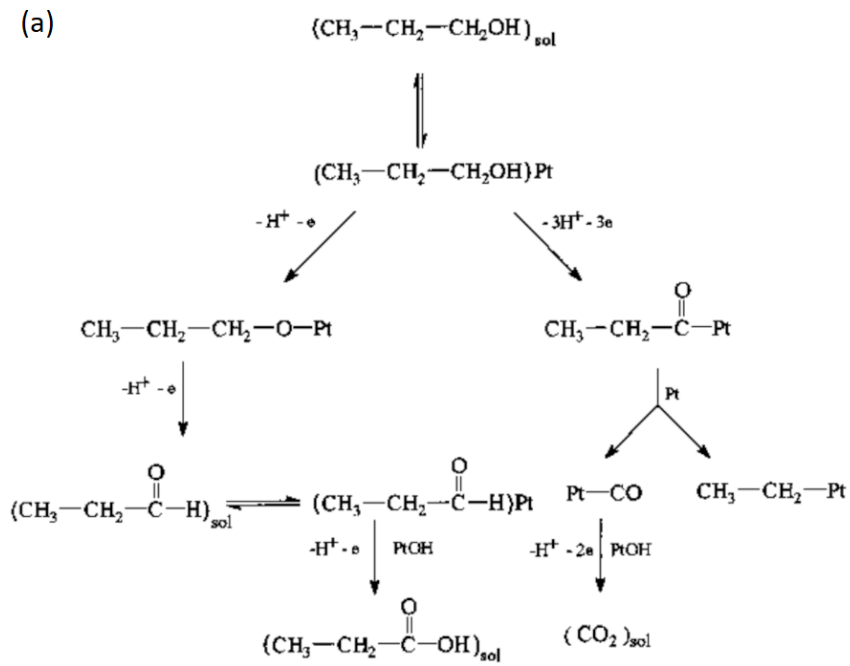


Obr. 1: Cyklické voltamogramy (a) $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HClO}_4$ a (b) $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$ na Pt elektrodě ($1,44 \text{ cm}^2$, rychlost skenu 4 mV s^{-1}) vs. Ag/AgCl (převzato z [10]).

1.2.1 Elektrooxidace alifatických alkoholů na platinové elektrodě

V důsledku relativně vysoké energie adsorpce vodíku na platině může dehydrogenace organických sloučenin probíhat rychle a v rozsahu nízkých elektrodových potenciálů. Oxidace organických látek na platinové elektrodě je však, jak už bylo zmíněno, doprovázena blokováním povrchu elektrody silně adsorbovanými meziprodukty [6]. Studie provedené pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací ukazují vznik adsorbovaného CO na platinovou elektrodu během oxidace primárních alkoholů i polyolů. Na elektrodě tedy dochází k dekarboxylaci neboli C-C(O) disociativní adsorpci. Pro ethanol a n-propanol bylo zjištěno, že C-C(O) disociativní adsorpci provází i C-C(O) nedisociativní adsorpce a tyto nedisociované adsorbenty mohou následně během redukce podléhat štěpení vazby C-C(O), což vede ke zvýšenému pokrytí povrchu molekulami CO. V případě n-propanolu byl navržen vznik adsorbentů $C_2H_{6,ads}$ a $C_2H_{5,ads}$ a jejich následné rozpuštění. U sekundárních alkoholů nedochází k disociaci C-C vazby, takže během adsorpce nedochází ke vzniku CO a redukce adsorbovaného 2-propanolu vede k tvorbě adsorbovaného propanu [4]. Rozdíl v mechanismu elektrooxidace n-propanolu a 2-propanolu znázorňuje schéma na Obr. 2.

Při provedení chronoamperometrie pro prošetření stability oxidace n-propanolu a 2-propanolu v zásaditém prostředí na platinové elektrodě byl zjištěn rychlý pokles křivky znázorňující rychlou „otravu“ elektrody. Samotná platinová elektroda je tedy považována za nedostatečně stabilní pro oxidaci propanolů v zásaditém prostředí [11]. Zásadité prostředí však bývá nadále používáno, jelikož roztok hydroxidu podporuje počáteční deprotonizaci jako důležitý první krok celé oxidační reakce, a jak bylo zjištěno, alkalická média jsou výrazně reaktivnější vůči oxidaci ethanolu než média kyselá [12]. Pro elektrooxidaci jednosytných alkoholů se dále prokázalo účinné legování platiny s p prvky, které vede ke zvýšení katalytické aktivity elektrod ve srovnání s aktivitou čistých kovů [6].



Obr. 2: Reakční schéma oxidace (a) n-propanolu a (b) 2-propanolu na platinové elektrodě v kyselém prostředí (upraveno z [6]).

1.3 Chemické modifikace elektrod

Podle překladu definice International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) Recommendations 1997 „chemicky modifikovaná elektroda je elektroda vyrobená z vodivého nebo polovodivého materiálu, která je potažena vybraným monomolekulárním, multimolekulárním, iontovým či polymerním filmem chemického modifikátoru, a to pomocí faradaických reakcí (přenos náboje) nebo rozdílů mezifázového potenciálu (bez čistého přenosu náboje) a vykazujícím chemické, elektrochemické nebo optické vlastnosti filmu“. Tato úprava vybaví elektrodu vlastnostmi vybraného modifikátoru, jako jsou zvýšená elektrokatalytická aktivita, vyšší citlivost, lepší selektivita, rychlejší kinetická difúze umožňující detekci analytu, zajištění předkoncentračního nebo extrakčního účinku pro analyt na elektrodách atd. [13].

Elektrody jsou obvykle modifikovány jedním ze čtyř způsobů: chemisorpce, kovalentní vazba, kompozitní modifikace nebo polymerní film. Elektrody chemicky modifikované vodivým polymerem, nanočásticemi ušlechtilých kovů a nanočásticemi oxidů kovů nabízí vysokou selektivitu, zvýšenou citlivost a především vynikající stabilitu. Další výhodou je menší množství toxických činidel používaných při syntézách z primárních alkoholů [1].

1.3.1 Modifikace elektrod pomocí polymerních filmů

Vodivé polymery mají rozšířený π -orbitalový systém, kterým se mohou pohybovat elektrony, a tím zvyšují elektrickou vodivost, podílejí se na urychlení kinetiky přenosu elektronů pro redoxní reakce, a nabízejí potenciální zvýšení provozní účinnosti elektrod. Chemické struktury těchto polymerů lze modifikovat a tím modulovat požadované elektronické a mechanické vlastnosti, díky kterým se využívají převážně v elektronice a biosenzorech. Tento jev je připisován poréznosti či jiné strukturaci povrchu elektrody v důsledku trojrozměrného růstu polymeru na substrátu (povrchu elektrody), což zvyšuje povrchovou plochu substrátu [1].

Pár z používaných materiálů jsou polypyrrol, poly(3-methylthiofen), poly(o-aminofenol), poly(vinylferrocen) a polyanilin (PANI) [1,13]. Mezi těmito a dalšími polymery bylo jako zajímavý kandidát pro využití určeno PANI [1].

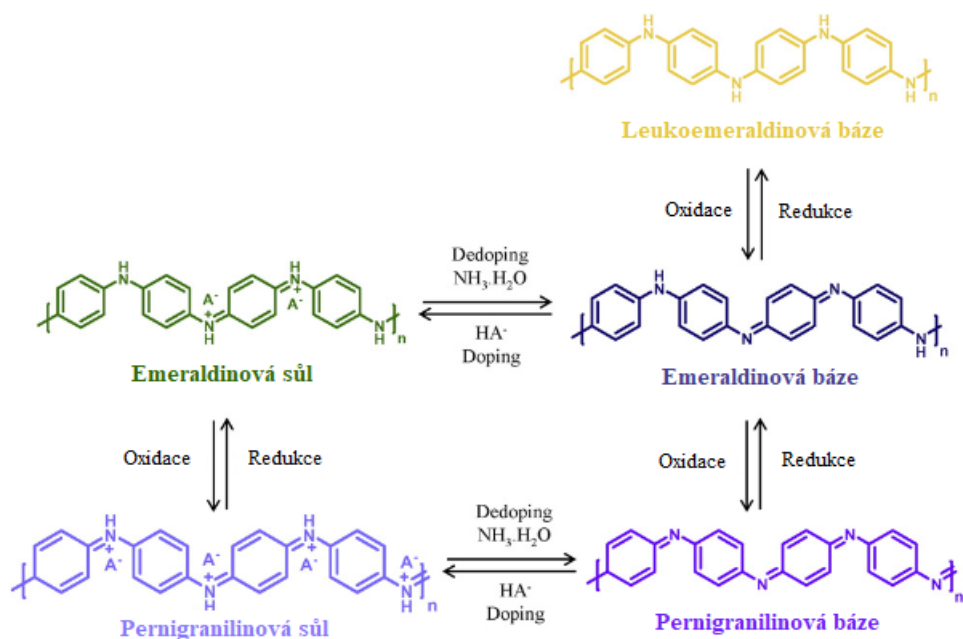
1.4 Polyanilin

Polyanilin (PANI) je vysoce vodivý polymer složený z jednotek anilinu [14], který se snadno připravuje. Jeho výjimečné vlastnosti zahrnují velký povrch, působení jako ochranný materiál a vynikající stabilitu v kyselém prostředí [15]. Jedna z nejdůležitějších vlastností PANI je jeho vodivost, která je ovlivněna nejen jeho oxidačním a protonizovaným stavem, ale i molekulovou hmotností a délkou řetězce. S větší molekulovou hmotností se zvyšuje i vodivost díky rozšířenému π -orbitalovému systému. Navyšování molekulové hmotnosti však nezlepšuje vodivé vlastnosti donekonečna, jelikož velké hodnoty molekulové hmotnosti jsou doprovázeny deformacemi symetrie polyanilinového řetězce, přerušením konjugace a změnám v nasycení způsobujícím delokalizace nábojů [14].

1.4.1 Formy polyanilinu

Polyanilin nabývá několika oxidačních stavů. Jeho redukovaná forma se nazývá leukoemeraldin, z poloviny oxidovanou formou je emeraldin a zcela oxidovaný je pernigranilin [14]. Každý z těchto oxidačních stavů se ještě může vyskytovat ve formě báze či protonizované soli, čímž vzniká pět základních forem PANI – leukoemeraldinová báze (LB), emeraldinová báze (EB), emeraldinová sůl (ES), pernigranilinová báze (PB) a pernigranilinová sůl (PS). Tyto formy PANI se vyznačují charakteristickou barvou, která je dána poměrem chinonových a benzenových jednotek v řetězci a protonizací či deprotonizací dusíku [16].

Mezi těmito základními strukturami, které znázorňuje Obr. 3, se nacházejí i další struktury jako protoemeraldin, který se svým oxidačním stavem pohybuje mezi leukoemeraldinem a emeraldinem, a nigranilin, který se nachází mezi emeraldinem a pernigranilinem [14]. Plně protonizovaná verze emeraldinu je nejvodivější s vodivostí okolo 30 S cm^{-1} [17], ale vysokou vodivost vykazuje i PANI v oblasti potenciálů mezi přechody mezi leukoemeraldinovou solí (LS) a ES a ES/PS [18]. Polyanilin je schopný mezi oxidačními stavy plynule přecházet, což umožňuje sestavení reverzibilního cyklu pro katalytické reakce [19].



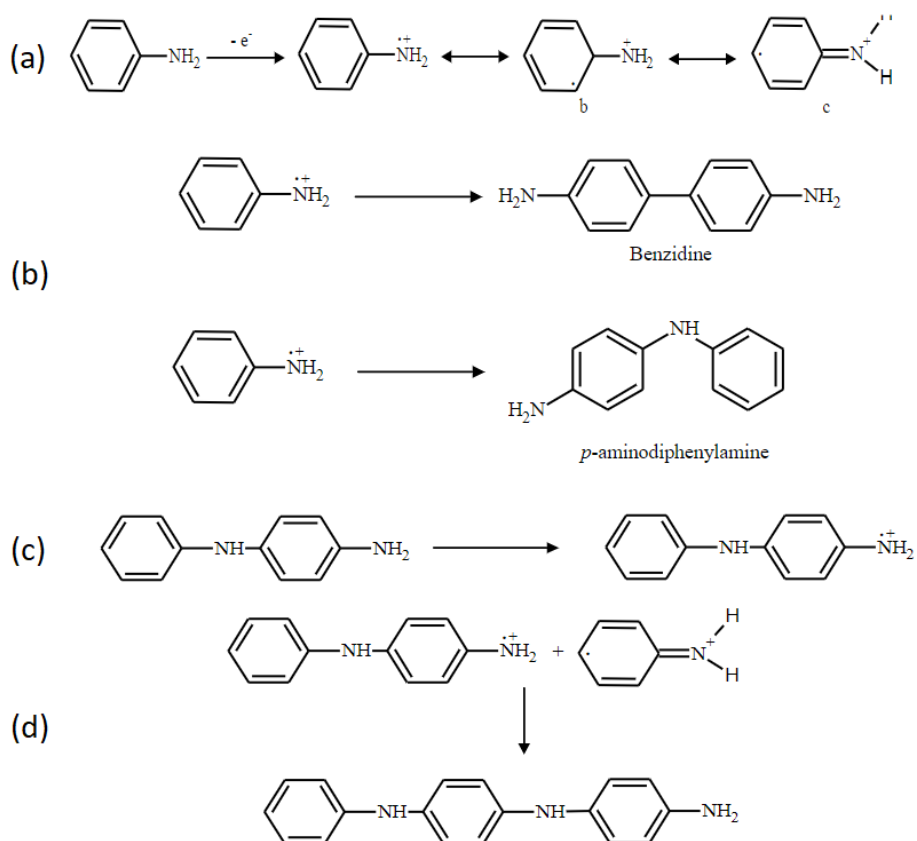
Obr. 3: Schéma oxidačních stavů PANI a jejich struktura v závislosti na protonizaci. Struktury jsou znázorněny příslušným barevným odstínem (upraveno z [16]).

1.4.2 Příprava polyanilinu

Polyanilin může být připraven chemicky nebo elektrochemicky, ve vodném i nevodném prostředí, ale jedině PANI připraven ve vodném kyselém prostředí nabývá vodivosti [20]. Klasická chemická polymerace anilinu se provádí ve vodném roztoku anilinu, kde je anilin rozpuštěn v silné kyselině (nejčastěji HCl, H₂SO₄, nebo HClO₄) a polymerace je zahájena přidáním oxidantu do roztoku [21]. Druh vybraného oxidantu má vliv na vodivost a viskozitu vzniklého řetězce a výtěžek polymerační reakce. Tento druh přípravy je ideální metodou při výrobě velkých množství, zatímco elektrochemická polymerace je naopak nejlepší pro přípravu malých kvantit velké čistoty například pro přípravu polymerních filmů. Velkou výhodou elektrochemické polymerace je možnost řízení morfologie a vodivosti materiálu [14], přičemž deponovaný polymer je homogenní, chemicky stabilní a silně přichycený na elektrodu [9].

Bez ohledu na způsob přípravy je mechanismus polymerace rozdělen na tři fáze zobrazené na schématu Obr. 4 – iniciaci, prodloužení řetězce a terminaci. V případě depozice PANI na elektrodu je iniciací oxidace na elektrodovém povrchu, která vede ke

vzniku radikál kationtu anilinu. Tento mechanismus byl potvrzen, když při přidání inhibitoru radikálů do roztoku byla elektrodepozice zastavena [22]. Radikály poté mohou reagovat s molekulami rozpouštědla, ale i vzájemně mezi sebou, čímž vznikají dimery benzidinu a *p*-aminodifenylaminu (PADPA), které jsou dále anodicky oxidovány na radikál kationty na povrchu elektrody. Prolongace PANI řetězce je tedy způsobena reakcí radikál kationtů anilinu, benzidinu a PADPA. Polymerace proběhne jen v prostředí s pH nižším než 2,5. Polyanilin začne vznikat jako nestabilní pernigranilin, který se rychle změní na stabilnější emeraldin. Posledním krokem polymerace je terminace, při které je řetězec pravděpodobně zakončen odštěpením konečné aminoskupiny. Přesný mechanismus terminace však není zcela známý [14].



Obr. 4: Schéma polymerace polyanilinu – (a) vznik radikál kationtu anilinu, (b) vznik dimerů anilinu, (c) vznik radikál kationtů dimerů anilinu a (d) vznik polyanilinu reakcí těchto radikálů (upraveno z [14]).

1.4.3 Využití polyanilinu

Polyanilin má rozšířené aplikace v elektronice, superkondenzátorech, senzorech bateriích a některé jeho konjugáty jsou dokonce studovány pro využití v medicíně, jako polyanilin disulfid wolframu, který je zkoumán jako lék proti parazitním amébám [15]. Dále se PANI nabízí jako vhodný materiál pro ochranu kovů před korozi [19] a jako katalyzátor při acylaci a oxidaci primárních aminů a alkoholů [23]. Je předpokládáno, že elektrooxidační proces ethanolu na PANI probíhá radikálovou cestou [18].

Vlastnosti PANI je možné vylepšit pomocí inkorporace nanočástic vzácných kovů jako je Cu, Pd, Pt, Au a Ag. Kovová část těchto nanokompozitů kov/polymer mění elektrické vlastnosti, teplotní stabilitu a mechanickou pevnost, zatímco polyanilinová část zajišťuje velkou polarizovatelnost, plastické mechanické vlastnosti a snadnost zpracování. Polymer je vhodnou matricí pro zachycení nanočástic díky své schopnosti působit jako stabilizátor, kdy zastavuje růst nanočástic a obaluje je. Přidáním kovů do PANI se efektivně zlepší elektrické, optické a dielektrické vlastnosti polymeru, což je činí dobrými katalyzátory pro oxidační a redukční reakce i organické syntézy. Nanokompozity se uplatňují při výrobě senzorů a degradaci organických polutantů a barviv [9].

Inkorporace kovů do PANI je možná díky vysoké elektronové hustotě polymeru dané přítomností volného elektronového páru dusíku. Kovový iont s nižším redoxním potenciálem než PANI je PANI spontánně redukován na kov a vzácné kovy tedy mohou být do PANI inkorporovány z roztoků sloučenin daných kovů. Nanokompozity lze vytvořit mnoha způsoby, jako jsou vakuová depozice, depozice na rozhraní fází, γ -radiolýza, *in situ* polymerace a elektrodepozice. Při elektrodepozici je na elektrodu deponován PANI film z roztoku anilinu a následně je na něj deponován kov z roztoku své soli pomocí pulsní, či cyklické voltametrie, nebo může být polymer s kovem deponován současně z roztoku obsahující jak anilin, tak sůl kovu [9].

2 Experimentální část

2.1 Použité chemikálie a příprava vzorků

Použité chemikálie byly čistoty p.a. NaOH (Penta, Chrudim, Česká republika), H₂SO₄ (96%, Lach-Ner, Neratovice, Česká republika), anilin (Sigma-Aldrich, Portugalsko), n-propylalkohol (PENTA, Výrobní divize Chrudim, Česká republika), 2-propanol (Penta). Roztoky byly připraveny pomocí deionizované vody (Millipore Milli plus Q system, Billerica, USA), jejíž odpor nebyl menší než 18,2 MΩ.

Roztok pro depozici polyanilinu byl připraven přímo do měřicí nádoby rozpuštěním 100 μl anilinu v 10 ml roztoku 1 mol l⁻¹ H₂SO₄ ($c_{\text{anilin}} = 0,11 \text{ mol l}^{-1}$). Roztok byl před každou depozicí připraven čerstvý. Podobným způsobem byly připravovány přímo do měřicí nádoby i roztoky n-propanolu a 2-propanolu kdy bylo vždy přidáno 375 μl n-propanolu, nebo 385 μl 2-propanolu (jiné množství propanolů bylo přidáno kvůli rozdílné hustotě zásobních roztoků, kdy $\rho_{\text{n-propanol}} = 804 \text{ g l}^{-1}$ a $\rho_{\text{2-propanol}} = 785 \text{ g l}^{-1}$) do 10 ml 1 mol l⁻¹ NaOH ($c_{\text{propanol}} = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$).

2.2 Použité přístroje

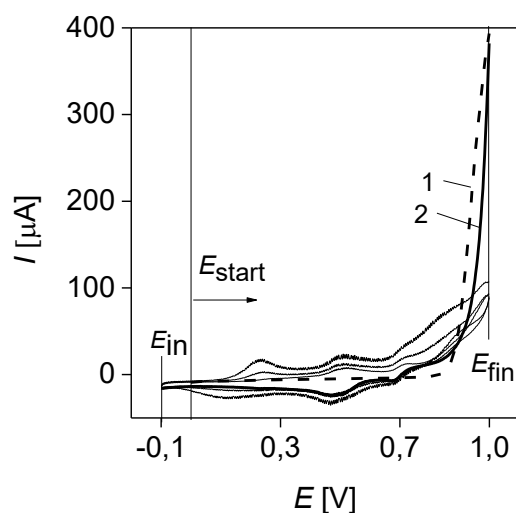
Veškerá elektrochemická měření byla provedena na Eco-Tribo polarografu (ECO-TREND PLUS, Česká republika) s pomocí vsádkového tříelektrodového zapojení pracovní diskové platinové elektrody o průměru disku 2 mm (Metrohm, Herisau, Švýcarsko), referentní argentschloridové elektrody (Ag | AgCl | 3 mol l⁻¹ KCl) a pomocné platinové elektrody (obě Elektrochemické detektory, Turnov, Česká republika). K zachycení povrchu elektrody byl použit digitální Smart mikroskop 5MP PRO 20-300x (DepltaOptical, Polsko).

2.3 Pracovní postup a zpracování dat

Před každým měřením byla Pt elektroda leštěna 5 min pomocí vodné suspenze oxidu hlinitého (velikost částic 5 μm) na polyuretanovém povrchu. Čistota elektrody byla otestována změřením 5 cyklů v 1 mol l⁻¹ H₂SO₄, poté byla elektroda znovu vyleštěna. V případě znečištění elektrody polyanilinem z předchozího měření byly na cyklickém voltamogramu kyseliny vidět píky typické právě pro PANI, které jsou vidět na Obr. 5

a detailněji jsou popsány na Obr. 6. Na čistou vyleštěnou platinovou elektrodu byl deponován polyanilin dle testovaných podmínek.

Cyklická depozice PANI z roztoku $0,11 \text{ mol l}^{-1}$ anilinu v prostředí $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, jejíž první čtyři cykly jsou znázorněny na Obr. 5, byla vždy započata anodickým skenem z potenciálu 0 V (E_{start}), na kterém byla elektroda držena po dobu 3 s pro počáteční stabilizaci, do potenciálu obratu v oblasti kladných potenciálů (konečný potenciál, E_{fin}) a dále katodickým skenem do potenciálu obratu v oblasti záporných potenciálů $-0,1 \text{ V}$ (E_{in}), který byl zároveň počátečním potenciálem pro další cykly. Rychlost polarizace byla 100 mV s^{-1} . Film byl následně ponechán narůstat určitý počet cyklů s ukončením v E_{fin} .



Obr. 5: Cyklický voltamogram prvních čtyř cyklů depozice PANI filmu z roztoku $0,11 \text{ mol l}^{-1}$ anilinu v $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ s vyznačeným počátečním potenciálem skenu E_{start} , konečným potenciálem E_{fin} a počátečním potenciálem E_{in} . Vyznačen (1) první anodický a (2) první katodický sken. Rychlost polarizace byla 100 mV s^{-1} .

Potenciostaticky byl PANI deponován z roztoku $0,11 \text{ mol l}^{-1}$ anilinu v prostředí $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ při stálém potenciálu E_{dep} do dosažení nápoje depozice Q_{dep} .

Vytvořená Pt-PANI elektroda byla následně vyčištěna pomocí cyklické voltametrie deseti cyklů v $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ anodickým skenem od $E_{\text{start}} = 0 \text{ V}$ do $E_{\text{fin}} = +0,95 \text{ V}$ a následně katodickým skenem do $E_{\text{in}} = -0,1 \text{ V}$.

Oxidace alkoholů o koncentraci $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ v 1 mol l^{-1} NaOH na Pt a vytvořené Pt-PANI elektrodě byla provedena metodou CV od $E_{\text{start}} = 0 \text{ V}$, anodickým skenem do $E_{\text{fim}} = +0,45 \text{ V}$ a zpět katodickým skenem do $E_{\text{in}} = -0,6 \text{ V} / -0,8 \text{ V}$ s ukončením v E_{fin} rychlostí skenu 20 mV s^{-1} .

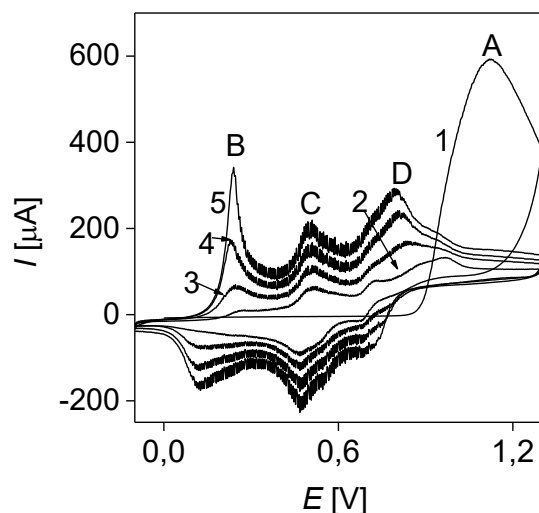
Data byla zpracována softwarem MultiElChem a grafy byly následně vyhotoveny v programu OriginPro 2016.

3 Výsledky a diskuze

Byly testovány dvě metody elektrochemické depozice PANI na povrch Pt elektrody – potenciostatická depozice a depozice pomocí cyklické voltametrie (CV). Při depozici pomocí CV je roztok anilinu vystaven cyklicky se měnícímu potenciálu od potenciálu počátečního (E_{in}), do potenciálu konečného (E_{fin}). Vliv E_{fin} na tuto depozici byl testován. U potenciostatické depozice, kdy PANI film vzniká elektropolymerací anilinu při stálém potenciálu elektrody (E_{dep}), byl testován vliv tohoto potenciálu a celkového náboje prošlého při depozici (Q_{dep}). Dále byla zkoumána možnost vizuální kontroly vzniklého PANI filmu. Nakonec byl film připravený optimalizovanou metodou využit k oxidaci propanolu; byly porovnány proudy anodického píku (I_{pa}) n-propanolu a 2-propanolu naměřené na vyleštěné Pt a Pt-PANI elektrodě.

3.1 Depozice polyanilinu

Polyanilin byl deponován metodou CV z roztoku $0,11 \text{ mol l}^{-1}$ anilinu v prostředí $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ počínaje potenciálem 0 V (E_{start}) anodickým skenem do konečného potenciálu $E_{fin} = +1,3 \text{ V}$ a zpět katodickým skenem do počátečního potenciálu $E_{in} = -0,1 \text{ V}$, jak je znázorněno na Obr. 6. Na prvním anodickém skenu (křivka 1) od 0 V do $+1,3 \text{ V}$ je vidět pouze jeden anodický pík (A) s proudovým maximem při potenciálu $+1,11 \text{ V}$, který nemá korespondující katodický pík, což naznačuje ireversibilní reakci, tj. počátek jeho polymerace. Počáteční potenciál oxidace anilinu byl tedy stanoven na $+0,9 \text{ V}$, při kterém se začíná vyvíjet křivka anilinu. V druhém skenu (křivka 2) se tento pík posouvá na $+0,97 \text{ V}$ a na dalších skenech se posouvá dále k nule, což značí autokatalytickou polymeraci anilinu [22]. Od druhého do čtvrtého skenu se objevují kvazirevesibilní píky okolo $+0,24 \text{ V}$ (pík B), $+0,5 \text{ V}$ (pík C) a $+0,79 \text{ V}$ (pík D), jejichž výška se zvyšuje s počtem cyklů. Tyto píky jsou způsobeny polyanilinem, který je možné oxidovat a redukovat reverzibilně [22]. Nejintenzivnější anodický pík B je způsoben přeměnou PANI z leukoemeraldinu na emeraldin a druhý nejvýraznější pík D je způsoben změnou emeraldinu na pernigranilin [18].



Obr. 6: Cyklický voltamogram růstu PANI filmu z roztoku $0,11 \text{ mol l}^{-1}$ anilinu v prostředí $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Jsou vyznačeny (1) první, (2) druhý, (3) třetí, (4) čtvrtý a (5) pátý cyklus a anodické píky – (A) pík oxidace anilinu ($E_{\text{paA}} = +1,11 \text{ V}$) a (B, C, D) anodické píky polyanilinu ($E_{\text{paB}} = +0,24 \text{ V}$, $E_{\text{paC}} = +0,5 \text{ V}$, $E_{\text{paD}} = +0,79 \text{ V}$). Voltamogram byl měřen od $E_{\text{start}} = 0 \text{ V}$, anodickým skenem do $E_{\text{fin}} = +1,3 \text{ V}$ a zpět katodickým do $E_{\text{in}} = -0,1 \text{ V}$ rychlostí polarizace 100 mV s^{-1} .

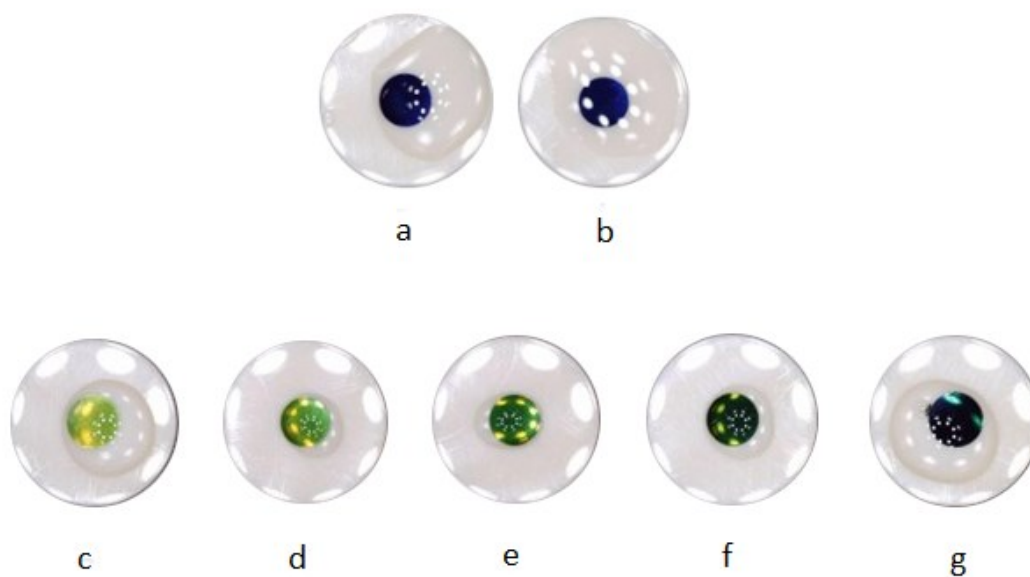
3.1.1 Formy PANI

Polyanilin podle svého oxidačního stavu a protonizace/deprotonizace dusíku nabývá charakteristické barvy [16]. Tato vlastnost byla testována pro možnost vizuální kontroly tvorby PANI filmu.

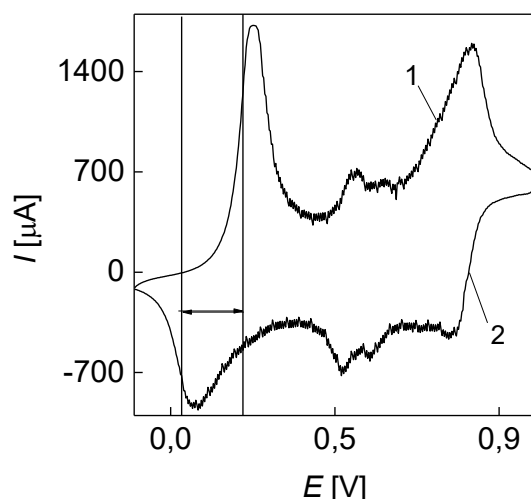
PANI film byl vytvořen cyklickou depozicí $0,11 \text{ mol l}^{-1}$ anilinu v prostředí $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ anodickým skenem od $E_{\text{start}} 0 \text{ V}$ do $E_{\text{fin}} + 1,0 \text{ V}$ a následně katodickým skenem do $E_{\text{in}} - 0,1 \text{ V}$. Bylo provedeno 15 cyklů, aby byl film dostatečně silný pro posouzení jeho barvy, ale jeho tloušťka neznemožnila rozpoznat odstíny u tmavších barev.

Barva vytvořeného filmu byla sledována pod mikroskopem po vložení potenciálu po dobu 5 s od $-0,6 \text{ V}$ do $+0,5 \text{ V}$ v prostředí $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ a $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$. Mikroskopem zachycené fotografie zobrazuje Obr. 7. V zásaditém prostředí, kde během změny oxidačního stavu dochází k přeměně modré redukované EB na fialovou oxidovanou PB [16] nedošlo k výrazné okem zachytitelné změně barvy (Obr. 7a 7b).

Naopak v kyselém prostředí, kde dochází k přeměně zelené redukované formy PANI, a to ES na fialovou oxidovanou formu PS [16], byla změna barvy nejen okem zachytitelná, ale i velmi výrazná, jak ukazuje Obr. 7c – g. K nejvýraznější změně došlo mezi + 0,05 V a + 0,2 V. Tuto oblast na voltamogramu depozice PANI znázorňuje Obr. 8. Barevný přechod ze žluté na zelenou odpovídá očekávanému přechodu při přeměně LS na ES v kyselém prostředí dle Obr. 3.



Obr. 7: Barva PANI filmu v zásaditém prostředí ($1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$) po působení potenciálů (a) + 0,5 V a (b) - 0,6 V po dobu 5 s a v kyselém prostředí ($1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) po působení potenciálu (c) + 0,025 V, (d) + 0,050 V, (e) + 0,1 V, (f) + 0,15 V a (g) + 0,2 V po dobu 5 s.



Obr. 8: Cyklický voltamogram (1) anodického a (2) katodického skenu 15. cyklu depozice PANI filmu z roztoku $0,11 \text{ mol l}^{-1}$ anilinu v prostředí $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Voltamogram byl měřen od $E_{\text{start}} = 0 \text{ V}$, anodickým skenem do $E_{\text{fin}} = +1,0 \text{ V}$ a zpět katodickým do $E_{\text{in}} = -0,1 \text{ V}$ rychlostí polarizace 100 mV s^{-1} . Šipkou je vyznačena oblast, kde dochází k nejvýraznější barevné změně PANI filmu.

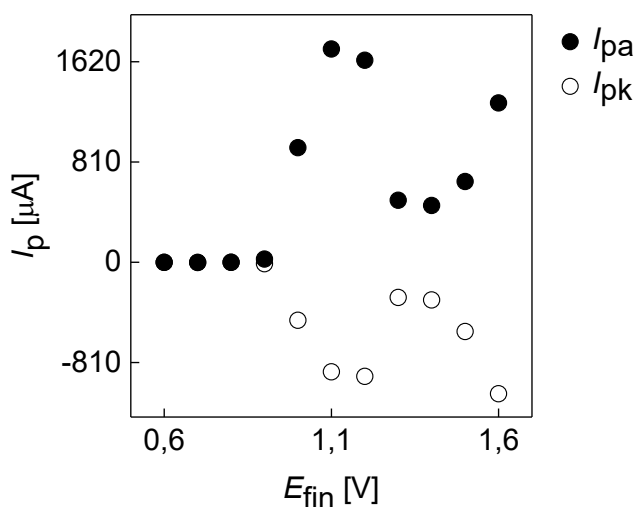
3.1.2 Optimalizace depozice PANI cyklickou voltametrií

Depozice PANI na elektrodu je ovlivněna mnoha faktory, jako jsou elektrodový materiál, pH roztoku, druh rozpouštědla a teplota [14]. V případě depozice metodou CV k těmto proměnným přibývá i rychlost skenu a potenciál obratu CV skenu. Zatímco teplota a pH se v různých studiích při depozici PANI výrazně nemění, použitý elektrodový materiál, rychlost skenu a především kladný potenciál obratu skenu (E_{fin}) se napříč studii liší. Ranka P. *et al.* například PANI deponovali na elektrodu z platinové fólie metodou CV do konečného potenciálu $+0,8 \text{ V}$ [16], zatímco Mu S. *et al.* pro stejnou elektrodu jako konečný potenciál zvolili $+1,1 \text{ V}$ [22].

V rámci optimalizace depozice PANI metodou CV byl tedy testován vliv konečného potenciálu na výšku proudových odezev korespondující s tloušťkou filmu po jeho vytvoření. Polyanilin byl deponován metodou CV od $E_{\text{start}} 0 \text{ V}$ anodickým skenem do $E_{\text{fin}} = +1,3 \text{ V}$ a zpět katodickým skenem do $E_{\text{in}} = -0,1 \text{ V}$. Polyanilinový film byl vždy ponechán růst 13 cyklů. Pro porovnání byl zvolen nejvyšší pík katodického (26. sken, $E_{\text{pk}} = +0,45 \text{ V}$) a anodického (27. sken, $E_{\text{pa}} = +0,3 \text{ V}$) skenu 13. cyklu cyklického

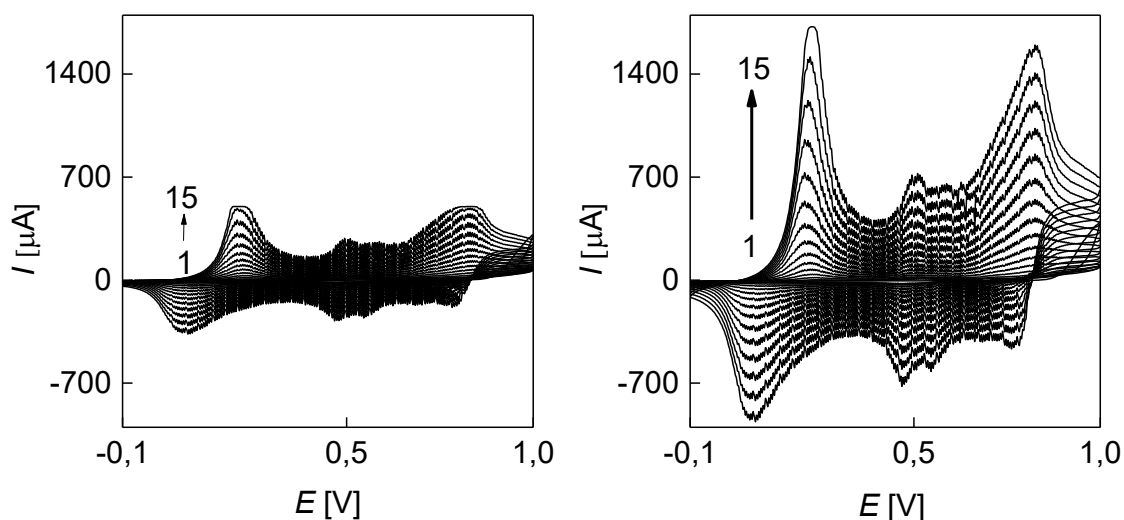
voltamogramu při cyklické depozici PANI. Konečný potenciál E_{fin} byl měněn v rozmezí potenciálu oxidace anilinu (Pík A na Obr. 6), a to od + 0,6 V po + 1,6 V.

Na Obr. 9 je znázorněna závislost proudu píků I_p na E_{fin} . Jak je vidět, až do $E_{fin} + 0,9$ V, tj. potenciálu počátku oxidace anilinu (viz Obr. 6), se proud pohybuje okolo 0 μA , při vyšších E_{fin} začne prudce růst. Maximálních proudů I_p bylo dosaženo při depozici do $E_{fin} + 1,1$ V, poté proudová odezva opět klesá až do $E_{fin} + 1,4$ V, po kterém opět stoupá. Závislost tak tvarem kopíruje křivku oxidace anilinu, kterou ukazuje první anodický sken (tj. křivka 1) na Obr. 6. Tento trend se projevoval i na barvě povrchu elektrody, kdy až do měření s konečným potenciálem $E_{fin} = + 0,8$ V, zůstával povrch elektrody stříbrný, tj. nedocházelo k tvorbě PANI filmu. Při měření s $E_{fin} = + 0,9$ V byl povrch elektrody nazelenalý a při vyšších E_{fin} byl již tak tmavě zelený až tyrkysový, že přesná změna barvy nebyla okem postřehnutelná. Při vyšších E_{fin} se změna tloušťky PANI filmu projevovala také při čištění elektrody, kdy při měření s $E_{fin} = + 1,1$ V a vyšším bylo při čištění elektrody film obtížné z elektrody setřít.



Obr. 9: Závislost proudové odezvy nevyšších píků I_p 13. cyklu katodického (I_{pk} , $E_{pk} = + 0,45$ V) a anodického (I_{pa} , $E_{pa} = + 0,3$ V) skenu cyklického voltamogramu 0,11 mol l^{-1} anilinu v 1 mol l^{-1} H_2SO_4 na konečném potenciálu E_{fin} . Rychlost polarizace byla 100 mV s^{-1}

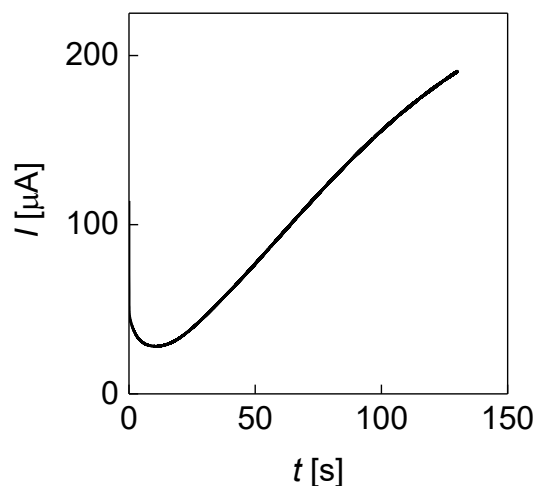
Je nutné zmínit, že při měřeních provedených v jiné dny byla proudová odezva při cyklické depozici PANI tak odlišná, že při měření za stejných podmínek bylo třeba výrazně více, či naopak méně cyklů pro dosažení stejné proudové odezvy (tloušťky PANI filmu). Tuto variabilitu dokumentuje Obr. 10, který znázorňuje prvních 15 cyklů měřených metodou CV změřených za stejných podmínek týden po sobě. Proto byla dále testována potenciostatická metoda depozice PANI filmu.



Obr. 10: Cyklické voltamogramy růstu PANI filmu z roztoku $0,11 \text{ mol l}^{-1}$ anilinu v $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ měřené týden po sobě. Voltamogram zobrazuje 15 cyklů měřených od $E_{\text{start}} = 0 \text{ V}$, anodickým skenem do $E_{\text{fin}} = +1,0 \text{ V}$ a zpět katodickým do $E_{\text{in}} = -0,1 \text{ V}$ rychlostí polarizace 100 mV s^{-1} . Šipka znázorňuje růst proudové odezvy s každým cyklem.

3.1.3 Potenciostatická depozice PANI

Polyanilin byl deponován na čistou vyleštěnou platinovou elektrodu při stálém potenciálu do dosažení určitého náboje. Ten byl primárně určen ze zaznamenaných amperogramů (tj. závislosti prošlého proudu I na době depozice t). Příklad tohoto záznamu pro potenciál depozice $E_{\text{dep}} = +0,9 \text{ V}$ je na Obr. 11. Celkový náboj prošlý při depozici vypočítaný integrací $I-t$ křivky činil $13,3 \text{ mC}$.



Obr. 11: Amperogram depozice PANI filmu z roztoku $0,11 \text{ mol l}^{-1}$ anilinu v prostředí $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ při stálém potenciálu $+0,9 \text{ V}$ po dobu 130 s. Celkový náboj depozice vypočítaný integrací $I-t$ křivky činí 13,3 mC.

Dále byl testován vliv potenciálu i náboje na depozici. Bylo testováno více časů depozice při $E_{\text{dep}} = +0,9 \text{ V}$, mezi nimi i 200 s obdobně, jako depozici PANI filmu provedli Jonke A. *et al.* [24]. Integrací $I-t$ křivky byl zjištěn celkový náboj prošlý při depozici 25 mC. Pro testování stability prošlého náboje byl film nejdříve deponován 130 s při $E_{\text{dep}} = +0,9 \text{ V}$. Získané hodnoty celkového náboje Q_{dep} pro tři měření jsou uvedeny v Tab. 1, nabývají rozmezí 11,8 až 13,3 mC. Pro zamezení této nestability byl film dále deponován do konstantního prošlého náboje. Náboj deponace Q_{dep} byl zvolen jako integrace $I-t$ křivky střední hodnoty původně měřených časů, a to 200 s, tedy $Q_{\text{dep}} = 25 \text{ mC}$. V Tab. 2 je ukázáno rozmezí časů, po který musel být vložen potenciál $E_{\text{dep}} = +0,9 \text{ V}$ pro dosažení tohoto prošlého náboje. Potenciostaticky připravené PANI filmy s kontrolou prošlého náboje byly použity v dalších měřeních pro testování oxidace alkoholů.

Tab. 1: Celkový náboj Q_{dep} vypočítaný integrací křivek depozice PANI na Pt elektrodu při konstantním potenciálu $E_{\text{dep}} = +0,9$ V po dobu 130 s.

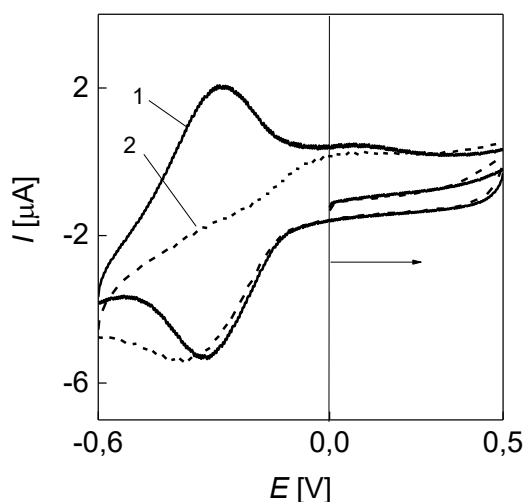
Měření	1	2	3
Q_{dep} [mC]	12,0	13,3	11,8

Tab. 2: Čas depozice PANI filmu na Pt elektrodu při konstantním prošlém náboji $Q_{\text{dep}} = 25$ mC.

Měření	1	2	3
t [s]	181	200	179

3.2 Oxidace alkoholu

Polyanilin připravený potenciostaticky při kontrole prošlého náboje byl použit pro oxidaci $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ n-propanolu v 1 mol l^{-1} NaOH. Příklad zaznamenaného cyklického voltamogramu je na Obr. 12. Voltamogram byl měřen od $E_{\text{start}} = 0$ V anodickým skenem do $E_{\text{fin}} = +0,45$ V a zpět katodickým skenem do $E_{\text{in}} = -0,6$ V. Signál příslušející oxidaci n-propanolu je zřejmý při potenciálu $E_{\text{pa}} = -0,31$ V. Předpokládá se, že během elektrooxidace n-propanolu dochází ke štěpení C-C vazby za vzniku C_2H_6 a C_2H_5 meziproduktů a CO, které se v případě Pt elektrody adsorbuje na povrch elektrody a blokuje její povrch, čímž inhibuje další reakce na povrchu elektrody [4]. Hlavním produktem oxidace je karboxylová kyselina [6], tedy kyselina propionová. Jedná se o velmi složitý proces, který není zcela objasněn ani na nemodifikovaných elektrodách. V přítomnosti PANI filmu je nutno brát v úvahu další faktory, jako je pH roztoku, kvalita filmu a jeho vodivost ovlivněná vloženým potenciálem.



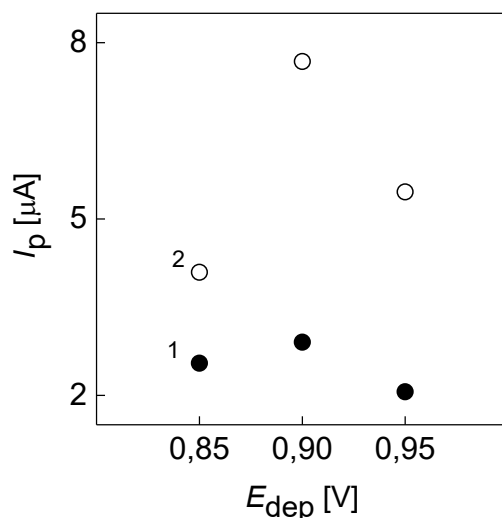
Obr. 12: Cyklické voltamogramy (1) $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ n-propanolu v 1 mol l^{-1} NaOH a (2) 1 mol l^{-1} NaOH jako základního elektrolytu na Pt-PANI elektrodě připravené potenciostatickou depozicí z roztoku $0,11 \text{ mol l}^{-1}$ anilinu v 1 mol l^{-1} H_2SO_4 při $E_{dep} = +0,9 \text{ V}$ při prošlém náboji 25 mC . Voltamogram byl měřen od $E_{start} = 0 \text{ V}$, anodickým skenem do $E_{fim} = +0,45 \text{ V}$ a zpět katodickým skenem do $E_{in} = -0,6 \text{ V}$. Rychlost polarizace byla 20 mV s^{-1} .

Je zřejmé, že anodický signál n-propanolu je ovlivněn kvalitou připraveného PANI, a proto byl testován vliv potenciálu depozice PANI E_{dep} při prošlém náboji 25 mC na odezvu tohoto alkoholu. Dále byla testována i závislost proudové odezvy propanolu na E_{in} , která se v publikovaných pracích [24] liší. Počáteční potenciál voltamogramu oxidace n-propanolu E_{in} byl Jonke A. *et al.* [24] pro oxidaci na Pt-PANI a PANI deponované na Pt elektrodu spolu s klastry atomu Au zvolen $-0,6 \text{ V}$. Pro oxidaci n-propanolu na PANI filmu s inkorporovanými klastry Pd byl ale zvolen $E_{in} = -0,8 \text{ V}$. Potenciálové okno pro oxidaci propanolu tak bylo prodlouženo u všech nanokompozitů obsahujících Pd, i pro nanokompozity obsahující zároveň Au, ale ne u nanokompozitů obsahujících pouze Au či samotný polyanilin bez inkorporovaných atomů kovů. V závislosti na této informaci bylo dále studováno, zda proudová odezva propanolu závisí na počátečním potenciálu E_{in} .

3.2.1 Optimalizace potenciálu depozice

Pro optimalizaci E_{dep} byl PANI na Pt elektrodu deponován při konstantním potenciálu $E_{\text{dep}} = + 0,85 \text{ V}$, $+ 0,9 \text{ V}$ a $+ 0,95 \text{ V}$ do dosažení celkového prošlého náboje při depozici $Q_{\text{dep}} = 25 \text{ mC}$. Na takto připravených Pt-PANI elektrodách byl následně metodou CV měřen $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ n-propanol v prostředí 1 mol l^{-1} NaOH, kdy jako E_{in} bylo zvoleno $- 0,6 \text{ V}$ nebo $- 0,8 \text{ V}$. Závislost výšky anodického píku n-propanolu I_p na potenciálu depozice pro oba E_{in} je znázorněna na Obr. 13. Ve všech případech měření do $E_{\text{in}} = - 0,8 \text{ V}$ bylo dosaženo vyšší výšky píku, přičemž navýšení proudové odezvy nebylo vždy stejné. Při depozici PANI při $E_{\text{dep}} = + 0,9 \text{ V}$ a $+ 0,95 \text{ V}$ došlo při oxidaci n-propanolu do $E_{\text{in}} = - 0,8 \text{ V}$ k navýšení I_p oproti měření do $E_{\text{in}} = - 0,6 \text{ V}$ zhruba 2,6x, zatímco při depozici při $E_{\text{dep}} = + 0,85 \text{ V}$ pouze 1,6x.

Závislost výšky píku I_p n-propanolu na potenciálu depozice PANI má stejný tvar pro oba E_{in} s maximem při prostředním testovaném potenciálu depozice $E_{\text{dep}} = + 0,9 \text{ V}$. Při depozici PANI při nejnižším potenciálu ($+ 0,85 \text{ V}$) pravděpodobně vznikl tenčí film, jelikož potenciál nebyl dostatečně kladný pro dostatečnou oxidaci anilinu iniciující tvorbu PANI filmu, čemuž odpovídá nižší proudová odezva píku n-propanolu. Při použití Pt-PANI elektrody připravené při $E_{\text{dep}} = + 0,9 \text{ V}$ oxidace anilinu spolehlivě započne, ale nedojde k vytvoření filmu s příliš velkou molekulovou hmotností, která vede ke vzniku chyb v polyanilinovém řetězci [7]. Tento jev je zřejmě příčinou nižší proudové odezvy n-propanolu u PANI filmu připraveného při $E_{\text{dep}} = + 0,95 \text{ V}$.



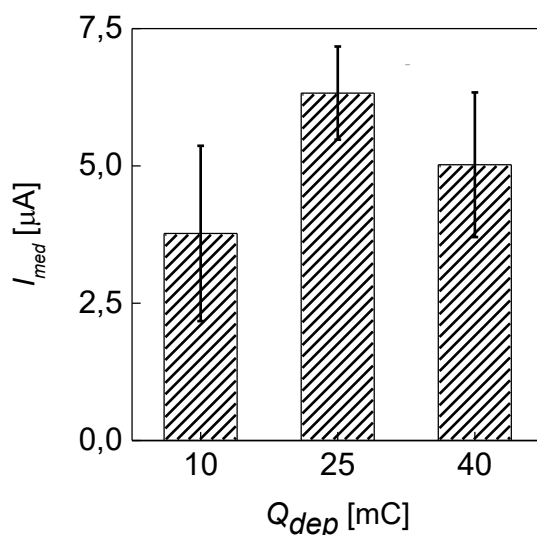
Obr. 13: Závislost výšky anodického píku I_p 0,5 mol l⁻¹ n-propanolu v 1 mol l⁻¹ NaOH na potenciálu depozice E_{dep} PANI deponovaného na platinovou elektrodu z roztoku 0,11 mol l⁻¹ anilinu v 1 mol l⁻¹ H₂SO₄, pro (1) $E_{in} = -0,6$ V a (2) $E_{in} = -0,8$ V. Měřeno metodou CV od $E_{start} = 0$ V, anodickým skenem do $E_{fin} = +0,45$ V a zpět katodickým do daného E_{in} . Rychlost polarizace CV byla 20 mV s⁻¹.

3.2.2 Optimalizace náboje depozice

Z předchozích měření vyplývá, že tloušťka a kvalita PANI filmu výrazně ovlivňuje anodický signál oxidace n-propanolu. Při potenciostatické přípravě je určena prošlým nábojem při depozici. Proto byly otestovány Pt-PANI elektrody připravené při prošlém náboji při depozici PANI (Q_{dep}) 10 mC, 25 mC a 40 mC. Polyanilin byl deponován na Pt elektrodu při konstantním potenciálu +0,9 V z roztoku 0,11 mol l⁻¹ anilinu v prostředí 1 mol l⁻¹ H₂SO₄. Na takto vytvořené Pt-PANI elektrodě byl metodou CV měřen 0,5 mol l⁻¹ n-propanol v prostředí 1 mol l⁻¹ NaOH, kdy E_{in} nabýval hodnoty -0,8 V.

Medián proudové odezvy n-propanolu pro pět opakovaných příprav Pt-PANI za týchž podmínek měření I_{med} v závislosti na Q_{dep} je znázorněn na Obr. 14. Nejvyšší proudová odezva I_{med} pro oxidaci n-propanolu zároveň zatížená nejmenší chybou byla výsledkem depozice při 25 mC. Při celkovém náboji depozice 40 mC i 10 mC byla proudová odezva oxidace n-propanolu nižší. Tyto rozdíly byly dány kvalitou a tloušťkou PANI filmu, která byla posouzena pouze vizuálně. PANI film deponován při prošlém náboji 10 mC byl velmi tenký, což se projevilo prosvítáním stříbrné barvy Pt elektrody.

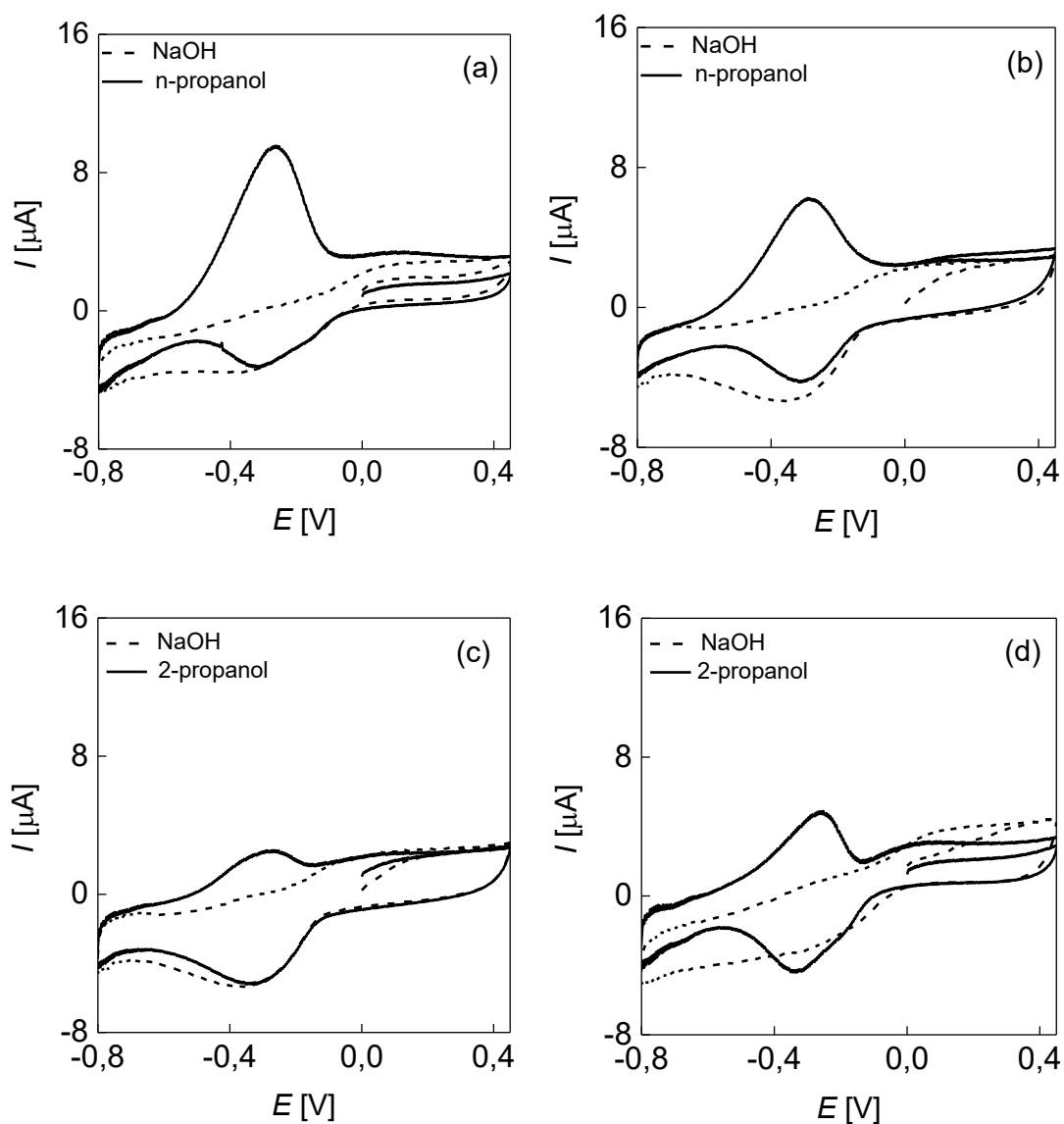
Při náboji depozice 25 mC film optimálně zakrýval celou kovovou část Pt elektrody a PANI film deponovaný při celkovém náboji depozice 40 mC byl velmi silný a překrýval i kus plastové části elektrody. Při depozici při vyšším celkovém náboji již pravděpodobně dochází k deformacím PANI řetězce způsobených příliš velkou molekulovou hmotností filmu, které snižují jeho vodivost [14].



Obr. 14: Závislost pro medián výšek píků 0,5 mol l⁻¹ n-propanolu v 1 mol l⁻¹ NaOH pro pět opakovaných příprav Pt-PANI za týchž podmínek I_{med} na náboji Q_{dep} prošlém při depozici PANI na platinovou elektrodu z roztoku 0,11 mol l⁻¹ anilinu v 1 mol l⁻¹ H₂SO₄. Měřeno metodou CV od $E_{start} = 0$ V, anodickým skenem do $E_{fin} = +0,45$ V a zpět katodickým skenem do $E_{in} = -0,8$ V rychlostí polarizace 20 mV s⁻¹. Nejistota vyjádřena směrodatnou odchylkou pro pět opakovaných příprav filmu.

3.2.3 Porovnání oxidace n-propanolu a 2-propanolu na Pt a Pt-PANI elektrodě

Optimální podmínky přípravy Pt-PANI elektrody byly dále použity pro oxidaci 2-propanolu. PANI byl deponován na Pt elektrodu potenciostatickou depozicí při +0,9 V do dosažení náboje 25 mC. Na takto připravené Pt-PANI elektrodě byl změřen 0,5 mol l⁻¹ 2-propanol v prostředí 1 mol l⁻¹ NaOH. Obr. 15 ukazuje zvýšení proudové odezvy 2-propanolu na Pt-PANI elektrodě oproti měření na vyleštěné Pt elektrodě. Voltamogramy zobrazují pík oxidace 2-propanolu na $E_{pa} = -0,250$ V a n-propanolu na $E_{pa} = -0,310$ V.



Obr. 15: Cyklické voltamogramy $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ n-propanolu v prostředí 1 mol l^{-1} NaOH na (a) Pt elektrodě, (b) Pt-PANI elektrodě a $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ 2-propanolu v prostředí 1 mol l^{-1} NaOH na (c) Pt elektrodě, (d) Pt-PANI elektrodě. Polyanilin byl na elektrodu deponován potenciostatickou depozicí z roztoku $0,11 \text{ mol l}^{-1}$ anilinu v 1 mol l^{-1} H_2SO_4 při $+0,9 \text{ V}$ a automatickým ukončení depozice při dosažení 25 mC . Cyklické voltamogramy měřeny od $E_{\text{start}} = 0 \text{ V}$, anodickým skenem do $E_{\text{fin}} = +0,45 \text{ V}$ a zpět katodickým skenem do $E_{\text{in}} = -0,8 \text{ V}$ rychlostí polarizace 20 mV s^{-1} .

Dále v Tab. 3 jsou shrnuta měření oxidace obou propanolů na Pt-PANI elektrodě připravené tímto způsobem vs. na vyleštěné Pt elektrodě pro počáteční potenciály měření cyklickou voltametrií $E_{in} = -0,6$ V a $-0,8$ V. Pro n-propanol jakožto primární alifatický alkohol byly na samotné platině získány o 30 % vyšší proudové odezvy než na Pt-PANI, zatímco 2-propanol má naopak o 57 % výraznější signál na Pt-PANI filmu oproti samotné platině. Výsledky ukazují pro oba propanoly výrazné zvýšení signálu při posunutí E_{in} do $-0,8$ V oproti $-0,6$ V a pokles RSD výšky signálu: Na Pt-PANI došlo u n-propanolu pro E_{in} do $-0,8$ V ke snížení RSD oproti měření do $E_{in} = -0,6$ V (pokles RSD z 30 % na 13 %), u 2-propanolu pokles z RSD = 19 % na 10 %. Na Pt elektrodě k výrazným změnám RSD nedošlo; pohybovalo se v rozmezí 7-16 %; nižší hodnoty však bylo dosaženo při $E_{in} = -0,6$ V.

Tab. 3: Porovnání oxidace $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ n-propanolu a 2-propanolu v prostředí 1 mol l^{-1} NaOH na Pt elektrodě a Pt-PANI elektrodě připravené potenciostatickou depozicí z roztoku $0,11 \text{ mol l}^{-1}$ anilinu v 1 mol l^{-1} H_2SO_4 při $E_{dep} = +0,9$ V a automatickém ukončení depozice při dosažení 25 mC, kde E_{in} je počáteční potenciál při měření cyklického voltamogramu n-propanolu/2-propanolu, I_{med} je medián výšek anodických píků propanolu pro pět opakovaných příprav Pt-PANI za týchž podmínek a RSD je relativní směrodatná odchylka. Cyklické voltamogramy měřeny od $E_{start} = 0$ V, anodickým skenem do $E_{fin} = +0,45$ V a zpět katodickým skenem do daného E_{in} rychlostí polarizace 20 mV s^{-1} .

Elektroda	Měřená látka	E_{in} [V]	I_{med} [nA]	RSD [%]
Pt	n-propanol	-0,6	6409	12
		-0,8	9020	16
	2-propanol	-0,6	1426	7
		-0,8	2556	11
Pt-PANI	n-propanol	-0,6	1650	30
		-0,8	6326	13
	2-propanol	-0,6	2821	19
		-0,8	4034	10

Výsledky jednoznačně ukazují, že potenciál E_{in} má zásadní vliv na výšku anodického píku oxidace n-propanolu a 2-propanolu. Pozitivní vliv deponovaného PANI na Pt elektrodu byl prokázán pouze pro oxidaci 2-propanolu. Příčinu tohoto jevu nelze jednoznačně určit, oxidace alkoholů na Pt elektrodě je složitý proces zahrnující adsorpci meziproductů na povrch elektrody, jeho blokace vodivým PANI filmem tedy může vést ke změnám v efektivitě přenosu elektronu, které se projeví změnou výšky anodického signálu. Finálním produktem oxidace n-propanolu by mohla být kyselina propionová, zatímco oxidací 2-propanolu by mohl vzniknout aceton. Meziproducty oxidační reakce obou alkoholů se tedy liší a efektivita procesu na Pt a Pt-PANI elektrodě je odlišná. V této práci byla optimalizace depozice PANI filmu provedena za účelem porovnání oxidace obou propanolů na Pt a Pt-PANI elektrodě. V dalším studiu bude PANI film použit jako matrice pro depozici částic Pt nebo Au pro studium možností oxidace alkoholů na takto modifikovaných filmech, kdy předpokládáme zvýšení signálu pro oxidaci obou alkoholů.

Závěr

Depozice polyanilinového filmu byla provedena na povrch platinové elektrody z roztoku $0,11 \text{ mol l}^{-1}$ anilinu v $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ pomocí potenciostatické depozice a depozice metodou CV za účelem vytvoření Pt-PANI elektrody pro oxidaci n-propanolu a 2-propanolu. Jako první byla testována vizuální kontrola oxidačního stavu PANI filmu, přičemž největší barevná změna nastala v kyselém prostředí mezi $+ 0,05 \text{ V}$ a $+ 0,2 \text{ V}$, v zásaditém prostředí byla barevná změna okem nepostřehnutelná.

Na depozici metodou CV byl zkoumán vliv konečného potenciálu depozice E_{fin} na proudovou odezvu PANI během depozice samotné. Proudová odezva depozice souvisí s tloušťkou vytvářeného PANI filmu, což bylo viditelné na povrchu elektrody. PANI film s nejvyšší proudovou odezvou, a tedy nejsilnější PANI film, vznikl při depozici za použití $E_{fin} + 1,1 \text{ V}$, což je zároveň potenciál vrcholu píku oxidace anilinu. Závislost proudové odezvy PANI na E_{fin} tak kopírovala křivku oxidace anilinu viditelnou na prvním skenu depozice. Depozice PANI metodou CV se však ukázala jako nespolehlivá, jelikož proudová odezva PANI při stejném počtu cyklů depozice se při depozicích s větším časovým rozestupem značně lišila.

Potenciostatická depozice byla nejprve prováděna za konstantního potenciálu po určitou dobu, ale závislost proudu na čase ukázala nestabilitu končené hodnoty proudu pro určený čas. Depozice byla tedy dále prováděna do dosažení určitého náboje depozice. Byly testovány tři různé potenciály depozice $+ 0,85 \text{ V}$, $+ 0,9 \text{ V}$ a $+ 0,95 \text{ V}$ při konstantním celkovém náboji depozice 25 mC a tři různé celkové náboje depozice 15 mC , 25 mC a 40 mC při konstantním potenciálu depozice $+ 0,9 \text{ V}$. Kvalita takto připravených Pt-PANI elektrod byla testována změřením $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ n-propanolu v $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$ metodou CV. Dále se ukázalo, že počáteční potenciál oxidace propanolů E_{in} (tj. potenciál obratu skenu v oblasti záporných potenciálů) má zásadní vliv na výšku jejich anodického píku.

Jako nejlepší metoda přípravy Pt-PANI elektrody se ukázala být potenciostatická depozice při $+ 0,9 \text{ V}$ automaticky ukončená při dosažení náboje 25 mC . Na takto připravené Pt-PANI elektrodě byla metodou CV změřena oxidace $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ 2-propanol a n-propanolu v prostředí $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$ a byl studován vliv počátečního potenciálu oxidace propanolů E_{in} .

Výsledky byly porovnány s měřeními na připravené Pt-PANI elektrodě oproti vyleštěné Pt elektrodě. Polyanilinový film se ukázal efektivnější jen při měření 2-propanolu, kde výška jeho anodického píku vzrostla oproti oxidaci na Pt elektrodě o 57 %. Pro n-propanol bylo lepších výsledků dosaženo na samotné Pt elektrodě, kdy byl na Pt-PANI oproti Pt elektrodě změřen o 30 % nižší anodický pík. Počáteční potenciál oxidace propanolů E_{in} měl vliv na RSD. Při $E_{in} = -0,8$ V na Pt-PANI došlo ke snížení RSD oproti $E_{in} = -0,6$ V u n-propanolu z 30 % na 13 % a u 2-propanolu 19 % na 10 %.

Výsledky práce ukazují, že příprava polyanilinového filmu na Pt elektrodě je závislá na mnoha faktorech a nejreprodukovatelněji lze film připravit při kontrole konstantního prošlého náboje při depozici. Studované alkoholy lze na takto připravených Pt-PANI elektrodách oxidovat, nedochází ale k výraznému nárůstu jejich anodických signálů oproti leštěné Pt elektrodě. Nicméně tyto filmy jsou pro oxidace dostatečně stabilní a budou dále testovány pro elektrodepozici kov/PANI nanokompozitů využitelných pro elektroanalýzu alifatických alkoholů nebo elektrosyntézu.

Seznam použité literatury

- [1] Rajeev, R.; Sharma, B.; Mathew, A.T.; George, L.; N, S.Y.; Varghese, A. Review—Electrocatalytic Oxidation of Alcohols Using Chemically Modified Electrodes: A Review. *Journal of the Electrochemical Society*, **2020**, *167*, 136508.
- [2] Chi, K.-W.; Hwang, H.Y.; Park, J.Y.; Lee, C.W. Effective Dehydrogenative Oxidation of Amines and Alcohols via Radical Mechanism by Nano-Porous Polyaniline Catalysis. *Synthetic Metals*, **2009**, *159*, 26–28.
- [3] Meng, S.S.; Lin, R.H; Luo, X.; Hao-Jun, L.V.; Zhao, J.L.; Chan, A.S.C. Aerobic oxidation of alcohols with air catalyzed by decacarbonyldimanganese. *Green Chemistry*. **2019**, *22*, 6187-6193.
- [4] Gootzen, J.F.E.; Wonders, A.H.; Visscher, W.; van Veen, J.A.R. Adsorption of C₃ Alcohols, 1-Butanol, and Ethene on Platinized Platinum As Studied with FTIRS and DEMS. *Langmuir*, **1997**, *13*, 1659–1667.
- [5] Sumodjo, P.T.A.; da Silva, E.J.; Rabockai, T. Electrosorption of Hydroxylated Compounds: A Comparative Study of Molecules with Three Carbon Atoms. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **1989**, *271*, 305–317.
- [6] Beltowska-Brzezinska, M.; Łuczak, T.; Holze, R. Electrocatalytic Oxidation of Mono- and Polyhydric Alcohols on Gold and Platinum. *Journal of Applied Electrochemistry*, **1997**, *27*, 999–1011.
- [7] Sokolova, E.I.; Christov, M.V. Electrochemical Behaviour of Oxygen-Containing Aliphatic Compounds Adsorbed on Platinum in Acid Medium: Part III. Secondary Alcohols. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **1984**, *175*, 195–205.
- [8] Heard, D.M.; Lennox, A.J.J. Electrode Materials in Modern Organic Electrochemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, **2020**, *59*, 18866–18884.
- [9] Kyomuhimbo, H.D.; Feleni, U. Electroconductive Green Metal-Polyaniline Nanocomposites: Synthesis and Application in Sensors. *Electroanalysis*, **2023**, *35*, e202100636.
- [10] Benziger, J.B.; Pascal, F.A.; Bernasek, S.L.; Soriaga, M.P.; Hubbard, A.T. Characterization of Platinum Electrodes by Infrared Spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **1986**, *198*, 65–80.
- [11] Liu, J.; Ye, J.; Xu, C.; Jiang, S.P.; Tong, Y. Electro-Oxidation of Methanol, 1-Propanol and 2-Propanol on Pt and Pd in Alkaline Medium. *Journal of Power Sources*, **2008**, *177*, 67–70.
- [12] Kwon, Y.; Lai, S.C.S.; Rodriguez, P.; Koper, M.T.M. Electrocatalytic Oxidation of Alcohols on Gold in Alkaline Media: Base or Gold Catalysis? *Journal of the American Chemical Society*, **2011**, *133*, 6914–6917.
- [13] Li, Z.; Shen, F.; Mishra, R.K.; Wang, Z.; Zhao, X.; Zhu, Z. Advances of Drugs Electroanalysis Based on Direct Electrochemical Redox on Electrodes: A Review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **2022**. [publikováno online] DOI: 10.1080/10408347.2022.2072679
- [14] Pina, C.D.; Falletta, E. *Polyaniline From Tradition to Innovation*. Hauppauge: Nova Science Publishers. **2015**.

- [15] Abdelnasir, S.; Mungroo, M.R.; Shahabuddin, S.; Siddiqui, R.; Khan, N.A.; Ahmad, I.; Anwar, A. Polyaniline (PANI)-Conjugated Tungsten Disulphide (WS₂) Nanoparticles as Potential Therapeutics against Brain-Eating Amoebae. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **2022**, *106*, 3279–3291.
- [16] Ranka, P.; Sethi, V.; Contractor, A.Q. Characterizing the Oxidation Level of Polyaniline (PANI) at the Interface of PANI/TiO₂ Nanoparticles under White Light Illumination. *Thin Solid Films*, **2016**, *615*, 44–55.
- [17] Beygisangchin, M.; Abdul Rashid, S.; Shafie, S.; Sadrolhosseini, A.R.; Lim, H.N. Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films—A Review. *Polymers*, **2021**, *13*, 2003.
- [18] Rajendra Prasad, K.; Munichandraiah, N. Electrooxidation of Methanol on Polyaniline without Dispersed Catalyst Particles. *Journal of Power Sources*, **2002**, *103*, 300–304.
- [19] Higuchi, M.; Ikeda, I.; Hirao, T. A Novel Synthetic Metal Catalytic System. *The Journal of Organic Chemistry*, **1997**, *62*, 1072–1078.
- [20] Shim, Y.-B.; Won, M.-S.; Park, S.-M. Electrochemistry of Conductive Polymers VIII: In Situ Spectroelectrochemical Studies of Polyaniline Growth Mechanisms. *Journal of the Electrochemical Society*, **1990**, *137*, 538–544.
- [21] Huang, J.; Kaner, R.B. Nanofiber Formation in the Chemical Polymerization of Aniline: A Mechanistic Study. *Angewandte Chemie*, **2004**, *116*, 5941–5945.
- [22] Mu, S.; Chen, C.; Wang, J. The Kinetic Behavior for the Electrochemical Polymerization of Aniline in Aqueous Solution. *Synthetic Metals*, **1997**, *88*, 249–254.
- [23] Lee, C.W.; Hwang, H.Y.; Jeong, H.M.; Yoon, U.C.; Chi, K.-W. Acylation and Oxidation of Primary Amines and Alcohols Catalyzed by Nanoporous Polyaniline Emeraldine Salt. *Synthetic Metals*, **2009**, *159*, 1820–1823.
- [24] Jonke, A.; Steeb, J.; Josowicz, M.; Janata, J. Atomic Clusters of Pd and AuPd in Polyaniline. *Catalysis Letters*, **2013**, *143*, 531–538.
- [25] Pandey, R.K.; Lakshminarayanan, V. Electro-Oxidation of Formic Acid, Methanol, and Ethanol on Electrodeposited Pd-Polyaniline Nanofiber Films in Acidic and Alkaline Medium. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, *113*, 21596–21603.