

Е. Е. Ушакова, И. Н. Фадейкина

Получение функциональных пленок полианилина методом электрохимического синтеза и исследование влияния состава электролита на их структуру

Рассматривается электрохимический синтез проводящих пленок полианилина (PANI), исследовано влияние состава электролита на их структуру, проведен анализ полученных составов на основании результатов вольтамперометрического циклирования; структуры полученных пленок исследованы и охарактеризованы при помощи оптического и электронного микроскопов; на ИК-спектрометре осуществлена идентификация полученных соединений.

Ключевые слова: полианилин, электрохимический синтез, проводящие пленки, циклическая вольтамперометрия.

Об авторах

Ушакова Елена Евгеньевна — студент, лаборант кафедры химии, нанохимии и новых материалов Государственного университета «Дубна».

Фадейкина Ирина Николаевна — кандидат технических наук, доцент кафедры химии, нанохимии и новых материалов Государственного университета «Дубна».

Изоляционные свойства, неспособность проводить электрический ток долгое время рассматривались как качества, естественным образом присущие большинству полимерных материалов. Действительно, именно изоляционные свойства полимеров являются их важнейшим достоинством, определяющим многочисленные практические применения. Однако в последние двадцать лет были открыты новые полимерные материалы с электропроводностью, лишь ненамного уступающей электропроводности металлов. Их открытие стало настоящей сенсацией, поскольку могло повлечь за собой появление новых типов электронных и оптоэлектронных устройств, и положило начало исследованиям в области синтеза и изучения свойств подобных материалов [1].

В основе таких устройств лежит новый класс полупроводниковых материалов, так называемых молекулярных или органических полупроводников, включающих в

себя как низкомолекулярные органические соединения, так и полимеры [5]. Точно так же, как неорганические полупроводники, органические материалы обратимо и контролируемо меняют свойства при термическом и световом воздействии либо под действием слабых электрических полей. Это означает, что они способны играть роль основных функциональных элементов электроники.

Полианилин (PANI) представляет собой разновидность “conducting polymers” — проводящий полимер с электронной проводимостью. Носители заряда формируются в таком полимере при его окислении. Содержание окисленных атомов азота в PANI может меняться от нуля (что соответствует восстановленной форме лейкоэмералдина) почти до единицы (полностью окисленный пернигранилин). Проводящей формой PANI является эмералдин, где окислен каждый второй атом азота [2].

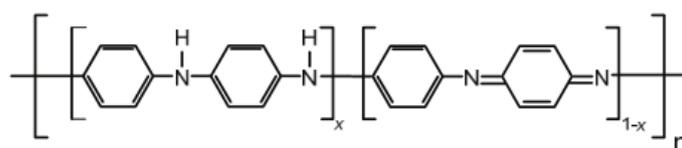


Рис. 1. Структура полианилина, где n — степень полимеризации формы *PANI*, в зависимости от их строения, различаются по цвету, стабильности и электропроводности [2]

Благодаря сочетанию уникального комплекса свойств с высокой стабильностью, отсутствием токсичности и низкой себестоимостью, электропроводящий полимер находит применение в области экранирования электромагнитного излучения, защиты металлов от коррозии, а также медицине и катализе. На основе *PANI* разрабатываются различные электронные устройства: сенсоры, актюаторы, топливные и энерго-сберегающие элементы, солнечные батареи и электрохромные составы. В перечисленных устройствах *PANI* используется в виде тонких слоев на различных видах носителей. Толщины слоев, как правило, находятся в диапазоне субмикронных и нано размеров. В зависимости от типа устройства слой органического полупроводника должен находиться в контакте с различными материалами и иметь разную морфологию. От этого зависит непосредственный выбор способа синтеза полимера [1; 5].

В задачи нашего исследования входил подбор эффективных параметров электрохимической ячейки, выбор рабочих растворов и концентраций всех входящих в состав компонентов, а также исследование и характеристика полученных составов для получения пленок полианилина методом электрохимического синтеза. Настоящее исследование имеет особую важность в свете того, что способность предсказывать закономерности формирования результирующих пленок *PANI* путем варьирования начальных параметров электрохимического синтеза, определяет их основные рабочие характеристики, а также возможность и перспективы дальнейшего применения.

Экспериментальная часть

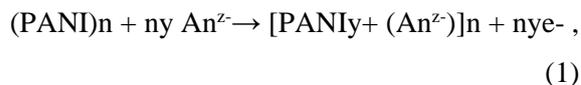
Электрохимический синтез проводили на установке, состоящей из прибора Потенциостат — гальваностат *P-30J* фирмы *Elins* и трехэлектродной ячейки. В качестве вспомогательного электрода использовали стальную нержавеющую пластину 5 x 8 см либо

сетку того же размера из нержавеющей стали, электродом сравнения служил хлоридсеребряный ЭСр — 10103.

Электрохимическое осаждение осуществляли в водных растворах анилина, содержащих различные низкомолекулярные кислоты: H_2SO_4 , HCl , $HClO_4$ с концентрацией 1М и концентрацией анилина 0.1, 0.2 М и 0.3 М. Полианилин в изумрудно-зеленой форме получали в виде тонких пленок на поверхности рабочих электродов из проводящего К — стекла ($SnO_2 \cdot F$ (FTO)) с размером рабочей поверхности 0.5 x 4 см и нержавеющей стали 0.5 x 4 см, поверхность которых предварительно очищали полировкой и (или) обработкой в ультразвуковой ванне в течение 15 мин и промывали дистиллированной водой.

Электрохимическую полимеризацию анилина проводили в потенциодинамическом режиме с циклической разверткой потенциала со скоростью 25 мВ/с и 50мВ/с в диапазоне $-0,2 \div 1,2$ В относительно хлоридсеребряного электрода сравнения в течение первых 1—3 циклов (в зависимости от концентраций реагентов и состава раствора), в ходе которых запускался процесс окисления мономера анилина. В дальнейшем, благодаря автокаталитической природе процесса полимеризации анилина, верхний диапазон снижали до 0.9 В, что позволяло предотвратить деградацию и образование перокислотной пернигранилиновой формы (со степенью окисления, равной единице).

Процесс полимеризации анилина сопровождается включением анионов кислоты (допант) в цепь полимера из рабочего раствора электролита согласно реакции (1):



где An^z — анионы кислот SO_4^{2-} , Cl^- , ClO_4^- , y — степень окисления (от 0 до 1).

Уравнение реакции представлено на примере серной кислоты (рис. 2).

Полученные поляризационные кривые обрабатывали с помощью *Microsoft Excel*. Синтезированные пленки идентифицировали методом ИК-спектроскопии на приборе ИК-Фурье спектрометр *IRAffinity-1* фирмы *Shimadzu* (Япония). Качество покрытия оце-

нивалось с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения ТМ 3000 фирмы *HITACHI* (Япония), оптического микроскопа *MTI EQ-MM500t-USB* марки *MTI Ltd*.

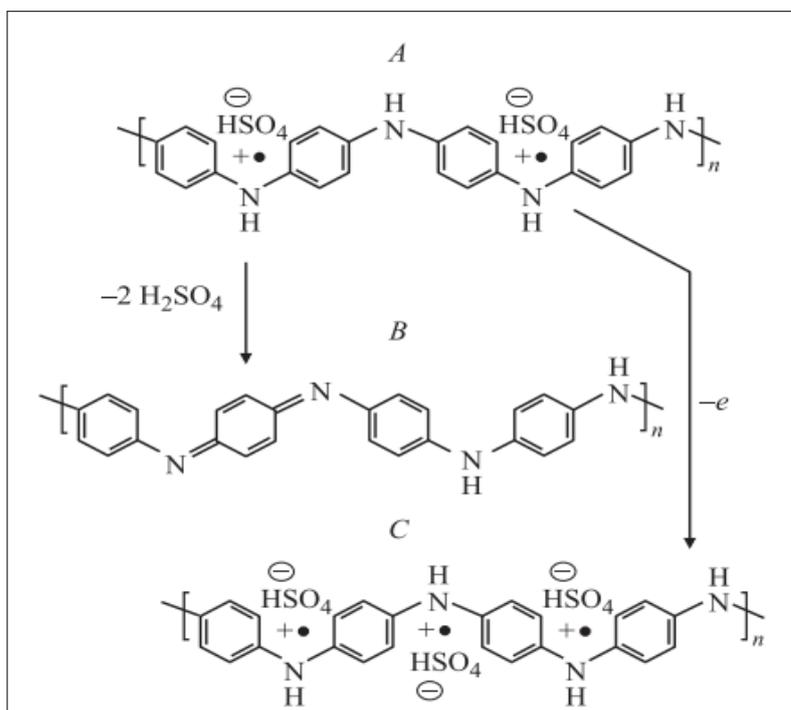


Рис. 2. Структурные формулы различных форм *PANI*: *A* — протонированная эмералдиновая форма (степень окисления — 0,5); *B* — депротонированный эмералдин; *C* — протонированная пернигранилиновая форма (степень окисления — 1) [1]

Обсуждение результатов

На рис. 3*A* представлена типичная вольтамперная кривая, получаемая в ходе осаждения *PANI* на рабочем электроде в трехэлектродной ячейке и растворе серной кислоты. В ходе начальной стадии (1—4 циклы) в диапазоне от -0.2 до 1.4 В наблюдается один характерный пик, соответствующий окислению анилина, т. е. на первом этапе происходит инициирование процесса полимеризации. Постепенный рост пленки наблюдается в течение всех последующих циклов. На рис. 3*B* представлены типичные ЦВА полимеризации *PANI* для 5—15 цикла.

Общий вид циклических вольтамперограмм (ЦВА) для процесса окислительной полимеризации *PANI* в растворах соляной и хлорной кислот представлен на рис. 4. Как упоминалось ранее, единичный четкий пик появлялся уже на первом цикле в области

потенциала около 1 В, что характеризует окисление мономера. Остальные пики характеризуют изменение степени окисления для различных форм *PANI* от 0.5 для *A/A'* до 1 для *D/D'*. Возникающие в области потенциалов около 0.15 В пики *A/A'* и выше 0.75 В пики *D/D'* могут быть отнесены к переходам лейкоэмеральдин — эмеральдин через образование катион-радикала анилина (пленка постепенно зеленеет по мере увеличения потенциала и связывания катион-радикала с основной цепью.) и эмеральдин — пернигранилин (зеленый цвет сменяется на темно-синий) соответственно. Возникающие в середине, от 0.35 до 0.6 В, пики *B/B'* и *C/C'* могут соответствовать переходам бензохинон — гидрохинон (продукты гидролиза) и (или) образованию побочных

продуктов — димеров анилина, соединен-

ных по типу «голова — хвост» (рис. 4) [2].

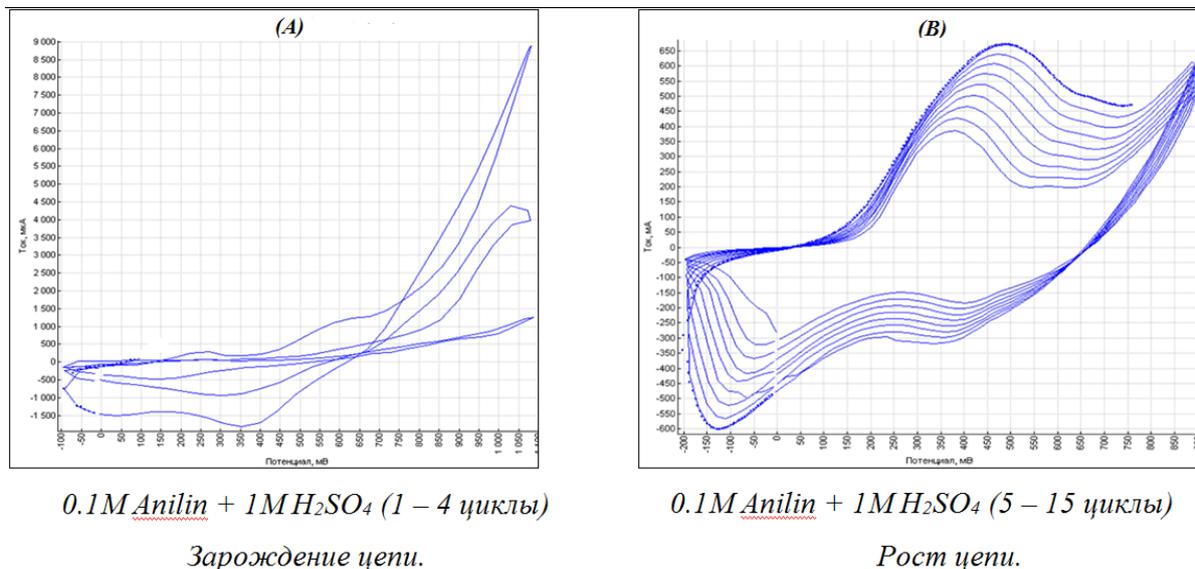


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма 0.1 ANI/ 1M H₂SO₄, рабочий электрод — нержавеющая сталь, электрод сравнения — Ag/AgCl, 15 циклов. Скорость развертки 25мВ/с

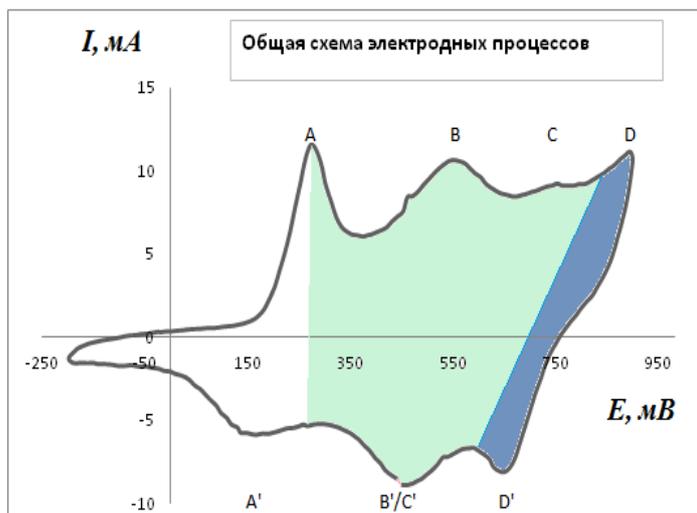


Рис. 4. Схема формирования пиков ЦВА в ходе окислительно-восстановительных переходов PANI в растворах H₂SO₄ и HClO₄. Закрашенные области демонстрируют цвет полимерной пленки, меняющийся по ходу одного цикла от нейтрального до темно-зеленого и далее — темно-синего (пики A/A', B/B', C/C, D/D' обозначают стадии характерных для данного синтеза процессов) [2]

На основании полученных данных можно предполагать, что результатом синтеза является пленка изумрудно-зеленой (степень окисления = 0.5) проводящей формы PANI.

Как можно наблюдать на графике ЦВА (рис. 3B), по ходу циклирования регистрируемый ток возрастает от цикла к циклу, что свидетельствует о постепенном и равномерном увеличении количества слоев

полимера на рабочей поверхности, т. е. толщины пленки.

Увеличение скорости развертки от 25 мВ/с до 50 мВ/с приводит к образованию нерегулярной структуры полимера: неоднородной, шероховатой или пористой, таким образом не удастся достичь оптимальной однородности покрытия.

В соляной кислоте пленку синтезировать не удалось, т. к. в области стартовых потенциалов вместо необходимого образования катион-радикала — инициатора полимеризации, протекает конкурирующий процесс — растворения стального электрода.

Анализ регистрируемых ЦВА в растворах серной и хлорной кислот позволил обнаружить общие закономерности. Так, в растворе хлорной кислоты помимо основных характерных для процесса окисления

пиков при потенциалах от 200 до 350 В (первый пик) и от 600 до 700 В (второй пик) появлялся дополнительный четко выраженный пик в области от 500 до 550 В (рис. 5). Данный факт указывает на возможное увеличение содержания побочных продуктов гидролиза и других побочных продуктов, образующихся в ходе процесса анодного окисления на промежуточной стадии между образованием соли эмеральдина и пернигрина.

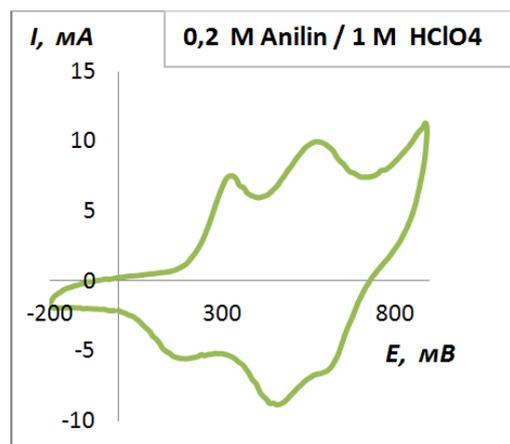
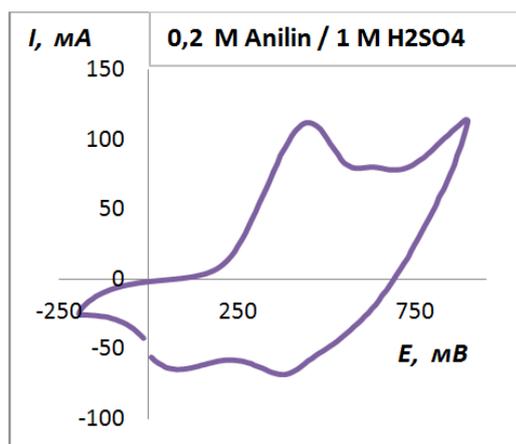


Рис. 5. Циклическая вольтамперограмма 0.1 ANI/ 1M H₂SO₄ и 0.1 PANI/ 1M HClO₄, рабочий электрод — нержавеющая сталь, электрод сравнения — Ag/AgCl, цикл № 5. Скорость развертки 25 мВ/с

Исследование образцов PANI методами электронной и оптической микроскопии

С целью лучшего понимания того, какова структура образующихся в ходе синтеза пленок, для исследования образцов FTO и подложек из нержавеющей стали, покрытого полимером, были применены методы оптической и электронной микроскопии.

Известно, что получение той или иной структуры PANI может зависеть от многих параметров: концентрации электролита, его состава, температуры реакционной среды, скорости развертки потенциала, и т. д. [3; 4].

В результате электрохимической полимеризации PANI, проводимой “*in situ*”, происходит упорядоченная сборка олигомеров анилина, полученная структура не поддается дальнейшим изменениям.

В тоже время, вид сборки полимерных цепей чрезвычайно важен, поскольку именно упаковка макромолекул определяет параметры межцепного транспорта носителей заряда и уровень электропроводности PANI,

а также его плотность, проницаемость и ряд поверхностных свойств материала [1].

В нашем случае опытным путем было показано, что в результате полимеризации однородное, равномерное покрытие, полностью закрывающее всю поверхность электрода, образуется по ходу развертки уже к пятому циклу $N=5$. При более продолжительной полимеризации $N>5$ образуются пленки с большей толщиной, что иногда может негативно влиять на структуру и, следовательно, на проводящие свойства полимера.

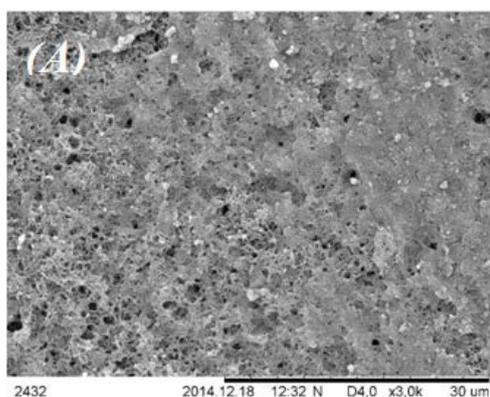
Особое внимание было уделено изучению структуры поверхности пленки и направлений роста макромолекулярной сборки в зависимости от природы электролита. Вид структурной сборки полимерных цепей чрезвычайно важен, поскольку именно упаковка макромолекул определяет параметры межцепного транспорта носителей заряда и уровень электропроводности PANI, а также его плотность, проницаемость и ряд поверхностных свойств материала. Анализ поверхностей пленок, полученных в водных

растворах двух разных кислот HClO_4 и H_2SO_4 , выявил, что структура их существенно различается. Так, результатом влияния природы электролита на структуру пленок *PANI*, а именно на характер роста полимеризующей цепи, стало образование пленочных покрытий сетчатой и гранулярной структуры в хлорной и серной кислотах соответственно.

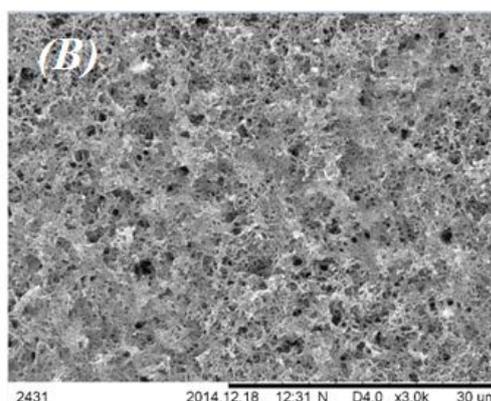
При применении серной кислоты приращение массы по ходу электрополимеризации может быть визуально установлено, покрытия выходят рыхлыми с невысокой адгезией к поверхности подложки. Пленки, полученные в растворе хлорной кислоты — ровные, обладают хорошей адгезией к поверхности рабочего электрода и полностью ее покрывают при минимальной толщине слоя. Различия в характеристиках полученных покрытий могут быть объяснены возник-

ающим «эффектом экранирования цепи» анионами кислот.

Исследование влияния концентрации исходного мономера анилина на характер формирования пленок позволило обнаружить, что в случае низкой концентрации анилина 0.1M в растворе как серной, так и хлорной кислот с неизменной концентрацией, пленки формируются дольше (более 10 циклов), но покрытие имеет наиболее однородный характер (рис. 6). Также было обнаружено, что концентрация анилина в растворе влияет на размер структурных единиц полимерной поверхности. Последние приобретают меньший размер с уменьшением концентрации мономера (0.1M Anilin) и, наоборот, укрупняются с ростом концентрации (0.2M Anilin) с образованием разупорядоченных неоднородных участков (рис. 6, 7).

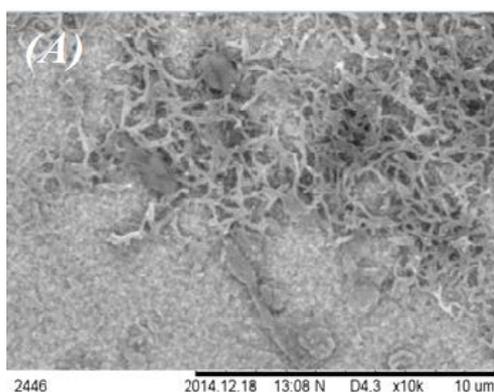


0.1M *Anilin* + 1M H_2SO_4

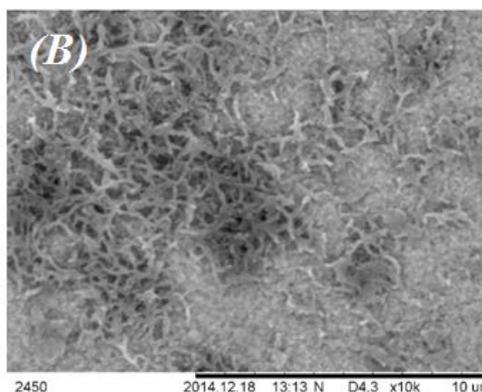


0.2M *Anilin* + 1M H_2SO_4

Рис. 6. Образец *PANI*, синтезированный на подложке *FTO* (*SEM*-изображение, 100 мкм)



0.1M *Anilin* + 1M HClO_4



0.2 M *Anilin* + 1 M HClO_4 .

Рис. 7. Образец *PANI*, синтезированный на подложке *FTO* (*SEM*-изображение, 100 мкм)

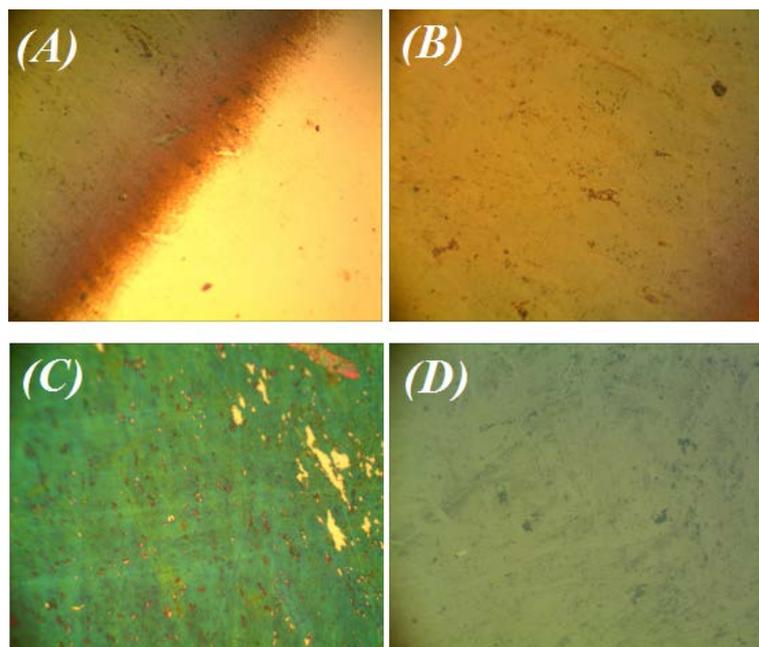


Рис. 8. Образец *PANI*, синтезированного на *FTO* подложке в растворе (снимок с оптического микроскопа 100x):

- (A) 0.2M *Anilin* + 1M HClO_4 , (B) 0.1M *Anilin* + 1M HClO_4 ,
 (C) 0.2 M *Anilin* + 1M H_2SO_4 , (D) 0.1M *Anilin* + 1M H_2SO_4

ИК-спектроскопия полученных образцов *PANI*

Для исследования результирующих пленок был проведен анализ ИК-спектров образцов, полученных электрохимическим методом. Результаты представлены на графиках (рис. 9.)

ИК-спектроскопию проводили по стандартной методике с использованием таблеток KBr на ИК — Фурье-спектрометре ИК — Фурье-спектрометр *IRAffinity-1* фирмы *Shimadzu*. В качестве образца сравнения использовался полученный ранее химическим методом порошок соли эмеральдина (рис. 9), допированный хлорной кислотой.

Небольшое уширенное плечо на 1600 см^{-1} соответствует $\text{C}=\text{C}$ валентным колебаниям ароматического кольца цепи полимера, чья асимметрия обусловлена конформационными изменениями, возникающими в процессе протонирования. Характерные пики на 1557 см^{-1} и 1482 см^{-1} можно отнести к деформационным колебаниям хиноидного и бензоидного колец. На длине 1557 см^{-1} также могут возникать валентные колебания $\text{C}=\text{N}$ связей.

Пик на частоте 1307 см^{-1} соответствует колебанию связи $\text{C}-\text{N}$ вторичного ароматического амина; 1250 см^{-1} — колебаниям $\text{C}-\text{N}^+$ в поляронной структуре полианилина; 1165 см^{-1} — деформационным колебаниям иминогруппы. Для $\text{C}-\text{H}$ плоскостных и внеплоскостных колебаний полосы поглощения (пропускания) лежат в области частот от 1000 см^{-1} до 1200 см^{-1} : 1090 см^{-1} и 1010 см^{-1} характерны для плоскостных и внеплоскостных деформационных колебаний $\text{C}-\text{H}$ связей ароматического ядра, в области 900 см^{-1} — $\text{N}-\text{H}$ внеплоскостные деформационные колебания, от 500 см^{-1} до 1000 см^{-1} появляются пики, соответствующие анионам кислот, в которых проводился синтез: 881 см^{-1} — деформационные колебания HSO_4^- , 690 см^{-1} — деформационные колебания HSO_4^- , SO_4^{2-} , один пик на 802 см^{-1} — деформационные колебания ClO_4^- .

В области частот ниже 1000 см^{-1} располагаются также пики $\text{N}-\text{H}$ деформационных колебаний — 850 см^{-1} .

Полученные спектры и их сопоставление с литературными данными является подтверждением получения эмеральдиновой формы *PANI* [3; 4; 5].

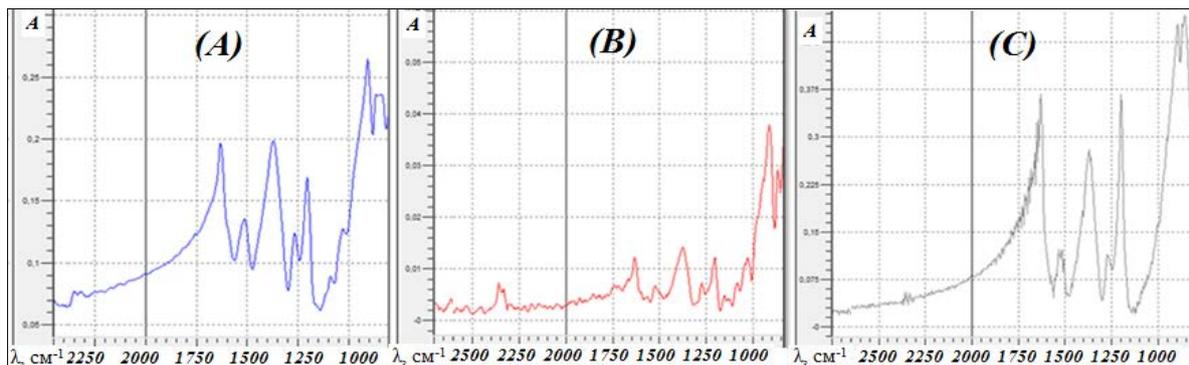


Рис. 9. ИК-спектры эмеральдиновой формы *PANI*: *A* — синтез пленки электрохимический: 0.2 *ANI* в растворе 1М H_2SO_4 ; *B* — синтез пленки электрохимический: 0.2 *ANI* в растворе 1М $HClO_4$; *C* — синтез порошка химический в растворе $HClO_4$

Выводы

Проведен ряд опытов по получению пленок полианилина электрохимическим методом:

1) в ходе экспериментов подобраны параметры синтеза: концентрации компонентов электролита, вольтамперные условия, типы подложек.

2) проведен анализ полученных на двух типах подложек пленок при помощи оптического и электронного микроскопов, что позволило создать представление о полученной структуре и подтвердить выбранные ранее условия синтеза.

3) установлено, что структура полученных образцов соответствует проводящей (эмеральдиновой) форме *PANI*.

Библиографический список

1. Компан, М. Е. Электропроводящий полианилин — молекулярный магнетик с воз-

можностью химического управления магнитными свойствами / М.Е. Компан, И.Ю. Сапурина // Физика твердого тела. — 2012. — Т. 54, № 12. — С. 2082.

2. Gvozdenović, M. M. Electrochemical synthesis of electroconducting polymers / M.M. Gvozdenović, B.Z. Jugović // Hem. Ind. — 2014. — V. 68 (6). — P. 678—679.

3. Mascaro, L. H. Electrochemical Synthesis of Polyaniline/Poly - O - Aminophenol Copolymers in Chloride Medium / L.H. Mascaro, A.N. Berton // SAGE-Hindawi Access to Research International Journal of Electrochemistry. — 2011. — V. 11, № 7. — P. 2.

4. Milica, M. Electrochemical synthesis of electroconducting polymers / M. Milica, L. Gvozdenović // Electropolymerization. — Publisher InTech. — 2010. — P. 82.

5. Huang, Wu-Song. Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes / Wu-Song Huang, Brian D. Humphrey // Journal of Chemical Society, Faraday Transactions. — 1986. — № 82. — P. 2385—2400.

Поступила в редакцию
22.12.15