



# CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК 541.138.3:541.64:539.2

[http://dx.doi.org/10.15328/chemb\\_2014\\_23-12](http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_23-12)

Н.М. Иванова\*, Д.С. Избастенова, Я.А. Висурханова, И.В. Кириллос

Институт органического синтеза и углекислотной химии РК, Казахстан, г. Караганда

\*E-mail: nmiva@mail.ru

## Строение и электрокаталитическая активность композитов полианилина, допированного хлоридами никеля (II) и кобальта (II)

Методом *in situ* процесса окислительной полимеризации анилина синтезированы композиты полианилина с хлоридами Ni(II) и Co(II) без и с восстановлением катионов металлов боргидридом натрия и гидразингидратом. Строение полученных композитов исследовано методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Изучена электрокаталитическая активность полианилин-металлических композитов в электрогидрировании кротоновой кислоты, которая оказалась выше для Co-содержащих композитов. В фазовом составе композитов ПАни+MeCl<sub>2</sub> после гидрирования обнаружены кристаллические фазы гидроксидов никеля и кобальта, обуславливающие, по-видимому, их каталитическую активность.

**Ключевые слова:** полианилин-металлические композиты; электрокатализ; гидрирование; кротоновая кислота.

Н.М. Иванова, Д.С. Избастенова, Я.А. Висурханова, И.В. Кириллос

## Никель (II) және кобальт (II) хлоридтерімен допирленген полианилин композиттерінің құрылысы мен каталикалық белсенділігі

Құрамында никель (II) және кобальт (II) хлоридтері бар полианилин композиттері полианилиннің полимеризация кезінде *in situ* тәсілімен металл катиондарын натрий боргидридi, гидразин гидратпен тотоксыздандару және тотытқсыздандырусыз арқылы синтезделді. Алынған композиттердің құрылысы ИК-спектроскопия, рентгенофазды анализ және электрон микроскопия тәсілдерімен анықталды. Полианилин металды композиттердің электрокаталикалық белсенділігі кротоны қышқылын электрогидрлеу кезінде зерттелді, құрамына кобальт кіретін композиттердің белсенділігі жоғары болды. ПАни+MeCl<sub>2</sub> композиттердің гидрлеуден кейін фазалық құрамында никель және кобальт гидроксидтерінің кристалды фазалары айқындалды, олар, біздіңше, каталикалық белсенділігін шарттайды.

**Түйін сөздер:** полианилин-металды композиттер; электрокатализ; гидрлеу; кротоны қышқылы.

N.M. Ivanova, D.S. Izbastanova, Ya.A. Visurkhanova, I.V. Kirilyus

## Structure and electrocatalytic activity of composites of polyaniline doped with nickel (II) and cobalt (II) chlorides

Polyaniline composites containing Ni(II) and Co(II) chlorides were synthesized by a method *in situ* during oxidative polymerization process of aniline with and without metal cations reduction using sodium borohydride and hydrazine hydrate. The structure of the composites was studied by the methods of IR spectroscopy, X-ray diffraction and electronic microscopy. The electrocatalytic activity of the polyaniline-metal composites was investigated in a hydrogenation of crotonic acid, and it was higher for Co-containing composites. In the phase constitution of PAni+MeCl<sub>2</sub> composites after hydrogenation the crystal phases were detected of nickel and cobalt hydroxides which define apparently their catalytic activity.

**Key words:** polyaniline-metal composites; electrocatalysis; hydrogenation; crotonic acid.

## Введение

Возросший интерес к нанокompозитным полимер-металлическим материалам связан с их перспективным применением в различных отраслях промышленности [1, 2]. В частности, одним из важнейших направлений применения таких материалов являются катализ и электрокатализ [3, 4]. При этом в электрокатализе для модификации поверхности электрода более часто используют металлокомпозиты на основе электропроводящих полимеров, среди которых особо пристальное внимание привлекает полианилин (ПАни) благодаря сравнительной доступности и лёгкому синтезу, а также целому комплексу полезных в практическом отношении свойств [5, 6]. Допирование ПАни различными органическими и неорганическими допантами позволяет получать новые композитные материалы с улучшенными электропроводными и электромагнитными свойствами.

Согласно литературным данным, введение ионов переходных металлов в полианилиновую матрицу может быть осуществлено различными методами, основным из которых является химический метод «*in situ*», когда соль металла вводят непосредственно в процессе окислительной полимеризации анилина [7-9]. Характеристики таких композитов сильно зависят от условий их синтеза и количества введённых ионов металлов. Для получения композитов ПАни с наночастицами металлов проводят дальнейшее восстановление катионов металлов в матрице полимера. В другую группу можно объединить электрохимические способы получения ПАни-металлических композитов, которые отличаются более строгой возможностью контроля за концентрацией вводимых в полимерную матрицу ионов или осаждением в неё металлов [10]. Кроме того, в работе [11] плёнки ПАни с солями переходных металлов были получены путём смешивания и выдерживания в течение определённого времени двух растворов – ПАни (в виде основания) в N-метилпирролидоне и соли металла в этом же растворителе – с последующим приготовлением плёнок. В работе [12] описан также способ получения композита ПАни с наночастицами кобальта в виде нанотрубок диаметром 25-30 нм и длиной 1 мкм, проявляющего суперпарамагнитные свойства. Нами были предприняты также попытки получения метал-

локомпозитов ПАни так называемым «пропиточным» способом при диспергировании синтезированного полимера (гидрохлорида ПАни) в диметилформамиде с добавлением водного раствора соли металла [13].

В данной работе изучена каталитическая активность синтезированных нами композитов полианилин+соль металла в процессе электрогидрирования кротоновой кислоты. Основным продуктом гидрирования кротоновой кислоты является масляная кислота ( $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ ), которая находит широкое применение в пищевой, фармацевтической, парфюмерной промышленности, а также используется в органическом синтезе для получения смол, красителей, пластификаторов, эмульгаторов и др. В литературе описаны каталитические способы гидрирования кротоновой кислоты на никеле Ренея, платине и родий-фосфиновом катализаторе [14-16].

## Эксперимент

Полианилин был синтезирован по стандартной методике полимеризации анилина окислением его с помощью персульфата аммония в солянокислой среде [5]. Никель- и кобальтсодержащие композиты ПАни были получены методом *in situ* полимеризации анилина по трём вариантам синтеза:

- введение соли металла в процесс полимеризации анилина.
- восстановление соли металла при полимеризации анилина.
- первоначальное восстановление металла из его соли и введение микро- и наночастиц металла в процесс полимеризации анилина.

Контроль содержания металла в ПАни-композитах был осуществлён методом комплексонометрического титрования фильтратов с применением в качестве комплексообразователя трилона Б и индикатора мурексида (аммонийная соль пурпуровой кислоты). Методики определения катионов металла в растворах подробно описаны в книгах по аналитической химии, например в [17]. Для восстановления катионов металлов и получения их микро- и наноразмерных частиц был применён метод химического восстановления (боргидридом натрия и гидразингидратом), который является наиболее распространённым методом получения полимерсвязанных наночастиц металлов.

Эксперименты по электрокаталитическому гидрированию кротоновой кислоты прово-

дили в диафрагменной электрокаталитической ячейке, разделенной на анодную и катодную части (каждая объемом 60 мл) мембранной диафрагмой (подробное описание ячейки имеется в работе [18]). В качестве анода использовали платиновую сетку, катода – медную пластину с видимой поверхностью  $5 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>, плотно прилегающую ко дну электролизера и служащую подложкой для наносимого полимер-металлического композита в качестве катализатора. Сила тока составляла 1,5 А, температура реакционной среды, равная 30°С, поддерживалась с помощью термостата. В качестве анолита использовали 60 мл 20%-ного NaOH, католита – 60 мл 2%-ного раствора NaOH с добавлением этанола (в соотношении 5:1) для улучшения растворимости гидрируемого вещества. Гидрирование проводили до прекращения поглощения водорода.

Строение синтезированных композитов было изучено методами ИК-спектроскопии (на инфракрасном Фурье-спектрометре ФСМ-201), рентгенофазового анализа (РФА, рентгеновский дифрактометр ДРОН-2), сканирующей электронной микроскопии (зондовый электронный микроскоп фирмы JEOL).

#### Результаты и обсуждения

На ИК-спектрах ПАни-композитов с соотношением анилин/хлорид никеля (1:1), (1:1,5) и (1:2) хорошо видно, что интенсивность полос наиболее низкая для композита с большим содержанием никеля (рисунок 1, кривая 3). На ИК-спектрах этих композитов присутствуют все характерные для гидрохлорида ПАни полосы [19]: 1480 и 1565 см<sup>-1</sup> соответствуют колебаниям N–B–N бензольного кольца и N=Q=N хиноидно-

го кольца; пик при 1304 см<sup>-1</sup> соответствует колебаниям C–N-связи; один глубокий пик в области 1144 – 1100 см<sup>-1</sup> объединяет две полосы колебаний C–H-связи и фрагмента B–NH<sup>+</sup>–Q, где B и Q – бензольное и хиноидное кольца. В случае композита ПАни+NiCl<sub>2</sub> в соотношении 1:1,5 этим колебаниям соответствуют два неглубоких пика в данной области спектра. В области 802–818 см<sup>-1</sup> расположена полоса колебаний фрагмента B–NH–B. По сравнению со спектром ПАни можно отметить небольшой сдвиг полосы, соответствующей колебаниям N–B–N бензольного кольца, увеличивающийся с возрастанием содержания хлорида никеля в композите: ПАни – 1484, ПАни+NiCl<sub>2</sub> (1:1) – 1480, ПАни+NiCl<sub>2</sub> (1:1,5) – 1478 и ПАни+NiCl<sub>2</sub> (1:2) – 1476 см<sup>-1</sup>. Более выраженной является полоса колебания N–H связи в области 1400 см<sup>-1</sup> на ИК-спектре композита с большим содержанием NiCl<sub>2</sub>. Всё это свидетельствует о взаимодействии катионов никеля с атомами азота в цепи ПАни.

В сравнении с гидрохлоридом ПАни (рисунок 2) расположение полос в ИК-спектре композита ПАни+CoCl<sub>2</sub>(1:1) почти не изменяется, за исключением небольшого сдвига (~8 см<sup>-1</sup>) полосы поглощения для колебаний бензольного кольца N–B–N в области 1480 см<sup>-1</sup> и для колебаний хиноидного кольца N=Q=N, что также свидетельствует о взаимодействии катионов кобальта с атомами азота полианилина. ИК-спектр композита ПАни+CoCl<sub>2</sub>(1:1), восстановленный боргидридом натрия (рисунок 2, кривая 3), также имеет все полосы колебаний, характерные для ПАни, но более сильно выраженные и с небольшими сдвигами.

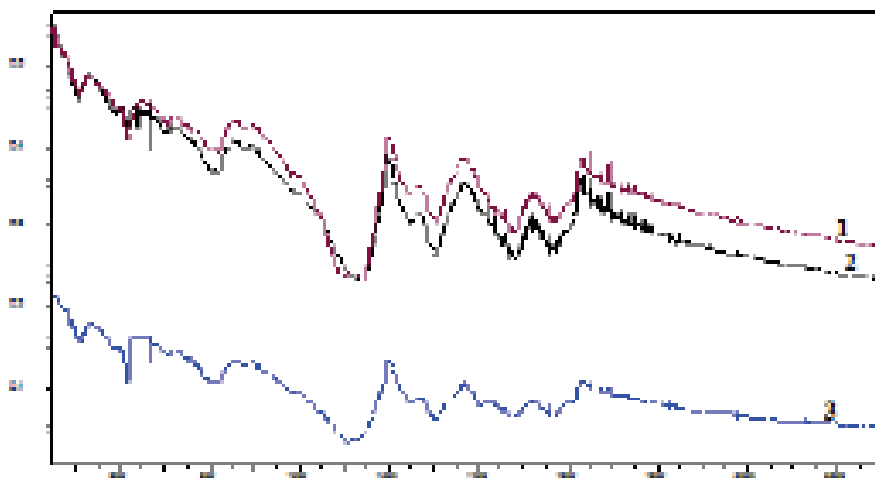
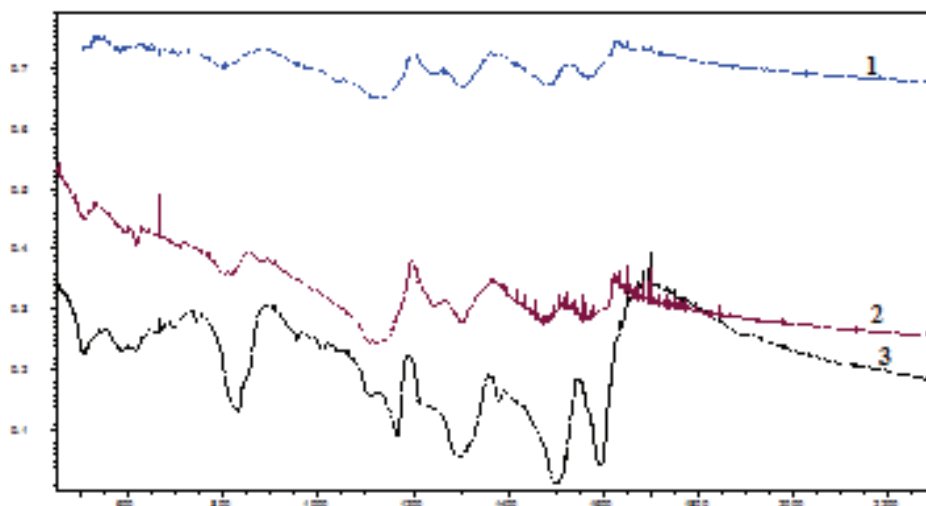


Рисунок 1 – ИК-спектры композитов ПАни+NiCl<sub>2</sub>: 1 – (1:1,5), 2 – (1:1) и 3 – (1:2)



**Рисунок 2** – ИК-спектры ПАни·НСl (1) и его Со-содержащих композитов: ПАни+СоСl<sub>2</sub>(1:1) (2) и ПАни+СоСl<sub>2</sub>(1:1), восстановленный боргидридом натрия (3)

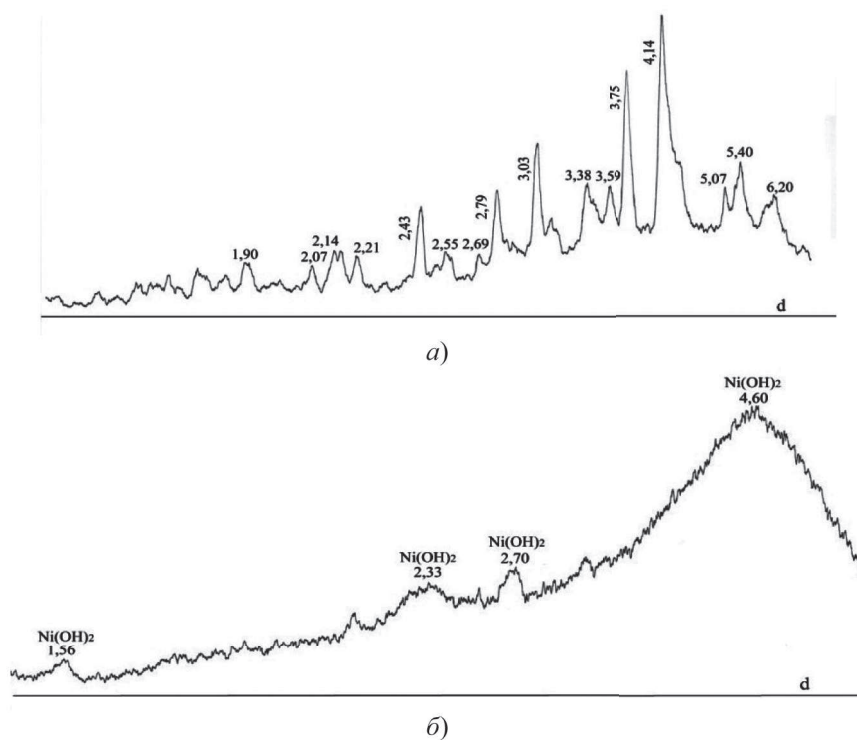
Согласно выполненным РФ-анализам, композиты ПАни+NiCl<sub>2</sub> и ПАни+СоСl<sub>2</sub> до гидрирования (рисунки 3,а и 4,а) содержат в своём составе несколько кристаллических фаз, соответствующих, по-видимому, формирующимся комплексам хлоридов этих металлов с амино- и иминогруппами полианилина. После прохождения процесса гидрирования в композите, помимо полимерной аморфной фазы, идентифицируются кристаллические фазы гидроксидов никеля и кобальта (рисунки 3,б и 4,б), образование которых происходит при взаимодействии хлоридов металлов с гидроксидом натрия, 2%-ый раствор которого (в начальный период гидрирования органического вещества) имеется в ячейке в качестве электролита. В ходе дальнейшего прохождения процесса щелочность католита повышается. В отличие от композитов ПАни, допированных хлоридом меди (II) [20], кристаллические фазы металлического никеля и кобальта в композите после гидрирования отсутствуют. Это указывает на то, что электрохимическое восстановление катионов этих металлов из их хлоридов, присутствующих в полимерной матрице полианилина, не происходит.

Кристаллические фазы гидроксидов никеля и кобальта идентифицируются также в составе композитов ПАни с хлоридами этих металлов, восстановленных боргидридом натрия и гидразингидратом, после использования их в процессе электрокаталитического гидрирования кротонной кислоты.

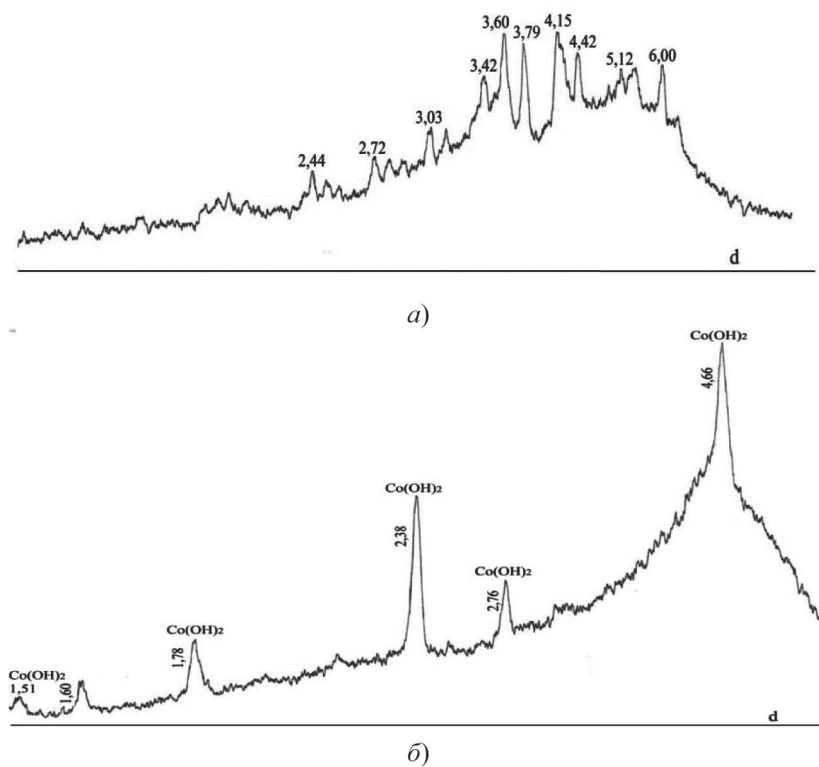
Рентгеновская дифрактограмма композита ПАни+Ni(0), синтезированного введением микро- и наночастиц никеля, предварительно полученных полиольным методом, в процесс окислительной полимеризации анилина, демонстрирует фазовый состав высокой степени кристалличности, что не характерно для полимерных соединений и даже полимер-металлических (рисунки 5,а). В композите ПАни+Ni(0), как отмечено на рисунке, присутствует металлический никель в двух кристаллических фазах – Ni[111] и Ni[200]. Все остальные фазы соответствуют, по-видимому, никель-полианилиновым комплексам. Здесь же имеются пики с таким же межплоскостным расстоянием  $d$ , как и для ПАни·НСl, но с более высокой интенсивностью (например,  $d=4,7 \text{ \AA}$ ).

Композит ПАни+Со(0) (рисунки 5,б) не имеет такой высокой степени кристалличности, как ПАни+Ni(0), но в его фазовом составе обнаруживаются кристаллические фазы гидроксида кобальта (при  $d=2,38; 4,7; 1,78$ ), а также возможное присутствие  $\beta$ -формы Со. Гидроксид кобальта, по-видимому, образуется при взаимодействии хлорида кобальта с NaOH, так как восстановление катионов кобальта гидразингидратом проводится в щелочной среде. Следует отметить, что оба эти композита – ПАни+Ni(0) и ПАни+Со(0) – проявляют ферромагнитные свойства.

На микроснимках поверхности композитов ПАни+Ni(0) и ПАни+Со(0) (рисунки 6) хорошо



**Рисунок 3** – Рентгеновские дифрактограммы композита ПАни+NiCl<sub>2</sub>(1:2) до (а) и после (б) процесса гидрирования



**Рисунок 4** – Рентгеновские дифрактограммы композита ПАни+CoCl<sub>2</sub>(1:2) до (а) и после (б) гидрирования

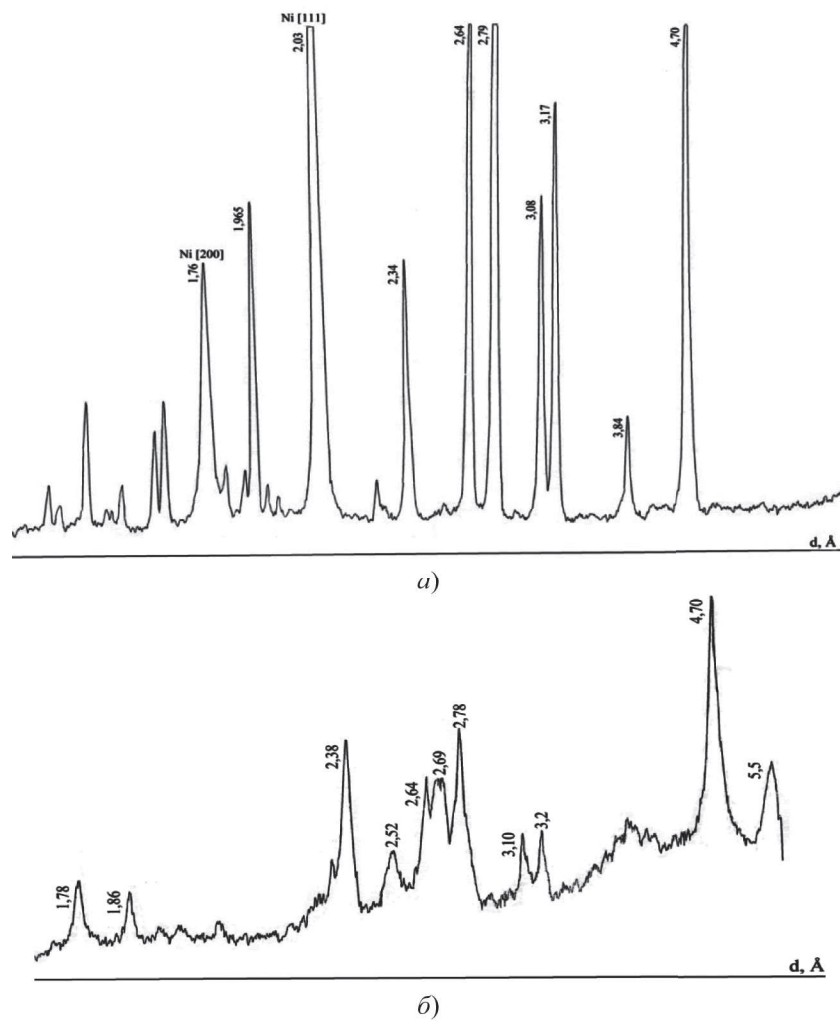


Рисунок 5 – Рентгеновские дифрактограммы композитов ПАни+Ni(0) (а) и ПАни+Co(0) (б)

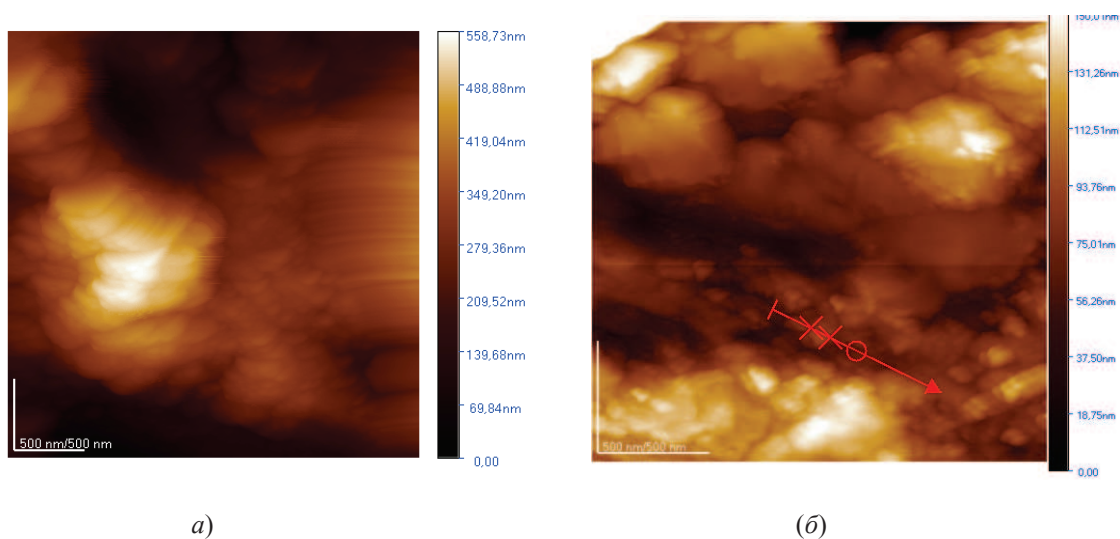


Рисунок 6 – Микрофотографии поверхности композитов ПАни+Ni(0) (а) и ПАни + Co(0) (б)

прослеживаются их различия – упорядоченное, плотное строение и более крупные размеры глобул первого композита и более рыхлая структура с меньшими размерами частиц второго композита. Кроме того, на этих снимках хорошо видно, что ПАни-композиты имеют сложное строение и состоят из глобул разного размера. При этом крупные (светлые) глобулы построены из более мелких сферической формы частиц ПАни. Согласно литературным данным [21], их диаметр составляет приблизительно-но 50 нм.

В таблице 1 представлены результаты электрокаталитического гидрирования кротоновой

кислоты на композитах ПАни+NiCl<sub>2</sub> с разным соотношением мономера анилина и хлорида металла без и с химическим восстановлением катионов никеля. В таблице обозначены: W – средняя скорость гидрирования за период превращения гидрируемой кислоты  $\alpha = 0,25$  (или 25%), коэффициент использования водорода –  $\eta$  за такой же период процесса и степень превращения исходного вещества ( $\alpha$ ), определяемая отношением объёма поглощенного водорода к теоретическому, необходимому на полное восстановление взятого количества кротоновой кислоты ( $C_{\text{кк}} = 0,149$  моль/л).

**Таблица 1** – Электрокаталитическое гидрирование кротоновой кислоты на композитах ПАни +NiCl<sub>2</sub> ( $m_{\text{кат}} = 1$  г,  $C_{\text{кк}} = 0,149$  моль/л ( $V = 200$  мл H<sub>2</sub>))

Катализатор	Содержание металла в 1 г композита	W, мл H <sub>2</sub> · мин <sup>-1</sup> ( $\alpha = 0,25$ )	$\eta$ , % ( $\alpha = 0,25$ )	$\alpha$ , %
Сu катод (подложка)	-	0,3	6,3	15,5
Скелетный Ni (0,5 г)	-	3,6	55,7	100
ПАни·HCl	-	1,2	17,9	62,5
ПАни+NiCl <sub>2</sub> (1:0,5)	0,048	1,0	17,2	50,6
ПАни+NiCl <sub>2</sub> (1:1)	0,059	0,9	17,5	81,4
ПАни+NiCl <sub>2</sub> (1:1,5)	0,086	1,7	28,4	85,8
ПАни+NiCl <sub>2</sub> (1:2)	0,151	1,5	24,6	77,0
ПАни+NiCl <sub>2</sub> (1:1), восст. NaBH <sub>4</sub>	0,152	1,3	19,4	57,2
ПАни+ NiCl <sub>2</sub> (1:1,5), восст. NaBH <sub>4</sub>	0,228	1,1	5,6	48,4
ПАни+NiCl <sub>2</sub> (1:2), восст. NaBH <sub>4</sub>	0,151	0,8	6,1	33,7
ПАни+ NiCl <sub>2</sub> (1:1), восст. N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	0,140	0,9	5,3	44,0
ПАни+ NiCl <sub>2</sub> (1:2), восст. N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	0,218	1,0	18,5	46,7
ПАни+Ni(0)	0,296	1,6	24,4	99,0

Как следует из табличных данных, электрохимическое восстановление кротоновой кислоты на Сu катоде проходит с малой степенью её превращения:  $\alpha = 15,5\%$ . Применение гидрохлорида полианилина приводит к увеличению  $\alpha$  до 62,5%. Однако с более высокой скоростью и со 100%-ой конверсией кротоновой кислоты процесс идет на скелетном Ni катализаторе.

Согласно данным таблицы 1, в 1 г композитов ПАни с NiCl<sub>2</sub> (без восстановления) содержание никеля оказалось невысоким, за исключением композита с исходным соотношением анилин/NiCl<sub>2</sub>, равным 1:2. Следует отметить, что эта характеристика композитов определяется как катионами никеля, взаимодействующими с функциональными группами ПАни, так и массой образующегося полимерного композита.

Однако высокое содержание металла в композите ПАни+NiCl<sub>2</sub>(1:2) не привело к его более высокой каталитической активности по сравнению с другими сольсодержащими композитами. Наблюдаемый каталитический эффект композитов этой группы, как следует из РФ-анализов (рисунк 3,б), обусловлен, по-видимому, формированием кристаллических фаз гидроксида никеля Ni(OH)<sub>2</sub>.

Применение химических восстановителей, под действием которых катионы Ni<sup>2+</sup> переходят в нульвалентное состояние и образуются частицы металла, также взаимодействующие с полианилиновой матрицей, каталитическую активность полученных композитов ПАни практически не повысило. И это относится к композитам, синтезированным с использованием обоих восстано-

вителей. Довольно высокое содержание никеля в 1 г этих композитов также не оказывает существенного влияния на их каталитические свойства. Можно предположить, что находящиеся в этих композитах микро- и наночастицы никеля формируются по типу «ядро в оболочке», и это снижает доступность металлической поверхности для адсорбции гидрируемого вещества.

Лучшие результаты по гидрированию кротоновой кислоты были получены при проведении процесса на композите ПАни+Ni(0), синтезированном по разработанной методике – с предварительным восстановлением катионов никеля из этанольного раствора его соли с помощью гидразингидрата и введением полученных частиц ни-

келя в процесс полимеризации анилина. Так как масса синтезированного композита ПАни+Ni(0) оказалась сравнительно небольшой (6,04 г), в 1 г этого композита содержание никеля довольно высокое. Возможно, поэтому конверсия кротоновой кислоты достигла максимального значения, повысилась и скорость её гидрирования, которая оказалась существенно выше, чем в электрохимическом процессе её восстановления (на **Сu катод**е), но заметно ниже, чем на скелетном никеле, взятом в количестве 0,5 г.

Результаты электрокаталитического гидрирования кротоновой кислоты с применением для активации катода полианилин-кобальтовых композитов приведены в таблице 2.

**Таблица 2** – Электрокаталитическое гидрирование кротоновой кислоты на композитах ПАни +CoCl<sub>2</sub> ( $m_{\text{кат}} = 1\text{ г}$ ,  $C_{\text{КК}} = 0,149\text{ моль/л}$  ( $V = 200\text{ мл H}_2$ ))

№	Катализатор	Содержание металла в 1 г композита	$W, \text{мл H}_2 \cdot \text{мин}^{-1}$ ( $\alpha = 0,25$ )	$\eta, \%$ ( $\alpha = 0,25$ )	$\alpha, \%$
1	Сu катод (подложка)	-	0,3	6,3	15,5
2	Скелетный Со (0,5 г)	-	2,6	47,6	85,8
3	ПАни·НСl	-	1,2	17,9	62,5
4	ПАни+СоCl <sub>2</sub> (1:1)	0,068	1,5	22,5	94,5
5	ПАни+СоCl <sub>2</sub> (1:1,5)	0,079	2,3	28,4	95,7
6	ПАни+СоCl <sub>2</sub> (1:2)	0,147	2,8	50,0	100,0
8	ПАни+СоCl <sub>2</sub> (1:1), восст. NaBH <sub>4</sub>	0,043	2,2	35,7	94,6
9	ПАни+СоCl <sub>2</sub> (1:1,5), восст. NaBH <sub>4</sub>	0,081	1,8	29,2	95,7
10	ПАни+СоCl <sub>2</sub> (1:2), восст. NaBH <sub>4</sub>	0,334	1,5	26,2	89,0
11	ПАни+СоCl <sub>2</sub> (1:1), восст. N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	0,240	1,8	30,2	94,6
12	ПАни+СоCl <sub>2</sub> (1:1,5), восст. N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	0,233	2,2	32,3	90,3
13	ПАни+СоCl <sub>2</sub> (1:2), восст. N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	0,216	3,0	46,0	100,0
14	ПАни+Со (0)	0,234	2,5	49,0	87,7

По сравнению с Ni Ренея электрокаталитическое гидрирование кротоновой кислоты на скелетном кобальтовом катализаторе проходит с меньшей скоростью и неполной её конверсией (таблица 1 и 2). Приведённые в таблице 2 результаты гидрирования кротоновой кислоты с использованием композитов ПАни, допированного хлоридом кобальта (без восстановления) в трёх исходных соотношениях анилин/СоCl<sub>2</sub>, показывают чёткую их зависимость от содержания металла в композите: чем оно больше, тем выше скорость гидрирования и степень превращения кротоновой кислоты. При этом в случае композита ПАни+СоCl<sub>2</sub>(1:2) эти характеристики исследуемого процесса получились лучше,

чем при гидрировании кротоновой кислоты на скелетном Со массой 0,5 г. Однако для композитов ПАни, синтезированных с применением химических восстановителей, наблюдается обратная зависимость: с увеличением содержания кобальта в композитах, их каталитическая активность снижается. По-видимому, как и в случае с Ni-содержащими ПАни-композитами, при химическом восстановлении микро- и наночастицы кобальта формируются по типу «ядро в оболочке», в которых металлическое ядро покрыто оболочкой из полимера и/или побочными продуктами восстановления, что снижает их каталитическую активность. Это отчасти можно сказать и о композите ПАни+Со(0) с сравни-



тельно большим содержанием металла (таблица 2), хотя скорость гидрирования и конверсия кротоновой кислоты оказались практически равными их значениям на скелетном кобальте.

### Заключение

В целом можно отметить, что в противоположность скелетным формам Ni и Co катализаторов (таблицы 1,2) каталитическая активность

Со-содержащих ПАни-композитов в процессе электрогидрирования кротоновой кислоты оказалась выше, чем композитов ПАни с NiCl<sub>2</sub>. По сравнению с электрохимическим восстановлением кротоновой кислоты на Cu катоде промотирующий эффект показали практически все синтезированные композиты ПАни, допированные хлоридами никеля (II) и кобальта (II).

### Литература

- 1 Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
- 2 Металлополимерные нанокомпозиты (получение, свойства, применение) / под ред. Ляхова Н.З. – Новосибирск: СО РАН, 2005. – 259 с.
- 3 Бухтияров В.И., Слинко М.Г. Металлические наносистемы в катализе // Успехи химии. – 2001. – Т.70, №2. – С. 167-181.
- 4 Подловченко Б.И., Андреев В.Н. Электрокатализ на модифицированных полимерами электродах // Успехи химии. – 2002. – Т.71, №10. – С.950-966.
- 5 Stejskal J., Gilbert R.G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer // Pure and Applied Chemistry. – 2002. – Vol.74, Is.5. – P. 857-867.
- 6 Шишов М.А., Мошников В.А., Сапурина И.Ю. Наноструктуры олиго- и полианилина и их свойства // Физика и химия стекла. – 2010. – Т.37, №1. – С. 147-154.
- 7 Yang Ch., Chen Ch. Synthesis, characterization and properties of polyanilines containing transition metal ions // Synthetic Metals. – 2005. – Vol.153. – P. 133-136.
- 8 Uygun A., Aslan A. Comparative study of conducting polyaniline/copper and polyaniline/nickel composites in the presence of surfactants // Polymer International. – 2010. – Vol. 59. – P. 1162-1167.
- 9 Gupta K., Chakraborty G., Jana P.C., Meikap A.K. Direct current conductivity of polyaniline-cobalt chloride nanocomposite prepared by wet chemical route // Journal of Physical Sciences. – 2009. – Vol.13. – P. 251-260.
- 10 Zhou S., Wu T., Kan J. Effect of Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, or Zn<sup>2+</sup> on properties of poly-aniline nanoparticles // Journal of Applied Polymer Science. – 2007. – Vol. 106. – P. 652-658.
- 11 Dimitriev O.P. Doping of polyaniline by transition metal salts: effect of metal cation on the film morphology // Synthetic Metals. – 2004. – Vol. 142. – P. 299-303.
- 12 Gupta K., Das P.T., Nath T.K., Meikap A.K., Jana P.C. A facile route for synthesis of nanotubular composite of polyaniline with cobalt and its superparamagnetism below blocking temperature // Polymer Composites. – 2014. (In Press)
- 13 Иванова Н.М., Тусулбекова Г.К., Висурханова Я.А., Избастенова Д.С. Применение полианилина и его металлокомпозитов в электрокаталитическом гидрировании органических соединений // Вестник Тамбовского университета. Серия естественных и технических наук. – 2013. – Т.18, №5. – С. 2144-2148.
- 14 Morrizz F.L., Lieber E., Bernstein R.B. Kinetics of Raney Nickel catalyzed Hydrogenation of crotonic acid // Journal of American Chemical Society. – 1953. – Vol.75, Is.13. – P. 3116-3121.
- 15 Maxted E.B., Elkins J.S. The role of supports in catalytic hydrogenation. Part III. The energetic of hydrogenation of crotonic acid with platinum catalysts and the titration of their absorbed hydrogen // The Journal of Chemical Society. – 1963. – P. 3630-3635.
- 16 Asymetrische Katalysen. XXX. Enantioselektive hydrierung von crotonsaure derivaten mit rhodium-phosphin-katalysatoren // Journal of Organometallic Chemistry. – 1986. – Vol.308, Is.1. – P. 55-62.
- 17 Коренман И.М. Методы количественного химического анализа. – М.: Химия, 1989. – 128 с.
- 18 Кириллос И.В. Электрокаталитическое гидрирование. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1981. – 135 с.
- 19 Загорный М.Н., Жигочкий А.Г., Лашкарёв Г.В., Лазоренко В.И., Рагуля А.В. Синтез текстурированного полианилина в присутствии органических и неорганических допантов различного химического состава // Наноструктурное материаловедение. – 2008. - №1. – С. 14-19.
- 20 Соболева Е.А., Иванова Н.М., Висурханова Я.А. Электрокаталитическая активность композитов полианилина, допированного хлоридами металлов // Сборник научных трудов III международной научно-технической конференции молодых учёных, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике». – Томск: Томский политехнический университет, 2014. – С. 327-331.
- 21 Спивак Ю.М., Мошников В.А., Сапурина И.Ю., Казанцева Н.Е. Атомно-силовая микроскопия наноструктур полианилина // Биотехносфера. – 2012. – №1(19). – С. 7-12.

### References

- 1 Pomogailo AD, Rosenberg AS, Uflyand IE (2000) Metal Nanoparticles in Polymers [Nanochastitsyi Metallov v Polimerah]. Himiya, Moscow, Russia. (In Russian) ISBN: 572451107X

- 2 Lyakhov NZ (2005) Metal-polymer nanocomposites (formation, properties, application) [Metallopolimernyye nanokompozityi (polucheniye, svoystva, primeneniye)]. Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia. (In Russian) ISBN: 5769206691
- 3 Bukhtiyarov VI, Slin'ko MG (2001) Russ Chem Rev 70:147-159.
- 4 Podlovchenko BI, Andreev VN (2002) Russ Chem Rev 71:837-851.
- 5 Stejskal J, Gilbert RG (2002) Pure Appl Chem 74:857-867.
- 6 Shishov MA, Moshnikov VA, Sapurina IY (2011) Glass Phys Chem+ 37:106-110.
- 7 Yang Ch, Chen Ch (2005) Synthetic Met 153:133-136.
- 8 Uygun A, Aslan A (2010) Polym Int 59:1162-1167.
- 9 Gupta K, Chakraborty G, Jana PC, Meikap AK (2009) Journal of Physical Sciences 13:251-260.
- 10 Zhou S, Tao W, Kan J (2007) J Appl Polym Sci 106: 652-658.
- 11 Dimitriev OP (2004) Synthetic Met 142:299-303.
- 12 Gupta K, Das PT, Nath TK, Meikap AK, Jana PC (2014) Polym Composite (In Press).
- 13 Ivanova NM, Tusupbekova GK, Visurkhanova JA, Izbastanova DS (2013) Tambov University Reports. Natural and Technical Sciences [Vestnik Tambovskogo Universiteta. Seriya Estestvennyih i Tehnicheskikh Nauk] 18:2144-2148. (In Russian)
- 14 Morritz FL, Lieber E, Bernstein RB (1953) J Am Chem Soc 75:3116-3121.
- 15 Maxted EB, Elkins JS (1963) J Chem Soc :3630-3635.
- 16 (1986) J Organomet Chem 308:55-62.
- 17 Korenman IM (1989) Methods of quantitative chemical analysis [Metodyi kolichestvennogo himicheskogo analiza]. Himiya, Moscow, Russia. (In Russian) ISBN: 5724502690.
- 18 Kirilyus IV (1981) Electrocatalytic hydrogenation [Elektrokataliticheskoe gidrirovaniye]. Nauka KazSSR, Alma-Ata, Kazakhstan.
- 19 Zagorny MN, Zhigotsky AG, Lashkaryov GV, Lazorenko VI, Ragulya AV (2008) Material Science of Nanostructures [Nanostrukturnoe materialovedeniye] 1:14-19. (In Russian)
- 20 Soboleva EA, Ivanova NM, Visurkhanova YA (2014) Electrocatalytic activity of composites of polyaniline doped with metal chlorides [Elektrokataliticheskaya aktivnost kompozitov polianilina, dopirovannogo hloridami metallov]. Proceedings of III International Scientific and Technical Conference of young scientists and students "High technology in modern science and technics" [Sbornik nauchnykh trudov III mezhdunarodnoy nauchno-tehnicheskoy konferentsii molodyih uchYonyih, aspirantov i studentov «Vyisokie tehnologii v sovremennoy nauke i tehnike»], Tomsk, Russia. P.327-331.
- 21 Spivak JM, Moshnikov VA, Sapurina IY, Kazantsev NE (2012) Biotechnosphere [Biotehnosfera] 1:7-12. (In Russian)