

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАНИЛИНА

Проводящие полимеры нашли широкое применение в различных областях науки и техники от микроэлектроники до аналитической практики. Среди данного класса проводящих полимеров, полианилин (ПАНИ) привлекает наибольшее внимание благодаря своим уникальным свойствам, а также дешевизне и доступности мономера. Электрохимические свойства ПАНИ обратимо изменяются в зависимости от состава среды, поэтому он является перспективным материалом для создания химических и потенциометрических сенсоров. Разработка сенсоров на основе композитных материалов, для создания которых ПАНИ используют в качестве проводящей матрицы, представляет интерес для специалистов в области водородной энергетики [1].

Электропроводящий полианилин синтезируют химическим или электрохимическим методами в сильно кислой среде путем окислительной полимеризацией мономера. При химической полимеризации анилина используют большое количество окислителя, продукт восстановления которого необходимо утилизировать. Использование ферментов в синтезе полианилина представляет большой интерес, т.к. позволяет проводить процесс в «мягких» условиях с высокой степенью контроля скорости полимеризации и получать с высоким выходом полимер, не загрязненный продуктами разложения окислителя.

В общем случае, ПАНИ может существовать во всех промежуточных состояниях от полностью восстановленной формы до полностью окисленной. Электропроводящей формой полианилина является соль эмиральдина, имеющая следующую структуру [2]:

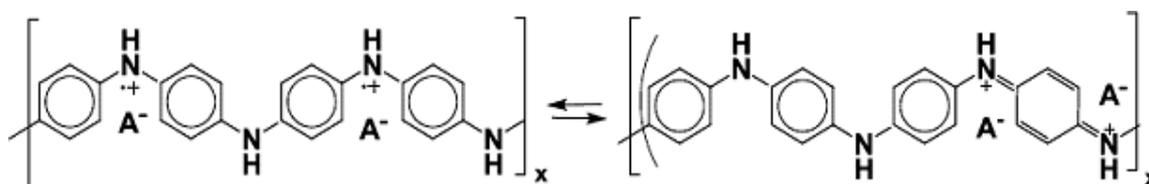


Рисунок 1 – Структурная формула соли эмиральдина

Структура эмиральдина и его соли, представляет собой чередующиеся аминные и иминные звенья с неравномерным распределением окисленных и восстановленных фрагментов вдоль цепи ПАНИ. Положение фрагментов находится в постоянном динамическом рав-

новесии, что обусловлено автокаталитическим неравновесным характером окислительных процессов, протекающих при полимеризации анилина. На основании этого, была предложена модель эмеральдина, состоящая из аминных, хинониминных и смешанных блоков различной длины (рисунок 2).



Рисунок 2 – Последовательности чередования блоков в цепочке полимера

Анодное окисление анилина на различных электродах является распространенным методом его синтеза. Это связано с возможностью получения более чистого полимера без примесей окислителя, контроля толщины пленки и наблюдения процесса ее образования различными физико-химическими методами (оптические, электрохимические и другие). При этом молекулярные массы ПАНИ, синтезируемого электро-полимеризацией, обычно ниже, чем при химическом синтезе.

Наиболее часто ПАНИ получают в среде водного раствора кислоты. Распространено использование сульфатных, хлоридных, нитратных и смешанных электролитов.

При синтезе полианилина были использованы сульфатный и сульфатно-хлоридный электролиты, для сравнения процессов, протекающих в ходе электрохимической полимеризации, были сняты циклические вольтамперограммы. Как видно на циклических вольтамперограммах (рисунок 3) в сульфатно-хлоридном электролите второй пик окисления почти в 2 раза ниже, чем в сульфатном электролите, это связано с тем, что в процессе электрополимеризации возникают трудности в образовании хинониминных структур [3].

Для сравнения эффективности работы электролитов, были рассмотрены выходы по току процесса получения полианилиновых пленок на проводящих подложках. Для этого в гальваностатическом режиме при плотности тока 20 mA/cm^2 с продолжительностью электролиза 20 минут, было по 5 образцов из каждого рассмотренного электролита.

Исходя из изменения массы образцов после получения полимерной пленки, был построен график, иллюстрирующий выход по току полимера для образцов в обоих электролитах (рисунок 4).

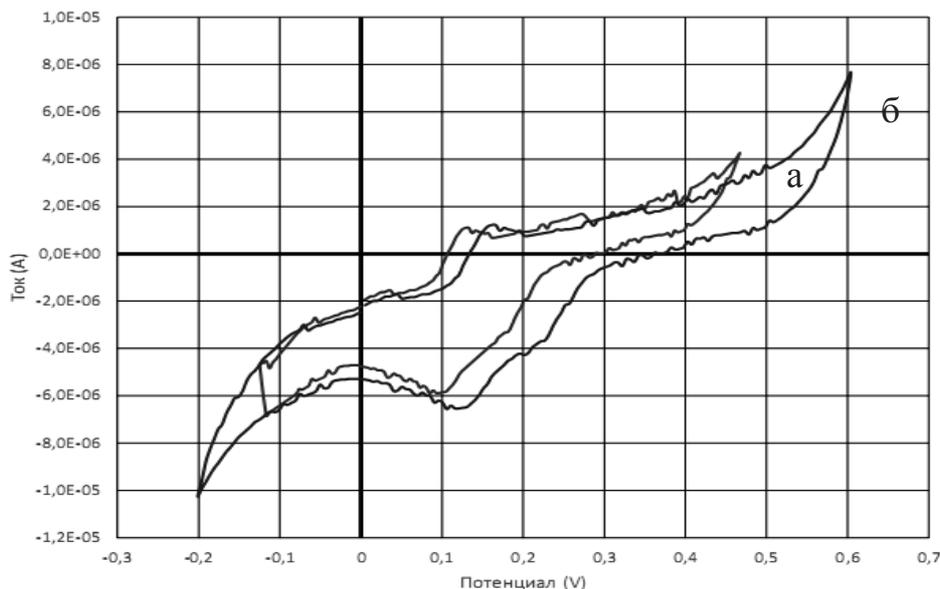


Рисунок 3 –ЦВА пленок ПАНИ, полученного в сульфатном (а) и сульфатно-хлоридном (б) электролитах (скорость развертки потенциала 50мВ/с)

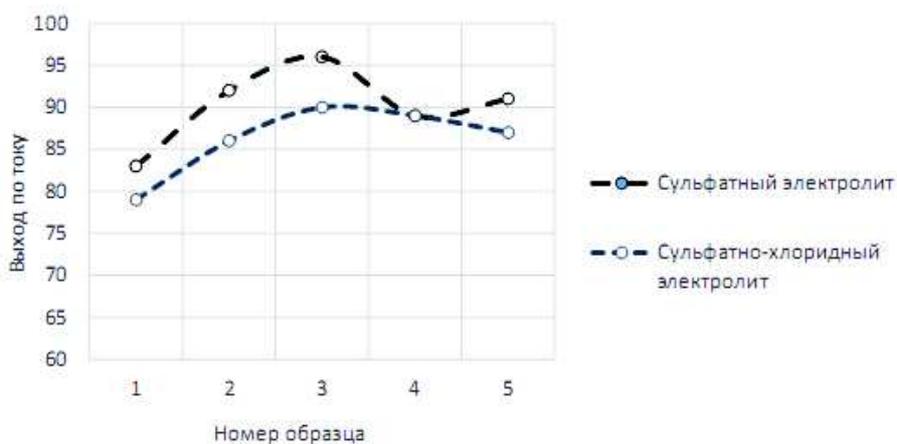


Рисунок 4 –Выходы по току для сульфатного и сульфатно-хлоридного электролитов

В случае с сульфатным электролитом несколько повышенный выход по току связан с тем, что наличие SO_4^{2-} -иона способствует образованию более высокомолекулярных форм ПАНИ, в то время как Cl^- не образует данных конфигураций молекул полимера.

Также в ходе наблюдения было замечено что сульфатно-хлоридный электролит склонен к самопроизвольному окислению растворенного анилина с образованием в объеме раствора взвеси из коллоида полимера, что в значительной мере снижает выход по току (за счет снижения концентрации основного компонента), а также ухудшает получаемые полимерные пленки.

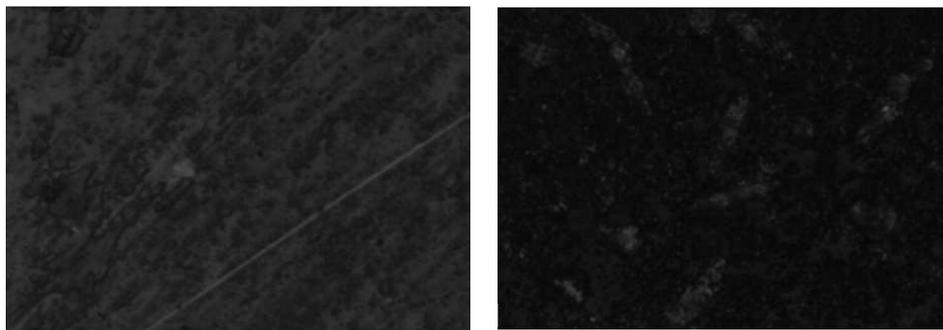


Рисунок 5 – Структура полимерных пленок, полученных из сульфатного и сульфатно-хлоридного электролитов

Исходя из наибольшей практической выгоды, для дальнейшей работы был выбран сульфатный электролит в связи с его большей стабильностью и незначительной разницей в исходных характеристиках. В основной рабочий электролит были введены дополнительные добавки, в результате электролит имеет следующий состав: Na_2SO_4 – 0,34 моль/л, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ – 0,021 моль/л, H_2SO_4 – 0,04 моль/л, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ – 0,05 моль/л.

Данный электролит позволяет получать полианилиновые пленки в широких пределах режимов электролиза, отличается высоким выходом по току, около 90-95% и высокой стабильностью, что положительно сказывается на качестве получаемых полимерных пленок и продолжительности эксплуатации. Также наличие добавки $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ позволяет осуществлять получение высокомолекулярных форм полианилина которые отличаются большими значениями электрической проводимости.

ЛИТЕРАТУРА

1 Абаляева В. В. Электрохимический синтез полианилина на алюминиевом электроде / Абаляева В.В., Ефимов О.Н. // Электрохимия. – 1996. – Т. 32, № 6. – С. 728–735.

2 Bhadra S. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline / Bhadra S., Khastgir D., Singha N. K. et al. // Prog. Polym. Sci. – 2009. – Vol. 34, № 8. – P. 783–810.

3 Ivanov V. F. Redox heterogeneity in polyaniline films: from molecular to macroscopic scale / Ivanov V. F., Gribkova O. L., Novikov S.V. et al. // Synth. Met. – 2005. – Vol. 152, № 1-3. – P. 153–156.