

УДК 544.653.3+544.722.3

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2025.78.244>

Вікторія ЛОВЧИЦЬКА, Ярослав КОВАЛИШИН, Олександр РЕШЕТНЯК

ВПЛИВ МОДИФІКАЦІЇ ГРАФІТОВОЇ ПОВЕРХНІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМ ВІДНОВЛЕННЯМ БЕНЗЕНДІАЗОНІО НА ЇЇ ЗМОЧУВАНІСТЬ

Львівський національний університет імені Івана Франка,
бул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: yaroslav.kovalyshyn@lnu.edu.ua

Методом циклічної вольтамперометрії досліджено процес відновлення бензендіазоній тетрафторборату на графітовому електроді з ацетонітрильного розчину. Виконано електрохімічну модифікацію поверхні графіту МПГ-7 у потенціостатичному режимі за сталої значення потенціалу $-0,2$ В в ацетонітрильному розчині, що містив $0,1$ М бензендіазоній тетрафторборат (БДТФБ) та $0,1$ М літій перхлорат. Досліджено залежність краївого кута змочування поверхні розчинами аніліну в соляній кислоті від концентрації аніліну та кислоти. Розраховано роботи когезії та адгезії.

Ключові слова: бензендіазоній тетрафторборат, графіт, анілін, кут змочування.

Вступ

Графіт – це високопровідний матеріал із здатністю інтеркалювати різні йони, який застосовується у монолітному та терморозширеному вигляді, графені, його широко використовують в електроніці, енергетиці та каталізі [1]. Інтерес до гібридних електропровідних композитів на основі графіту й поліаніліну залишається високим завдяки їхній винятковій електрохімічній активності [2, 3]. Такі композити використовують для створення високоемних суперконденсаторів [4, 5], електрохімічних сенсорів (наприклад, визначення pH, карbamіду, глюкози) [6–8], електродних матеріалів джерел струму [9] і антикорозійних покрівель [10]. Вони виявляють високу електричну, теплову, оптичну й електрохімічну стабільність [11].

Під час полімеризації аніліну в присутності графіту є можливим процес приєдання поліаніліну до активного центру в структурі графіту, що підтверджується за допомогою SEM [12, 13]. Це сприяє поліпшенню структури, термічної стабільності та електропровідності композитів. Важливою умовою під час виробництва композитних матеріалів на основі графіту та електропровідних полімерів є забезпечення надійного контакту та доброї взаємодії між окремими компонентами. Дослідження шляхів фізичної та хімічної модифікації графітової поверхні з метою поліпшення змочуваності її розчинами солей аніліну є важливим кроком у вирішенні цього завдання. Модифікація поверхні вуглецевих матеріалів, зокрема шляхом віднови-

лення солей арендіазонію, покращує властивості їх композитів з електропровідними полімерами [14]. Відновлення іонів бензендіазонію супроводжується утворенням фенільних радикалів, які хімічно приєднуються до поверхні графіту. У цьому випадку привіті фенільні групи будуть орієнтовані під кутом до поверхні, що полегшуємо адсорбцію, наприклад, аніліну. Найчастіше під час полімеризації аніліну для створення кислого середовища та допування поліаніліну використовують соляну або сульфатну кислоту [15–17].

Графіт МПГ-7 належить до класу конструкційних високощільних дрібно-зернистих графітів, призначених для високих механічних навантажень в умовах високих температур і агресивних середовищ. Виготовляється за допомогою холодного пресування. Має високу щільність ($>1,8 \text{ г/см}^3$) і низьку відкриту пористість ($<10\text{--}12\%$). Малий розмір зерна (не більш ніж 25 мкм) дає змогу виготовляти з цього матеріалу вироби з тонкими ребрами, виступами та складними тонкостінними деталями [18].

Варто також врахувати, що змочуваність графіту істотно змінюється під впливом електрохімічних процесів, які супроводжуються інтеркаляцією аніонів і катіонів, особливо в умовах прикладеного зовнішнього потенціалу [19].

Матеріали та методика експерименту

Для приготування розчинів використовували анілін (хч) виробництва Aldrich, соляну кислоту (хч), дистильовану воду. Готовили вихідні розчини аніліну різних концентрацій у 3,0, 2,0, 1,0 та 0,5 н HCl.

Густини досліджуваних розчинів визначали пікнометричним методом, а їхній поверхневий натяг – сталагрометричним методом.

Електрохімічна модифікація поверхні графіту МПГ-7 відбувалась в ацетонітрильному розчині, що містив 0,1 М бензендіазоній тетрафторборат (БДТФБ) та 0,1 М літій перхлорат. Графітова пластина слугувала робочим електродом, допоміжний електрод – платинова пластина, електрод порівняння – насычений хлорсрібний. Модифікацію графітової поверхні виконували у потенціостатичному режимі за сталої значення потенціалу $-0,2$ В. Тривалість процесу – 5 хвилин. Після цього графітovі пластини багаторазово промивали етилацетатом та етиловим спиртом, щоб позбутися продуктів можливих побічних реакцій на поверхні.

Визначали крайовий кут змочування твердої поверхні графіту розчинами аніліну в соляній кислоті. В дослідженнях використовували метод лежачої краплі. На попередньо підготовлену поверхню графіту наносили краплину розчину об'ємом 10 мкл. Проводили 5 паралельних вимірювань, поміщаючи краплини розчину на різні ділянки поверхні. Результати паралельних вимірювань усереднювали. Проекцію краплин на підкладці фотографують. Висоту та діаметр краплі визначають безпосередньо за фотознімком (рис. 1). Значення косинуса крайового кута змочування обчислюють за формулою $\cos \theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}$, де d – ширина основи краплі; h – висота краплі. Для розрахунку роботи когезії використали рівняння Дюпре, а для визначення рівноважної роботи адгезії рідини застосували рівняння Дюпре–Юнга. Всі дослідження проводили за температури 20°C .

Результати досліджень та обговорення

Методом циклічної вольтамперометрії досліджено процес відновлення бензендіазонію тетрафторборату на графітовому електроді з ацетонітильного розчину

(рис. 2). На першому циклі розгортки потенціалу спостерігаються піки відновлення за потенціалів близько $-0,07$ та $-0,30$ В. Пік за потенціалу $-0,07$ В відповідає процесу відновлення діазосолі з утворенням фенільного радикала. [20].



Рис. 1. До визначення крайового кута змочування розчинами модифікованого графіту марки MPG-7.

Fig. 1. To determine the marginal angle of MPG-7 graphite wetting by solutions.

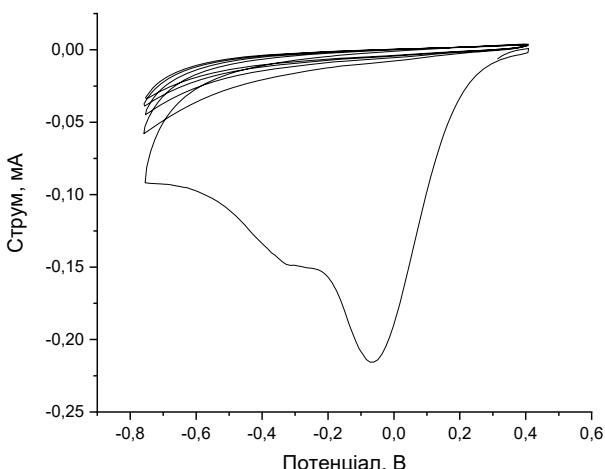


Рис. 2. Циклічна вольтамперограма графітового електрода у 0.1 M розчині бензендіазоній тетрафторборату в ацетонітрилі.

Fig. 2. Cyclic voltammogram of graphite electrode in 0.1 M solution of benzenediazonium tetrafluoroborate in acetonitrile.

На наступних циклах сканування потенціалу спостерігається різке зменшення струмів відновлення. Це свідчить про покриття поверхні продуктами відновлення бензендіазонію, які блокують її та перешкоджають подальшому електрохімічному процесу.

Отримані результати підтверджують можливість модифікації поверхні графіту шляхом електрохімічного відновлення БДТФБ. Було вибрано значення потенціалу $-0,2$ В для потенціостатичного відновлення солі при модифікації графітової поверхні.

Залежність струму відновлення бензендіазонію тетрафторборату від часу процесу модифікації поверхні зображено на рис. 3. На отриманій залежності спостерігається поступове зменшення струму відновлення внаслідок модифікації поверхні продуктами відновлення. Модифікація призводить до формування покриття, яке характеризується значним електричним опором.

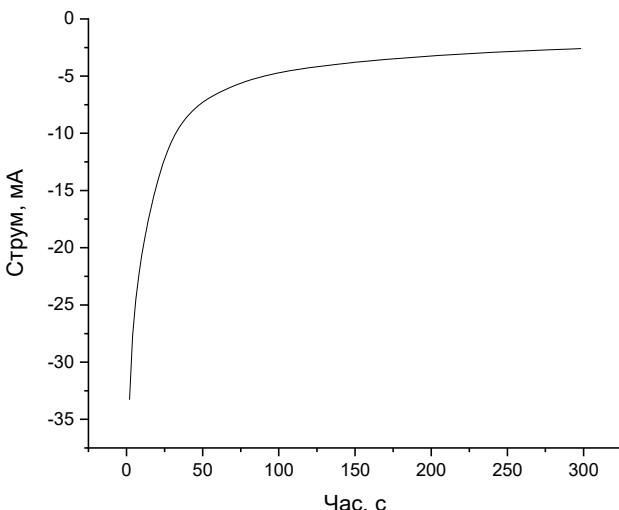


Рис. 3. Залежність струму відновлення фенілдіазонію від часу модифікації графітової поверхні. Потенціал графітового електрода $-0,20$ В відносно насиченого хлорсрібного електрода.

Fig. 3. Dependence of the reduction current of phenyldiazonium on the time of modification of the graphite surface. The potential of the graphite electrode is -0.20 V relative to the saturated silver chloride electrode.

Досліджено змочування графітової поверхні модифікованої шляхом електрохімічного відновлення бензендіазонію розчинами аніліну в соляній кислоті. Залежність косинуса краєвого кута змочування від концентрації аніліну та соляної кислоти у воді зображено на рис. 4.

Електрохімічна модифікація поверхні графіту суттєво поліпшує її змочуваність порівняно з немодифікованою поверхнею [21]. Навіть у випадку чистої води середнє значення $\cos \theta = 0,44$, що є дещо вищим порівняно з немодифікованою поверхнею ($\cos \theta = 0,32$).

Для розчинів з концентрацією кислоти $0,5\text{--}2,0$ н та аніліну $0,0\text{--}0,1$ н змочуваність графітової поверхні погіршується порівняно з чистою водою. Збільшення концентрації кислоти й аніліну призводить до зростання $\cos \theta$. Найкращої змочуваності досягнуто за концентрації аніліну $1,0\text{--}2,0$ н та кислоти $-3,0$ н. Отримані результати можна пояснити поверхнево-інактивними властивостями соляної кислоти та

поверхнево-активними – солянокислого аніліну. За високих концентрацій аніліну на поверхні графіту відбувається адсорбція катіона феніламонію. Очевидно, що фенільна група буде орієнтована в бік поверхні, а амінна група в бік розчину. Наявність фенільних груп приведе до поверхні сприятимо цьому процесу. Тому поліпшення змочуваності свідчить про наявність привитих фенільних груп на графітовій поверхні.

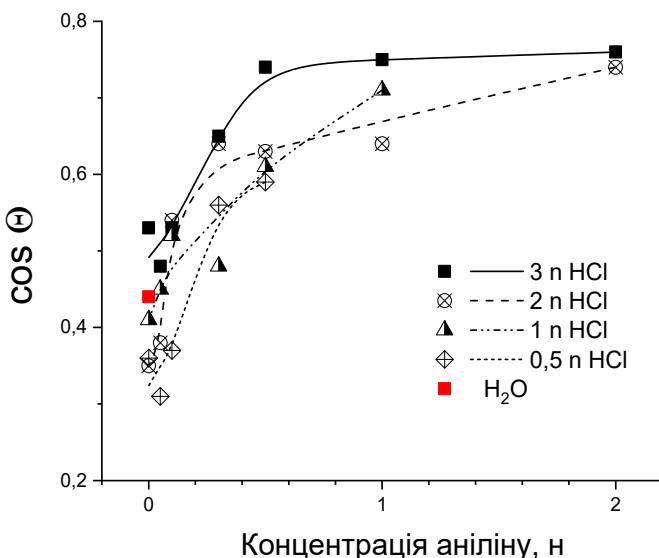


Рис. 4. Залежність косинуса кута змочування від концентрації аніліну та соляної кислоти у воді для електрохімічно модифікованої поверхні графіту MPG-7.

Fig. 4. Dependence of the cosine of the contact angle on the concentrations of aniline and hydrochloric acid in water for the electrochemically modified surface of graphite MPG-7.

Варто зазначити, що навіть за відсутності аніліну збільшення концентрації кислоти призводить до поліпшення змочуваності поверхні. Пояснити цей факт можна інтеркаляцією хлорид-іонів у поверхневі шари графіту. Відомо, що аніони, зокрема Cl^- , здатні проникати в міжшаровий простір графіту, змінюючи його поверхневу енергію та крайовий кут змочування. Така аніонна інтеркаляція супроводжується перебудовою електронної структури графітової поверхні та появою полярних центрів, що сприяє притягуванню молекул води [22].

На основі результатів визначення крайових кутів змочування розраховано значення робіт адгезії (W_a) та когезії (W_c) (табл. 1). Для води роботи адгезії та когезії дорівнюють 0,105 та 0,146 Дж/ м^2 , відповідно. Збільшення концентрації аніліну призводить до зменшення роботи когезії, що зумовлено зменшенням поверхневого натягу розчинів. Робота адгезії розчинів до графітової поверхні виявляє загальну тенденцію до збільшення зі збільшенням концентрації аніліну, хоча у випадку 3,0 н HCl найвище значення роботи спостерігається за концентрації аніліну 0,5 н.

Таблиця 1

Результати досліджень змочування електрохімічно модифікованої поверхні графіту MPG-7 розчинами аніліну в HCl

Table 1

Results of studies on the electrochemically modified graphite surface wetting MPG-7 with solutions of aniline in HCl

Конcen- трація аніліну, н	3,0 н HCl		2,0 н HCl		1,0 н HCl		0,5 н HCl	
	W _a , Дж/м ²	W _c , Дж/м ²	W _a , Дж/м ²	W _c , Дж/м ²	W _a , Дж/м ²	W _c , Дж/м ²	W _a , Дж/м ²	W _c , Дж/м ²
0	0,106	0,138	0,093	0,138	0,099	0,140	0,097	0,142
0,05	0,104	0,140	0,089	0,129	0,108	0,149	0,089	0,136
0,1	0,104	0,136	0,099	0,129	0,110	0,145	0,092	0,135
0,3	0,111	0,135	0,106	0,129	0,104	0,140	0,106	0,136
0,5	0,118	0,136	0,104	0,127	0,109	0,136	0,108	0,136
1	0,102	0,116	0,107	0,130	0,109	0,128		
2	0,098	0,111	0,110	0,126				

Висновки

Електрохімічне відновлення солей діазонію є перспективним підходом модифікації поверхні графіту. Модифіковані поверхні демонструють добру змочуваність розчинами 1,0–2,0 н аніліну в 1,0–3,0 н HCl, що може бути корисним для створення специфічних матеріалів. Зокрема при створенні провідних композитів, які можуть бути використані при розробці джерел струму, суперконденсаторів і сенсорів.

Подяка

Подані у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (номер державної реєстрації держбюджетної теми: 0123U101857 “Фізико-хімія функціональних наноматеріалів для електрохімічних систем”).

This work was partly supported by the Simons Foundation (Award Number: PD-Ukraine-00014574).

ЛІТЕРАТУРА

1. Hong X., Fu J., Liu Y., Li S., Wang X., Dong W., Yang S. Recent progress on graphene/polyaniline composites for high-performance supercapacitors. Mater. 2019. Vol. 12(9). No. 1451. <https://doi.org/10.3390/ma12091451>.
2. Goswami S., Nandy S., Fortunato E., Martins R. Polyaniline and its composites engineering: a class of multifunctional smart energy materials. J. Solid State Chem. 2022. Vol. 317. P. 123679. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123679>.
3. Balqis F., Prakoso B., Hawari N. H., Eldona C., Sumboja A. Recent development of polyaniline/graphene composite electrodes for flexible supercapacitor devices. Chem. Nano Mater. 2022. Vol. 8. P. 950–963. <https://doi.org/10.1002/cnma.202200151>.

4. *Mahato N., Singh S., Faisal M., Sreekanth TVM, Majumder S., Yoo K., Kim J.* Polycrystalline phases grown in-situ engendering unique mechanism of charge storage in polyaniline-graphite composite. *Synth. Met.* 2023. Vol. 299. 117463. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2023.117463>.
5. *Mustafa Z., Ghadai R.K., Pradhan B.B., Swain B.P., Biswas J., Kumar D.* Recent advances in polyaniline/graphene nanocomposites for supercapacitor applications: Synthesis, properties, and future directions. *Surf. Interfaces.* 2024. Vol. 17. 100316. <https://doi.org/10.1016/j.surfi.2024.100316>.
6. *Mahinnezhad S., Izquierdo R., Shih A.* Fully Printed pH Sensor based on Polyaniline/Graphite Nanocomposites. *J. Electrochem. Soc.* 2023. Vol. 170. P. 1–7. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/acb5c3>.
7. *Das D., Das J., Deb K., Chakraborty S., Saha B.* A low-cost flexible material system made of PANI/graphite for resistive detection and quantitative determination of urea. *Mater. Chem. Phys.* 2023. Vol. 301. 127573. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127573>.
8. *Das D., Das J., Debnath A.* Polyaniline-graphite on cellulose substrate: a flexible, low-cost, use-and-throw sensor for glucose concentration detection. *Cellulose.* 2023. Vol. 30. P. 6423–6433. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05286-6>.
9. *Ghanbari K., Mousavi M. F., Shamsipur M., Karami H.* Synthesis of polyaniline/graphite composite as a cathode of Zn-polyaniline rechargeable battery. *J. Power Sourc.* 2007. Vol. 170. P. 513–519. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.02.090>.
10. *Hou J., Liu S., Jiang X., Waterhouse G. I. N., Zhang Z.-M., Yu L.-m.* Polyaniline/graphite carbon nitride composite coatings with outstanding photo-induced anodic antifouling and antibacterial properties under visible light. *Prog. Org. Coat.* 2021. Vol. 154. Art. 106203. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106203>.
11. *Oladele I. O., Adelani S. O., Taiwo A. S., Akinbamuyorin I. M., Olanrewaju O. F., Orisawayi A. O.* Polymer-based nanocomposites for supercapacitor applications: a review on principles, production and products. *RSC Adv.* 2025. Vol. 15. P. 7509–7534. <https://doi.org/10.1039/D4RA08601E>.
12. *Jiang Y., Ji J., Huang L., He C., Zhang J., Wang X., Yang Y.* One-pot mechanochemical exfoliation of graphite and in situ polymerization of aniline for the production of graphene/polyaniline composites for high-performance supercapacitors. *RSC Adv.* 2020. Vol. 10. P. 44688–44698. <https://doi.org/10.1039/D0RA08450F>.
13. *Atiqah T. N., Tan S. J., Foo K. L., Supri A. G., Bakri A.M.M., Liew Y. M.* Effect of graphite loading on properties of polyaniline/graphite composites. *Polym. Bull.* 2018. Vol. 75. P. 209–220. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2031-1>.
14. *Kovalyshyn Y., Konovska M., Milanese C., Saldan I., Serkiz R. et al.* Electrochemical Properties of Composites Synthesized from Polyaniline and Modified MWCNT. *Chem. Chem. Technol.* 2017. Vol. 11. P. 261–269. <https://doi.org/10.23939/chcht11.03.261>.
15. *Konwer S., Pokhrel B., Dolui S. K.* Synthesis and Characterization of Polyaniline/Graphite Composites and Study of Their Electrical and Electrochemical Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. Vol. 116. P. 1138–1145. <https://doi.org/10.1002/app.31633>.
16. *Wu X., Qi S., He J., Duan G.* Polyaniline/Graphite Nanosheets Composites and its Conducting Properties. *Polym. Polym. Composite.* 2010. Vol. 18. P. 23–29. <https://doi.org/10.1177/096739111001800103>.
17. *Konwer S., Gogoi J. P., Kalita A., Dolui S. K.* Synthesis of expanded graphite filled polyaniline composites and evaluation of their electrical and electrochemical properties. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 2011. Vol 22. P. 1154–1161. <https://doi.org/10.1007/s10854-010-0276-7>.
18. Internet resource: <https://graphite.in.ua/ua/p115810-grafit-mpg.html>.

19. Zhang G., Walker M., Unwin P. Low-voltage voltammetric electrowetting of graphite surfaces by ion intercalation/deintercalation. *Langmuir*. 2016. Vol. 32. P. 7710–7717. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01506>.
20. Hong H.-G., Porter M. Signal enhancement for electrochemical detection at glassy carbon electrode modified with phenyl layer. *J. Electroanal. Chem.* 2005. Vol. 578. P. 113–119. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.12.027>.
21. Kovalyshyn Ya., Lovchitska V. Study of the graphite MPG-7 surface wetting with aqueous solutions of aniline salts. *Visnyk Lviv Univ., Ser. Khim.* 2024. Vol. 65. P. 335–343 (in Ukrainian). <http://dx.doi.org/10.30970/vch.6501.335>.
22. Papaderakis A. A., Ejigu A., Yang J., Elgendi A., Radha B., Keerthi A., Juel A., Dryfe R. A. W. Anion intercalation into graphite drives surface wetting. *J. Am. Chem. Soc.* 2023. Vol. 145. P. 8007–8020. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c13630>.

SUMMARY

Victoria LOVCHYTSKA, Yaroslav KOVALYSHYN, Oleksandr RESHETNYAK

INFLUENCE OF GRAPHITE MODIFICATION BY ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF BENZENEDIAZONIUM ON SURFACE WETTABILITY

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: yaroslav.kovalyshyn@lnu.edu.ua*

The process of reduction of benzenediazonium tetrafluoroborate on a graphite electrode from acetonitrile solution was investigated by cyclic voltammetry. In the first cycle of the potential scan, reduction peaks are observed at potentials of about -0.07 and -0.30 V. The peak at a potential of -0.07 V corresponds to the process of reduction of diazo salt with the formation of a phenyl radical. In the subsequent cycles of potential scanning, a sharp decrease in reduction currents is observed. The results obtained indicate the possibility of modifying the graphite surface by electrochemical reduction of diazo salt.

Electrochemical modification of the surface of graphite MPG-7 was carried out in an acetonitrile solution containing 0.1 M benzenediazonium tetrafluoroborate and 0.1 M lithium perchlorate. During the process, a gradual decrease in the reduction current is observed due to surface modification by reduction products. The modification leads to the formation of a coating characterized by significant electrical resistance.

The wetting of a graphite surface modified by electrochemical reduction of benzenediazonium by solutions of aniline in hydrochloric acid was investigated. The contact angle of wetting of a solid graphite surface by solutions of aniline in hydrochloric acid was determined. The Dupre equation was used to calculate the work of cohesion, and the Dupre–Young equation was used to determine the equilibrium work of adhesion of the liquid.

Electrochemical modification of the graphite surface significantly improves its wettability compared to the unmodified surface. Even in the case of pure water, the average value of $\cos \theta = 0.44$, which is somewhat higher compared to the unmodified surface ($\cos \theta = 0.32$). An increase in the concentration of acid and aniline leads to an increase in $\cos \theta$. The best wettability was achieved at aniline concentration of 1.0–2.0 N and acid – 3.0 N. The results obtained can be explained by the surface-inactive properties of hydrochloric acid and the surface-active properties of aniline hydrochloride. At high concentrations of aniline, the adsorption of the phenylammonium cation occurs on the graphite surface. In this case, it is obvious that the phenyl group will be oriented towards the surface, and the amine group towards the solution. The presence of phenyl groups grafted to the surface will facilitate this process.

Based on the results of determining the contact angles of wetting, the values of the work of adhesion (W_a) and cohesion (W_c) were calculated. For water, the work of adhesion and cohesion are equal to 0.105 and 0.146 J/m², respectively. An increase in the aniline concentration leads to a decrease in the work of cohesion, which is due to a decrease in the surface tension of solutions. The work of adhesion of solutions to the graphite surface shows a general tendency to increase with increasing aniline concentration, although in the case of 3.0 n HCl, the highest work value is observed at aniline concentration of 0.5 n.

Electrochemical reduction of diazonium salts is a promising approach for modifying the graphite surface. This can be useful for creating specific materials that can be used in the development of current sources, supercapacitors, and sensors.

Keywords: benzenediazonium tetrafluoroborate, graphite, aniline, contact angle.

Стаття надійшла: 20.06.2025.

Після доопрацювання: 16.07.2025.

Прийнята до друку: 26.09.2025.