

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПЛЕНОК ПОЛИАНИЛИНА НА ГРАФИТИЗИРОВАННОМ БУТИЛКАУЧУКЕ

© Б.И.Байрачный, А.В.Васильченко, Л.В.Ляшок,
Т.В.Орехова, Т.Ф.Байкова

Харьковский государственный политехнический университет, Украина
Харьковский институт пожарной безопасности, Украина

Поступило в Редакцию 26 марта 1998 г.; после исправления в августе 1998 г.

Исследовано влияние на рост полианилина чередования гальваностатического и циклического режимов его осаждения. Предложен комбинированный способ электрохимического синтеза полианилина.

Перспективы применения полианилина (ПА) в различных технических устройствах могут зависеть от стабильности его характеристик. На свойства ПА влияют различные факторы, как на стадии его синтеза, так и при последующем использовании. Ранее

[1-3] были изучены особенности электросинтеза ПА на платине. Также хорошо изучена деградация ПА на платиновом электроде [4, 5], но исследование этого процесса на другом материале, например графитизированном бутилкаучуке, тоже весьма полезно.

В частности, важным представляется выяснение того, как влияют на стабильность ПА режимы его синтеза, толщина полученного слоя и интервал потенциалов, в котором впоследствии производится циклирование. Также важно знать, возможно ли восстановление характеристик ПА, если они изменились по каким-либо причинам.

В настоящей работе исследованы особенности деградации толстых пленок ПА, полученных циклическим и гальваностатическим методами, с целью разработки ускоренного способа синтеза ПА, используемого в качестве электрода источника тока.

Полианилин осаждали на подложки из графитизированного бутылкаучука в водном электролите 1 м. HClO_4 + 0.1 м. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Использовали два режима синтеза: циклический (метод Ц1), в интервале потенциалов $-0.1 \div +0.75$ В со скоростью развертки $0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ в течение 8 ч, и гальваностатический (метод Г1), при плотности тока $3 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ в течение 30 мин. В обоих случаях на рабочем электроде образовывалась толстая, до 0.5 мм, пленка ПА, которую после синтеза промывали в дистиллированной воде и сушили в вакууме при T $85-95^\circ\text{C}$. Циклирование проводили в фоновом 0.1 м. растворе HClO_4 . Для работы использовали реактивы марки х.ч. и анилин, перегнанный в вакууме.

Синтез ПА и цикловольтамперометрию (ЦВА) в фоновом растворе проводили в ячейке ЯСЭ-2 по трехэлектродной схеме с платиновым или графитовым вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Для задания электрических параметров и их контроля применяли потенциостат ПИ-50-1 с программатором ПР-8 и потенциометром ЛКД4-003.

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) образцов ПА проводили на растровом электронном микроскопе РЭМ-200 при ускоряющем напряжении 25 кВ.

Хорошо известно, что деградация ПА значительно усиливается при $E > 0.7$ В [6]. Действительно, длительное сканирование пленки ПА в интервале E $-0.2 \div +1.0$ В приводит к смещению пиков навстречу друг другу, их уменьшению и, наконец, к образованию одного пологого низкого максимума, не изменяющегося во времени (рис. 1). Анализ фигур ЦВА пленки ПА после выдержек разной длительности при E 1.0 В показал аналогичный характер их изменения. Чем больше сдвигался потенциал в положительном направлении, тем быстрее происходила деградация пленки.

Исследование пленок ПА, синтезированных гальваностатическим и циклическим методами, показало, что их деградация проявляется по-разному (рис. 2): а) на фигурах ЦВА пленки, полученной методом цик-

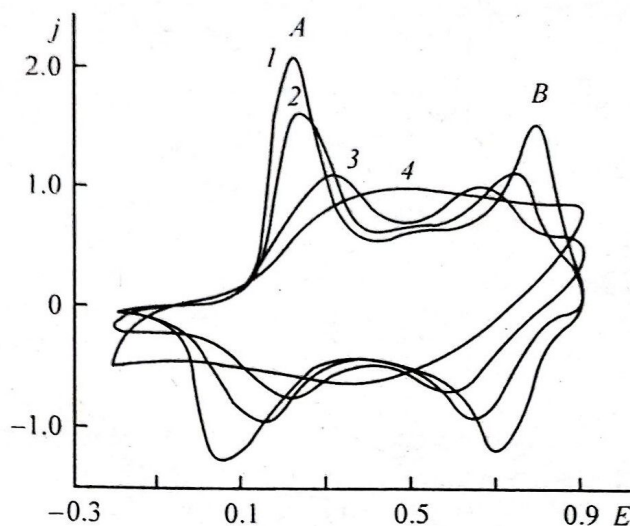


Рис. 1. Деградация гальваностатически синтезированного ПА в 1 м. растворе HClO_4 при скорости развертки потенциала $0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ за разное время циклирования. j – плотность тока ($\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$), E – потенциал (В). Время циклирования (мин): 1 – 0, 2 – 20, 3 – 40, 4 – 60.

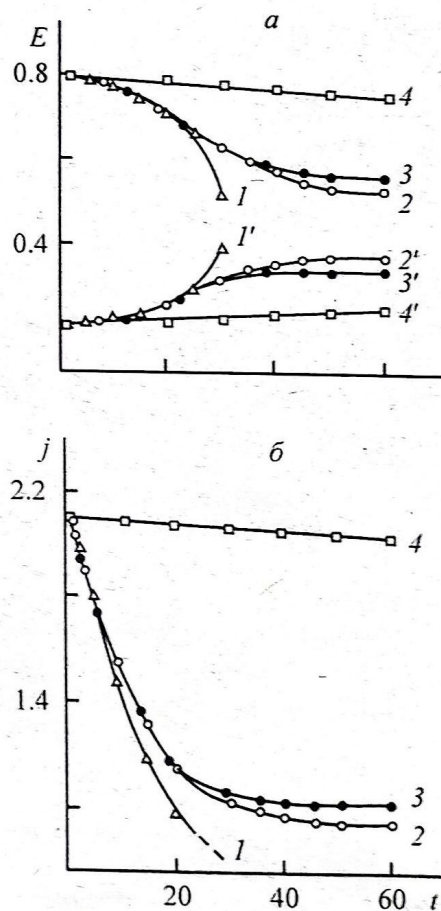


Рис. 2. Смещение потенциалов E (В) (а) и тока j ($\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$) (б) пиков ЦВА при циклировании ПА в 1 м. растворе HClO_4 в зависимости от способа синтеза и диапазона развертки при циклировании. t – время (мин). Способ получения электродов: 1, 1' – Г1; 2, 2' – Ц1; 3, 3' – К1. Пик: 1-4 – А, 1'-4' – В. Потенциал E (В): 1-3, 1'-3' – $-0.2 \div +1.0$; 4, 4' – $-0.2 \div +0.65$.

Сравнительные характеристики ПА электродов, полученных различными способами

Способ	Время синтеза, ч	Масса ПА, г·см ⁻²	Количество перегибов до отслаивания	Проводимость, См·м ⁻¹
Ц1	8	0.008	8	12
Г1	1	0.007	2	8
К1	1.5	0.01	7	11

лирования потенциала, пики *A* и *B* уменьшаются, смещаясь соответственно анодно и катодно, до некоторой величины и далее, оставаясь различными, почти не изменяют высоты и расположения; б) у пленки, полученной гальваностатическим методом, пики *A* и *B* уменьшаются, делаясь неразличимыми, и вместо них появляется один широкий максимум при значениях потенциала 0.4–0.5 В.

Такой вид кривых ЦВА, по нашему мнению, можно объяснить появлением производных ПА, у которых при высоком потенциале произошло замещение одного атома водорода (или нескольких) в кольце анионами электролита. Такое превращение действительно вызывает уменьшение (вплоть до исчезновения) интервала допирования и снижение высоты пиков ЦВА [2].

В работе [4] авторы, исследовав пленки ПА на Pt радиоизотопными методами, отметили, что изменение высоты и положения пиков при деградации коррелирует с уменьшением массы ПА, причем пленка, синтезированная циклическим методом, теряет до 50% массы, а синтезированная гальваностатическим методом – до 75%. Эти результаты в дальнейшем были уточнены [5]. Потеря массы оказалась характерной для тонких пленок, в то время как для толстых пленок ПА при $E < 0.8$ В масса и допируемость не уменьшались. Причину этого явления авторы статей [4, 5] видят в частичном разрыве связей ПА с подложкой при окислении и задержке оторвавшихся волокон в пленке.

Интересным свойством ПА оказалось то, что гальваностатически синтезированная пленка, подвергнутая после этого циклированию, деградирует так, как если бы ее синтезировали циклически (рис. 2). Объяснить это можно тем, что различие между циклическим и статическим типами синтеза состоит в степени участия полимерной цепи ПА в редокс-процессе. При статическом синтезе редокс-превращения, сопровождающие присоединение мономера к цепочке, происходят на ограниченном участке края полимера, и поэтому в цепи могут оставаться некомпенсированные локализованные катион-радикалы, дестабилизирующие связи в полимере и способствующие их разрыву.

В случае же циклического синтеза в редокс-превращении участвует вся цепочка полимера, и локализация на ней некомпенсированных катион-радикалов менее вероятна.

Пленки, полученные методом ЦВА, имеют, как правило, хорошую адгезию к подложке, по виду однородны и, как отмечалось всеми исследователями, наиболее электроактивны [3, 4]. Оставляет желать лучшего лишь скорость наращивания пленки. В то же время достаточно быстро ПА образуется на подложке при гальваностатическом методе синтеза, однако адгезия в этом случае ухудшается (а также однородность и электроактивность). Данные характеристики ухудшаются с увеличением тока синтеза [1].

Анализ особенностей деградации пленки ПА показывает, что значительно ускорить процесс наращивания ПА, сохраняя при этом высокое качество пленки, возможно, скомбинировав циклический и гальваностатический методы. Сначала циклическим методом на подложке формируется тонкая пленка ПА в течение 10–20 мин, затем гальваностатически эта пленка доращивается до требуемой толщины и снова проводится обработка в циклическом режиме 10–20 мин. Такой метод позволяет вести гальваностатическое наращивание ПА при повышенных плотностях тока без ухудшения характеристик образовавшейся пленки и с более высоким выходом продукта.

Для экспериментального сопоставления различных методов на подложках из графитизированного бутилкаучука пленку ПА синтезировали циклическим способом (метод Ц1), гальваностатически (метод Г1) и в комбинированном режиме (метод К1): циклически, при $v 0.1$ В·с⁻¹, t 15 мин; гальваностатически, при $j 3$ мА·см⁻², t 15 мин; циклически, при $v 0.1$ В·с⁻¹, t 15 мин.

Сравнительное изучение полученных толстых пленок ПА на сканирующем электронном микроскопе показало, что все они похожи: имеют волокнистую структуру с максимальным размером пор до 1 мкм. При этом удельная масса пленок оказалась одного порядка. Более высокую скорость образования пленок в комбинированном режиме нельзя объяснить просто их дополнительным наращиванием на циклической стадии, так как предварительные исследования показали, что в данных условиях масса пленки, полученной циклическим методом, по крайней мере на 2 порядка меньше массы пленки, полученной гальваностатически за то же время. Сравнительные характеристики электродов с пленкой ПА приведены в таблице. Адгезию пленки к подложке качественно оценивали по количеству перегибов на 90°, необходимых для ее отслаивания.

Из данных таблицы видно, что электрод, изготовленный комбинированным способом, по всем харак-

теристикам превосходит электрод, изготовленный по способу Г1, и не уступает электроду, изготовленному по способу Ц1, требуя значительно меньше времени синтеза. Кроме того, комбинированным способом в сравнении со способами Ц1 и Г1 удается за одинаковый промежуток времени получить больше ПА, что в дальнейшем гарантирует соответственное повышение емкости электрода. Таким образом, комбинированный способ осаждения полианилинового покрытия, в котором процесс электрохимического синтеза проводится в три стадии, позволяет существенно ускорить процесс синтеза ПА при одновременном повышении электрической проводимости и адгезии к подложке по сравнению со способом Г1.

Наблюдаемый синергический эффект при комбинированном синтезе, как можно предположить, объясняется тем, что на циклической стадии образуется большее количество зародышей волокон ПА, чем при гальваностатическом синтезе, но наращивание длины волокон происходит более интенсивно на второй стадии комбинированного режима. Следствием этого является наблюдаемое в эксперименте уменьшение различия в массе ПА, полученного гальваностатическим и комбинированным методами, при увеличении времени синтеза. Завершающее циклирование пленки в соответствии с результатами изучения

деградационных процессов способствует восстановлению связей пленки ПА с подложкой и изменению характера последующей ее деградации.

Выводы

Комбинированный метод получения полианилина позволяет увеличить производительность процесса синтеза, а также сохранить высокую проводимость и адгезию пленки к подложке и снизить ее деградацию.

Список литературы

- [1] Байрачный Б.И., Васильченко А.В., Ляшок Л.В. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 5. С. 694–696.
- [2] Cattarin S., Doubova L. // Electrochim. Acta. 1988. V. 33. N 8. P. 1077–1084.
- [3] Stilwell D.E., Park S.-M. // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. N 9. P. 2254–2262.
- [4] Андреев В.Н., Майоров А.П. // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 2. С. 282–285.
- [5] Спицын М.А., Андреев В.Н., Казаринов В.Е. // Электрохимия. 1995. Т. 31. № 10. С. 1182–1187.
- [6] Stilwell D.E., Park S.-M. // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. N 10. P. 2497–2502.