

УДК 544.463:544.526:541.64

СТРУКТУРА ПОЛІАНІЛІНУ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНО СФОРМОВАНИХ ПЛІВКАХ НА ПОВЕРХНІ АЛЮМІНІЄВМІСНИХ ЕЛЕКТРОДІВ

М. Яцишин

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: m_yatsyshyn@franko.lviv.ua*

На підставі результатів рентгенофазового та ІЧ-ФП спектрального аналізів досліджено структуру продуктів потенціодинамічного окиснення аніліну на поверхні полікристалічного алюмінію та аморфних металевих сплавів (АМС) на основі алюмінію складу $Al_{87}Ni_8(PZM)_5$, де *PZM*: Y, Ce, Gd і Dy. З'ясовано, що осаджені плівки є поліаніліном з переважною аморфною структурою і з кристалічними включеннями, що відповідають емеральдиновій основі та емеральдиновій солі як одним із основних станів поліаніліну. Макромолекули поліаніліну сформовані головню *para*-заміщенням атомів водню в бензолному циклі аніліну.

У структуру утворених плівок поліаніліну на поверхні робочих електродів із алюмінію та алюмінієвмісних аморфних металевих сплавів включені алюмінієвмісні продукти розчинення оксидних плівок, переважно, алюміній сульфат $Al_2(SO_4)_3$, що виявляється на ІЧ-ФП спектрах характеристичною смугою при $1\ 410\ cm^{-1}$.

Визначено, що структура плівок поліаніліну подібна до структури поліаніліну, хімічно синтезованого традиційним методом та допованого в ході синтезу сульфатною кислотою.

Ключові слова: анілін, поліанілін, електроди, потенціодинамічне окиснення, плівки, поверхня, алюміній, аморфні металеві сплави, структура.

Уже впродовж чотирьох десятиліть електропровідні полімери (ЕПП), наприклад, поліанілін (ПАН), поліпірол, політіофен та інші, активно досліджують та апробують як покриття і компоненти антикорозійних захисних покриттів різних марок сталей, заліза, алюмінію та сплавів на їхній основі [1–3]. Плівки ЕПП на активних металах (Al, Fe, Ni та ін.) також використовують як чутливі елементи хемо- та біосенсорів, електроактивні шари мікроприводів, суперконденсаторів, електрокаталітичних систем [4, 5] тощо. Як відомо, активні метали та сплави на їхній основі покриті природно сформованими щільними й адгезивними оксидними плівками, які утруднюють процес електрохімічного окиснення сполук на поверхнях таких електродів [6]. Для їхнього усунення з поверхні алюмінієвмісних матеріалів використовують фізичні, хімічні, електрохімічні чи комбіновані методи [7, 8]. За таких умов окисненню мономерів, зокрема, аніліну, піролу та інших ніщо не перешкоджає. Анодне розчинення металу, яке відбувається в першому циклі сканування потенціалу, уже в наступному блокує плівкою полімеру, що утворюється на електроді. Для формування плівок чи шарів ЕПП на активних металах застосовують електрохімічне окиснення, наприклад, аніліну, піролу тощо, у водних розчинах неорганічних чи органічних кислот [5, 9, 10]. За умови спеціальної

підготовки поверхні алюмінію чи сплавів на його основі для електрохімічного осадження ЕПП плівки полімеру формуються одночасно з утворенням оксидної плівки Al_2O_3 [11].

Під час електрохімічного осадження плівок ЕПП на поверхні алюмінієвмісних електродів, покритих оксидною плівкою, нуклеація та ріст макромолекул відбуваються в дефектах оксидної плівки чи пітингах [12–14], які виникають за умови анодних процесів з участю такого електрода. Плівка полімеру, сформована в порах оксидних плівок електродів із різних металів, може мати відмінну структуру та властивості від утвореної хімічно [15].

У літературі нема даних про дослідження структури плівок ЕПП, зокрема поліаніліну, електроосаджених на непідготовлених поверхнях активних металів. Нашою метою було дослідити та порівняти структуру плівок поліаніліну потенціодинамічно осаджених на непідготовлених поверхнях електродів з полікристалічного алюмінію (Al) та аморфних алюмінієвмісних сплавів складу $Al_{87}Ni_8(P3M)_5$, де *P3M*: Y, Ce, Gd і Dy.

Анілін (99,5 %) використовували фірми “Aldrich” після вакуумної перегонки. Електролітом слугувала 0,5 М сульфатна кислота, приготовлена із фіксаналів Черкаського державного заводу хімічних реактивів, розчинник – дистильована вода. Плівки поліаніліну осаджували потенціодинамічним окисненням аніліну (An) на установці для електрохімічних вимірювань ЕСВ-1 за триелектродною схемою з AgCl електродом порівняння і протиелектродом – платиновою пластинкою розміром 1×1 см.

Як робочі електроди (РЕ) використовували полікристалічний алюмінієвий електрод (Al-електрод 99,0 %) та зразки аморфних металевих сплавів (АМС) на основі Алюмінію складу $Al_{87}Ni_8(P3M)_5$, а саме: $Al_{87}Ni_8Y_5$ (AlNiY), $Al_{87}Ni_8Ce_5$ (AlNiCe), $Al_{87}Ni_8Gd_5$ (AlNiGd), $Al_{87}Ni_8Dy_5$ (AlNiDy) у вигляді пластинок розміром 2,0×0,2 см, товщиною 40 мкм із робочою поверхнею 0,2 см².

Електроосадження ПAn проводили з 0,25 М водного розчину An у 0,5 М H_2SO_4 на обох боках електрода одночасно потенціодинамічним методом за швидкості розгортки потенціалу 50 мВ/с у межах від -200 до 1 200 мВ. Розгортку потенціалу розпочинали від $E = 0,0$ мВ. Для дослідження структури поліанілінових шарів використовували ІЧ-ФП спектри, які записували за допомогою приладу NICOLET IS 10 в режимі відбивання, який трансформували в пропускання, а дифрактограми одержували за допомогою X-променевого дифрактометра ДРОН-4 з (Cu-K α -випромінюванням, $\lambda = 1,5404 \text{ \AA}$).

Дослідження потенціодинамічного окиснення аніліну в 0,5 М водних розчинах H_2SO_4 на різних РЕ засвідчило, що циклічні вольтамперограми (ЦВА) відрізняються між собою (рис. 1).

Відмінність у формі ЦВА спричинена наявністю на поверхні робочих електродів оксидної плівки [16, 17], яка гальмує процес електрохімічного окиснення An, зміщуючи потенціал його окиснення та окисно-відновних перетворень ПAn в анодний бік стосовно потенціалів на Al-електроді [17]. Як бачимо із ЦВА – наявність шумів може слугувати ознакою стійкості оксидної плівки на поверхні АМС електродів.

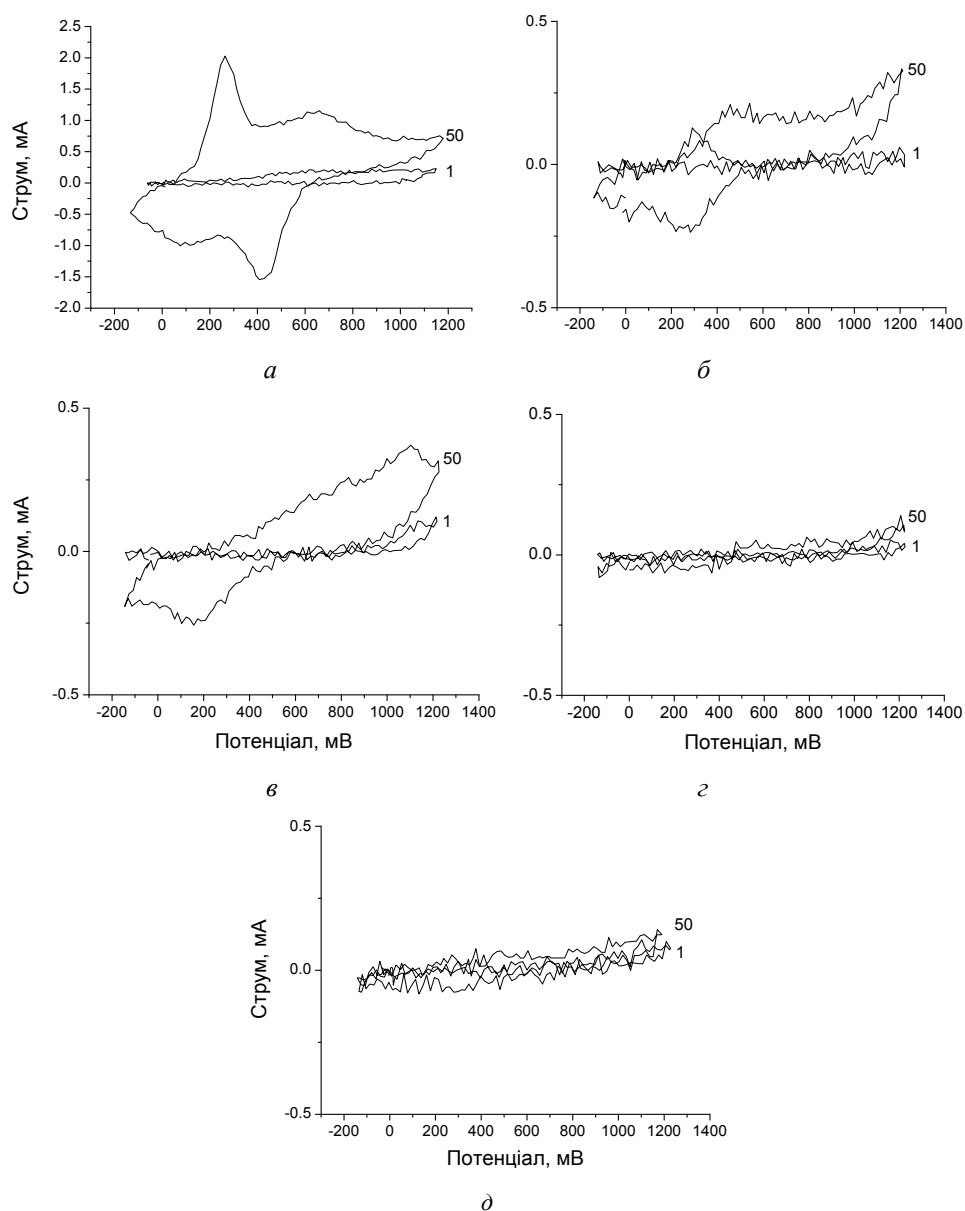


Рис. 1. ЦВА (1 і 50 цикли) металевих електродів у 0,25 М розчині Ан в 0,5 М H_2SO_4 :
 а – Al; б – AlNiY; в – AlNiCe; г – AlNiGd; д – AlNiDy

На рис. 2 показано дифрактограми зразка (порошок – знято в двох різних режимах) хімічно синтезованого поліаніліну в 0,5 М H_2SO_4 [18] для порівняння з дифрактограмами ПАН електрохімічно осадженого на поверхні РЕ.

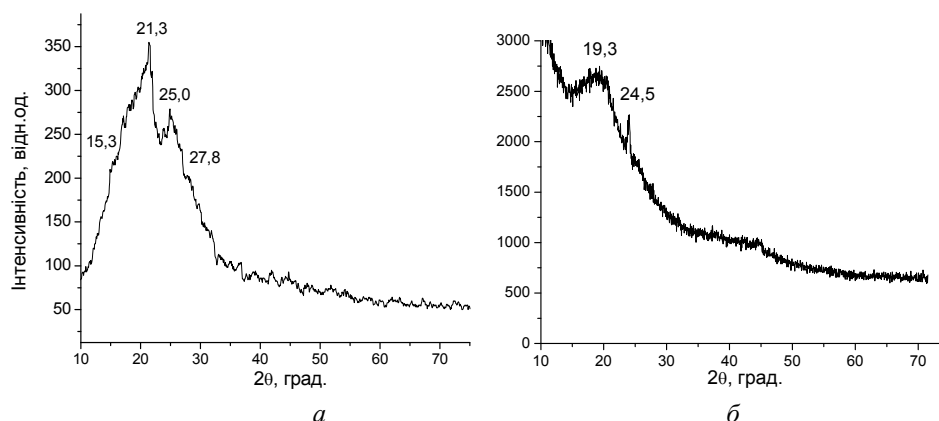
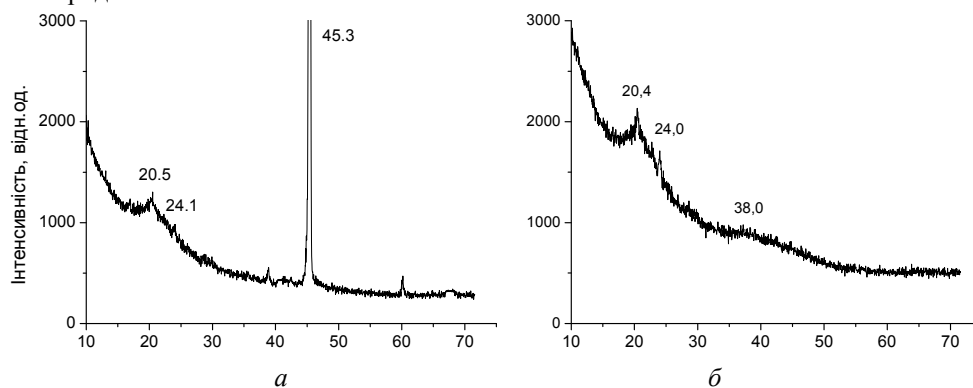


Рис. 2. Дифрактограми хімічно синтезованого ПАН: *a* – відбивання, *б* – пропускання

Як бачимо з рис. 2, *a*, на дифрактограмі ПАН на фоні аморфного гало в межах $2\theta = 10\text{--}35^\circ$, яке засвідчує наявність аморфної структури полімеру, простежуються два чіткі характеристичні піки, які означають на часткову кристалічність ПАН. Пік при $2\theta = \sim 15,3^\circ$ є маловираженим. Пік при $2\theta = \sim 21,3^\circ$ відображає вищу періодичність ділянок з паралельною орієнтацією, а пік при $2\theta = 25,0^\circ$ – вищу періодичність ділянок з перпендикулярною орієнтацією ланцюгів макромолекул [18, 19]. Такий характер дифрактограми свідчить, що отриманий продукт є частково допований і перебуває в стані емеральдинової основи (ЕМО) та емеральдинової солі (ЕМС). На дифрактограмі зразка ПАН, синтезованого в аналогічних умовах (див. рис. 2, *б*), теж простежують два піки: перший при $2\theta = \sim 19,3^\circ$, другий при $2\theta = \sim 24,5^\circ$, які є підтвердженням того, що ПАН перебуває в стані ЕМО та ЕМС [18, 19]. Характер піка при $2\theta = 19,3^\circ$ є складним (див. рис. 2, *б*), проте він підтверджує характер піка на рис. 1, *a*.

На рис. 2 зображено дифрактограми ПАН, електрохімічно осадженого у вигляді плівки на Al і електродах із АМС, відзняті безпосередньо на поверхні робочих електродів.



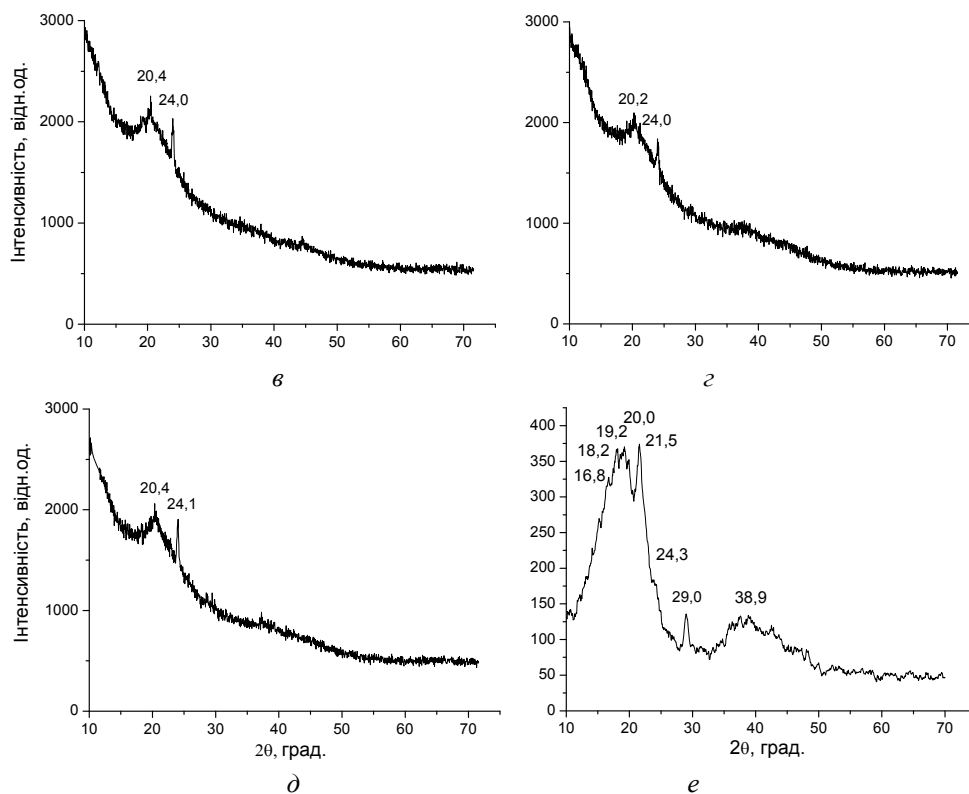


Рис. 3. Дифрактограми ПАН, осаженено на поверхні електродів: *a* – Al; *б* – AlNiY; *в* – AlNiCe; *г* – AlNiGd; *д* – AlNDy; *е* – AlNiY (розгортка потенціалу – 200–1 600 мВ)

З рис. 3, *a–e* бачимо, що на всіх дифрактограмах наявні два характеристичні для ПАН піки при $2\theta = 20,4^\circ$, який відповідає ЕМО поліаніліну, та $2\theta = 24,1^\circ$, який відповідає ЕМС поліаніліну [17–19]. Інтенсивний пік на дифрактограмі рис. 1, *a*, при $2\theta = \sim 45,0^\circ$ відповідає кристалічному алюмінію. Аморфне гало, яке простежується в межах $2\theta = 30–50^\circ$ на дифрактограмах, відповідає АМС (рис. 3, *б–e*). Характер піка при $2\theta = 20,4^\circ$ – його ширина, очевидно, може слугувати ознакою утворення структурованого поліаніліну в порах пітингів оксидних плівок, відмінного від хімічно синтезованого ПАН [15]. Інтенсивність дифракційного піка ПАН, сформованого на поверхні AlNiCe, AlNiGd та AlNDy електродів при $2\theta = \sim 24,0^\circ$, є дещо вищою, ніж інтенсивність піка при $2\theta = \sim 20,2^\circ$, що засвідчує зміну співвідношення ЕМО/ЕМС у бік ЕМС та вищу її кристалічність (гострий і вузький піки). Найнижчою є інтенсивність цих піків для зразка ПАН, сформованого на Al-електроді. Характеристичні піки при $2\theta = \sim 20,2^\circ$ для зразків ПАН на AlNiY, AlNiGd та AlNDy (див. рис. 3, *б, г, д*) є гострішими. Характер дифрактограми, зображений на рис. 3, *е*, відповідає дифрактограмі ПАН, сформованого за інших умов окиснення Ан, тобто межі розгортки потенціалу становили 200–1 600 мВ. Плівка ПАН тонша, ніж плівки,

сформовані на електродах із АМС, дифрактограми яких зображені на рис. 3, б–д. Піки при $2\theta = 18,2, 21,6$ та $29,0^\circ$ (див. рис. 3, е) належать ПАн, який під час формування в порах оксидної плівки зазнає структурних змін [15].

На рис. 4 зображені дифрактограми плівки ПАн, осадженої на AlNiY-електроді (знято безпосередньо на поверхні електрода методом пропускання) та непокритого полімером AlNiY-електрода. Як бачимо з рис. 4, б, у межах $2\theta = 15\text{--}22^\circ$ наявний невеликий максимум із гострим піком при $2\theta = 19,0^\circ$, що відповідає ЕМО поліаніліну [17–21]. Аморфне гало в межах $2\theta = 30\text{--}50^\circ$ із піком при $2\theta = \sim 38^\circ$ відповідає сплаву $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ (див. рис. 4, а і б). Пік при $2\theta = 5,6^\circ$ може означати наявність наноструктурованого поліаніліну в порах пітингів [15]. З іншого боку, подібний пік може бути характерним для оксидів із аморфною структурою, що містяться на поверхні АМС у складі $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$. Аналіз дифрактограм кристалічних сульфатів Al, Ni, Y та їхніх кристалогідратів засвідчує відсутність таких сполук у плівці ПАн на поверхні електрода.

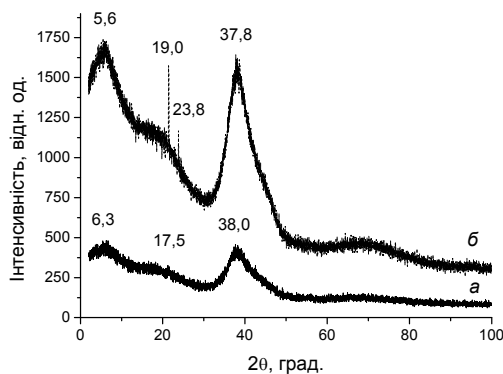


Рис. 4. Дифрактограми AlNiY-електрода: а – без плівки ПАн; б – з плівкою ПАн, сформованою при розгортці потенціалу в межах 200–1 600 мВ. Режим пропускання

Порівняльний аналіз дифрактограм, зображених на рис. 3, е і рис. 4, б, засвідчує, що характеристичні піки, властиві ПАн, є зміщеними в бік менших значень 2θ . Це може означати, що формування макромолекул ПАн у порах пітингів оксидної плівки на початкових стадіях є обмежено геометричними розмірами пітингів, а це впливає на структуру отриманого поліаніліну [15]. За цих умов характеристичний пік при $2\theta \approx 25^\circ$, властивий емеральдиновій солі ПАн, може зміщуватись до $2\theta = 23,8^\circ$ (див. рис. 3, е, 4, б).

Відомо, що поліанілін у формі емеральдинової основи є сукупністю повторюваних чергувань амінних $[-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{--N(H)}\text{--}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{--N(H)}\text{--}]$ та імінних $[-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{--N}=\text{(C}_6\text{H}_4)\text{=N--}]$ фрагментів у макромолекулі (схема 1) [20].

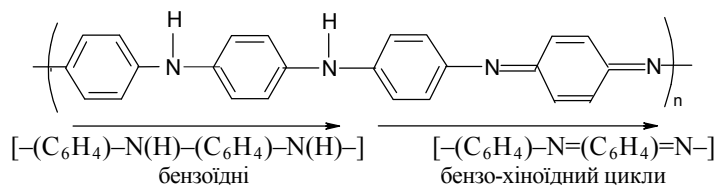
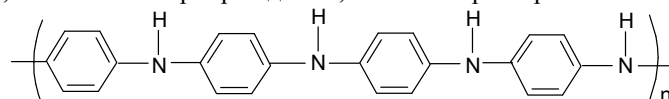


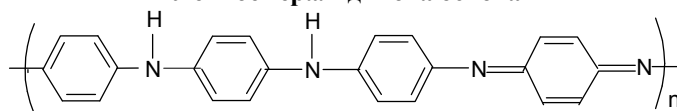
Схема 1. Повторювані амінні та імінні фрагменти макромолекули поліаніліну у стані емеральдинової основи

Емеральдинова основа – одна з непровідних форм ПАН, яка складається з однакової кількості, повторюваних одиниць відновленої $[-(C_6H_4)-N(H)-(C_6H_4)-N(H)-]$ (скорочено В–NH–В) і окисненої $[-(C_6H_4)-N=(C_6H_4)=N-]$ (скорочено В–NH–Q) форм поліаніліну. Вона відрізняється від непровідних ЛЕМ і ПНАн основи (див. схему 2) тим, що її питома електропровідність може бути змінена в межах від 10^{-10} аж до 100 См/см і більше допуванням, зокрема, водними неорганічними або органічними кислотами [4]. За таких умов відбувається протонування аміних ($-NH-$) чи імінних ($-N=$) атомів Нітрогену, яке підтримує сталим кількість електронів у полімерному ланцюзі (див. схему 2), забезпечуючи відповідну електропровідність ПАН. Під час електрохімічного синтезу, як і в разі хімічного, зазвичай утворюється ЕмС поліаніліну, яка у випадку промивання водою може частково переходити в емеральдинову основу.

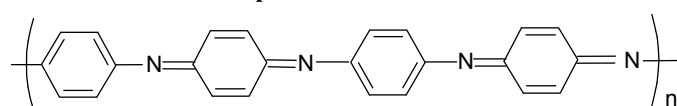
Поліанілін, як відомо [4], під дією різних хімічних чинників може змінювати свої основні форми – стани, що призводить до зміни його різних фізико-хімічних властивостей, таких як електропровідність, оптичні характеристики тощо.



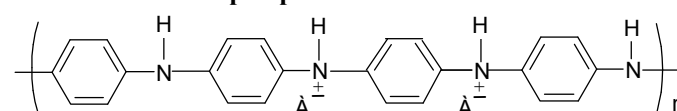
Лейкоемеральдинова основа



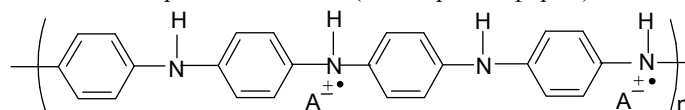
Емеральдинова основа



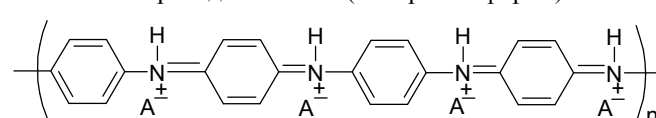
Пернігранілінова основа



Емеральдинова сіль (біполяронна форма)



Емеральдинова сіль (поляронна форма)



Пернігранілінова сіль

Схема 2. Основні форми (стани) поліаніліну

Наявність у структурі макромолекул ПАН різних з'єднань атомів та взаємодій між ними дає на ІЧ-ФП спектрі набір відповідних характеристичних смуг.

На рис. 5 зображено ІЧ-ФП спектри поліаніліну, одержаного хімічним та електрохімічним методами. Насамперед зазначимо, що максимуми характеристичних смуг можуть мати значення хвильових чисел, які відрізняються в межах $\pm 20 \text{ см}^{-1}$, що зумовлено різними типами взаємодій (внутрішньо- та міжмолекулярні, а також міжфазові водневі зв'язки тощо), які можуть відбуватися в синтезованих зразках ПАН. Зміщення характеристичних смуг залежить також від природи допувальної кислоти [21–23]. ІЧ-ФП спектри ПАН (див. рис. 5, *a*, *б*), хімічно синтезованого за методикою, описаною у [18], зображені для порівняння. Форма ІЧ-ФП спектра (див. рис. 5, *a*) в діапазоні $4\,000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ і набір характеристичних смуг з хвильовими числами $3\,452$, $3\,220$, $3\,040$, $2\,923$, $2\,853$, $1\,577$, $1\,490$, $1\,297$, $1\,242$, $1\,131$, 798 , 704 , 576 , 501 см^{-1} відповідають поліаніліну (див. таблицю), отриманому різними методами та за наявності різних допувальних агентів, а також дисперсних додатків різної природи [24–38]. Подібно до зразків хімічно синтезованого ПАН є і спектр електрохімічно синтезованих зразків ПАН (див. рис. 5, *в*).

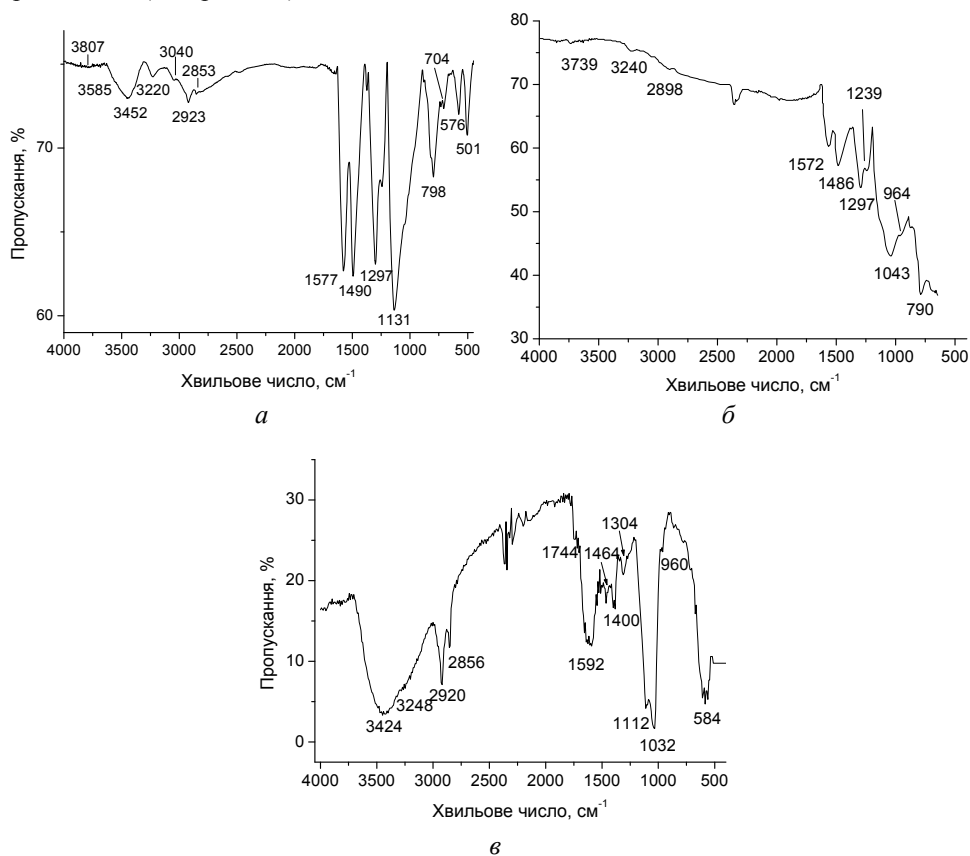


Рис. 5. ІЧ-ФП спектр ПАН: *a* – хімічно синтезованого КВг; *б* – хімічно синтезованого (таблетка ПАН, відбивання трансформовано в пропускання); *в* – електрохімічно синтезованого [14] КВг

ІЧ-ФП спектр хімічно синтезованого ПАН, записаного методом відбивання (див. рис. 5, б), подібний до спектра, записаного методом пропускання (див. рис. 5, а). Відмінність полягає в інтенсивності характеристичних смуг.

На рис. 6 зображені ІЧ-ФП спектри плівок ПАН, потенціодинамічно осаджених на поверхні електродів із Al та АМС на основі Al.

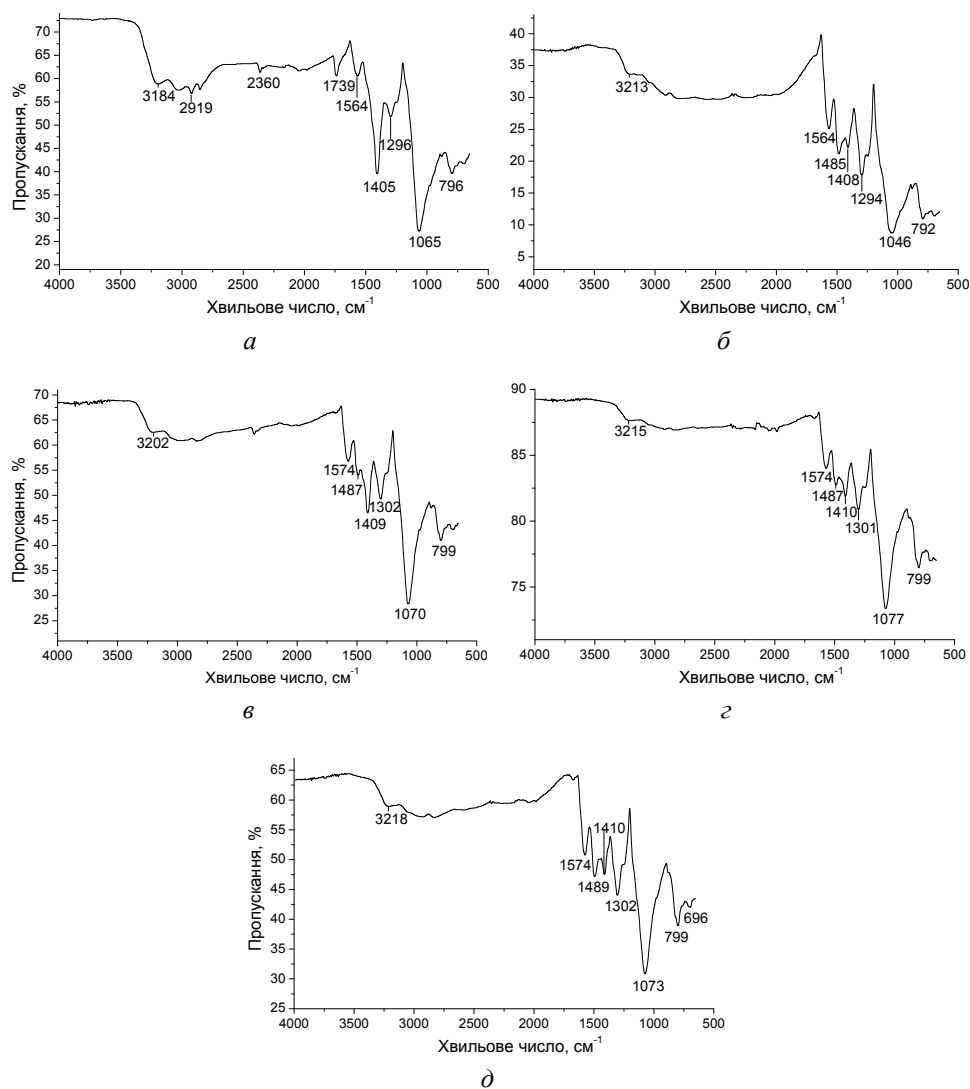


Рис. 6. ІЧ-ФП спектри ПАН. Плівки на поверхні електродів:
а – Al; б – AlNiY; в – AlNiCe; г – AlNiGd; д – AlNiDy

Характер ІЧ-ФП спектрів плівок ПАН на поверхні електродів є подібним до ІЧ-ФП спектра хімічно синтезованого ПАН (див. рис. 5, а, б). Основна структура ПАН, електрохімічно осадженого на РЕ з АМС, ідентична структурі хімічно синтезованого ПАН.

ІЧ-ФП спектрам ПАН, потенціодинамічно осаджених на РЕ, властива наявність переважної більшості з описаних вище характеристичних смуг. Зокрема, наявність гострого інтенсивного піка при $1405\text{--}410\text{ см}^{-1}$, який, очевидно, відповідає валентним коливанням Al–O зв'язку [45]. Інтенсивність цього піка для спектра ПАН на Al-електроді є досить високою (рис. 6, а), а на АМС електродах сумірною з інтенсивністю піка при $\sim 1485\text{ см}^{-1}$.

Смути в межах $3700\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ (див. рис. 5, а, таблицю) зазвичай приписують різним коливанням і взаємодіям, у тому числі водневим зв'язкам, які утворюють аміно(–NH–) і іміно(–NH⁺–), які приєднали протон, групи макромолекул ПАН між регулярно розміщеними поліаніліновими ланками [19–25]. Широка смуга при 3452 см^{-1} є наслідком накладання декількох смуг, що відповідають адсорбованій (фізично зв'язаній) чи такій, що входить у гідратну оболонку допувального іона, воді, а також воді, яка зв'язана водневими зв'язками з аміним чи іміним атомами азоту в макромолекулі ПАН [18]. Інтенсивність цієї смуги може бути дуже високою, сумірною з інтенсивностями смуг при 1577 і 1490 см^{-1} . Сюди ж може входити смуга при 3434 см^{-1} , яка відповідає валентним коливанням N–H зв'язків ароматичних амінів [26] що утворились унаслідок протонування деяких атомів азоту [27], а також смуга при 3448 см^{-1} , яку приписують коливанню зв'язку в O–H групі [28]. Широкий пік при 3455 см^{-1} та інтенсивний пік при 3450 см^{-1} автори [29] зачислили до валентних коливань N–H груп лейкомеральдинового компонента ПАН. Малоінтенсивну смугу поглинання ПАН при $\sim 3220\text{ см}^{-1}$ зачисляють до валентних коливань –NH₂⁺ груп, які відбуваються в протонірованому ПАН [30]. Смуга при 2932 см^{-1} може відповідати також структуруванню макромолекул поліаніліну (просторовому зшиванню) [32]. Слабку смугу при 2923 см^{-1} приписують валентним коливанням C–H груп ароматичного циклу, а також валентним коливанням O–H груп, що беруть участь в утворенні водневих зв'язків [24–31]. Підтвердженням цього може також слугувати відмінність піка, який відповідає коливанню бензоїдного циклу ($\sim 1500\text{ см}^{-1}$), від аналогічних піків, зумовлена структуруванням [32].

Смуга при 1738 см^{-1} може означати виникнення нового ковалентного зв'язку, очевидно, між атомами поверхні Al-електрода та макромолекулами ПАН або утворення алюмінію сульфату. Можливо, що ця смуга відповідає коливанню C=O груп у молекулах *para*-бензохінону, який утворюється внаслідок електрохімічного окиснення аніліну.

Смуга при 1577 см^{-1} відповідає C=C і C=N валентним коливанням хіноїдного, а смуга при 1486 см^{-1} – валентним коливанням C=C бензоїдного циклів у макромолекулі поліаніліну [19, 24, 30, 31, 33, 34]. Зазначимо, що смуга при $\sim 1577\text{ см}^{-1}$ є достатньо інтенсивною для ІЧ-ФП спектрів різних зразків ПАН, однак її інтенсивність практично завжди дещо менша щодо інтенсивності смуги при $\sim 1490\text{ см}^{-1}$, хоча інколи інтенсивність “бензоїдної” смуги значно перевищує інтенсивність “хіноїдної” [35]. На думку авторів, різниця у співвідношеннях цих смуг є ознакою домінування структури з бензоїдним характером (інтенсивність піка при $\sim 1486\text{ см}^{-1}$ вища). Співвідношення інтенсивностей смуг, що відповідають деформаційним коливанням C=C хіноїдного ($\sim 1580\text{ см}^{-1}$) і бензоїдного ($\sim 1490\text{ см}^{-1}$) циклів, є практично незмінною для допованого та дедопованого поліаніліну [21, 36], а також практично не залежить від природи

неорганічної кислоти (допанта), за наявності якої синтезований ПАн [22, 36]. Відносна інтенсивність характеристичних смуг, що відповідають коливанням хіноїдних і бензоїдних циклів, залежить від природи допувального компонента (неорганічні й органічні кислоти) [36]. Ці ж автори довели, що у випадку полімеральдинової основи інтенсивність смуги бензоїдного циклу є значно вищою від інтенсивності смуги хіноїдного циклу.

Основні характеристичні смуги груп атомів у макромолекулі поліаніліну

Хвильове число (положення смуги)±20, см ⁻¹	Стан ПАн	Форма смуги (піка)	Література
3 448	ЕмС і ЕмО	Гострий (середньої інтенсивності)	[18–25]
3 415	ЕмС і ЕмО	Широкий, слабоінтенсивний	[30]
3 386	ПАн-ЕмО	Широкий, слабоінтенсивний	[18–25]
3 250	ПАн-ЕмС	Широкий, слабоінтенсивний	[24, 25, 30]
3 225 (3 200)	ЕмС і ЕмО	Широкий, слабоінтенсивний	[19–24, 25, 38]
3 150	ПАн-ЕмС	Широкий, слабоінтенсивний	[24, 25]
3 065 (3 047)	ЕмС і ЕмО	Широкий, слабоінтенсивний	[24, 25]
2 995	ЕмС	Широкий, слабоінтенсивний	[24, 25]
2 932	ЕмС і ЕмО	Гострий, слабоінтенсивний	[25, 31, 32, 38]
2 922	ЕмС і ЕмО	Широкий, слабоінтенсивний	[24, 25]
2 848	ЕмС	Гострий і малоінтенсивний	[24, 25]
2 505	ЕмС	Широкий	[25, 35]
1 556	ЕмС і ЕмО	Інтенсивний і гострий	[18–35]
1 479	ПАн-ЕмС і ПАн-ЕмО	Інтенсивний і гострий	[18–35]
1 365	ЕмС і ЕмО	Слабоінтенсивний і гострий	[18–35]
1 297	ЕмС і ЕмО	Інтенсивний і гострий	[18–35]
1 241	ЕмС	Слабоінтенсивний (плече)	[15, 18–35]
1 144	ЕмС	Гострий і крутий	[18–35]
1 109	ЕмС	Гострий і крутий	[23, 25]
1 043	ЕмС	Широкий і інтенсивний Слабоінтенсивний (плече)	[25]
798	ЕмС і ЕмО	Гострий (середньої інтенсивності)	[18–38]
704	ЕмС	Гострий і слабоінтенсивний	[22]
584 (576)	ЕмС	Гострий і слабоінтенсивний	[25, 33]
501	ЕмС і ЕмО	Гострий і слабоінтенсивний	[22, 24, 25, 39, 40]

Роздвоєна смуга з піками при ~1 297 (інтенсивна) та 1 242 см⁻¹ (плече) відповідає валентним коливанням С–N зв'язків і деформаційним площинним коливанням С–Н зв'язків вторинних ароматичних амінів та валентним коливанням –C–N⁺– груп (окиснений чи протонований стан), що є ознакою допованого стану поліаніліну (див. схема 2), який має високу електропровідність [15, 31, 36–41]. Інтенсивність цієї смуги

засвідчує ступінь допування полімеру, тобто наявність солі емеральдину [31], а відповідно, і електропровідність. Допування–протонування відбувається по імінних атомах азоту макромолекул ПАН з утворенням напівхіноїдних катіон-радикалів, які є так званими поляронами (схема 2) [24]. Смути при 1 141 і 820 cm^{-1} відповідають коливанням груп В–NH–Q або В–NH–В, які формуються реакцією допування [41].

Загалом поглинання бензоїдних циклів ПАН відповідає серія характеристичних смуг, які простежуються на ІЧ-ФП спектрах при хвильових числах 1 506, 1 444, і 821 cm^{-1} , а поглинання хіноїдних циклів – смуги при 1 574 і 1 172 cm^{-1} [40].

Інтенсивна смуга при 1 131 cm^{-1} відповідає площинним коливанням С–Н зв'язків бензольного кільця, у тому числі С–Н груп перніграніліну [34]. Уважають, що ця смуга ($\sim 1\,130\ \text{cm}^{-1}$) є мірою ступеня електронної делокалізації і, отже, це – характеристична смуга питомої електропровідності ПАН. Інтенсивність цієї смуги теж означає на ступінь допування полімеру – а відтак, і його електропровідність [31], і може змінюватись залежно від ступеня допування та природи допувального компонента [42].

Смугу при 830 cm^{-1} зачисляють до позаплощинних, а смугу при 796 cm^{-1} – до деформаційних площинних коливань С–Н груп бензенових циклів, вона є своєрідним ключем для визначення типу заміщення в бензеновому ядрі, а саме – 1,4 (*пара*) заміщення [43, 44]. Хоча за цих хвильових чисел може проявлятися смуга зв'язку Me–O в композитах ПАН/оксиди металів [42].

Смути при хвильових числах 576, 880 (як плече), 1 020, 1 240 і 1 340 cm^{-1} (також як плече) подібні до тих, що простежуються для HSO_4^- у водному розчині [36], а смуга при 1 107 cm^{-1} – для SO_4^{2-} [23] як допуючим поліанілін компонентом. Уважають, що в разі окиснення Ан у середовищі сульфатної кислоти допуючим ПАН іоном є іон HSO_4^- [23].

Природа інтенсивної смуги при 1 408 cm^{-1} потребує ретельного дослідження. На ІЧ-ФП спектрі ПАН, наведеному в [2], гальваностатично осадженому на сплаві Al2024 T6, простежується гостра смуга при 1 380 cm^{-1} , однак її природу не визначено. Гострі малоінтенсивні смуги при 1 415 cm^{-1} простежуються на ІЧ-ФП спектрі композита ПАН/пемза [46], однак їхню природу теж не з'ясовано. До складу пемзи входить Al_2O_3 , можливо, що ця смуга відповідає коливанню зв'язку Al–O. Ідентичні спектри отримані авторами [47] в ході синтезу композитів ПАН/активованій карбон, та природу піка при 1 400 cm^{-1} не обговорено. Слабкий гострий пік при $\sim 1\,410\ \text{cm}^{-1}$ на фоні піка при 1 470 cm^{-1} , який простежується на ІЧ-ФП спектрі ПАН/додецилбензенсульфонова кислота, не приписують якимось взаємодіям [31]. На підставі аналізу даних [2, 31, 45, 47], а також з огляду на природу робочих електродів та умов потенціодинамічного осадження ПАН можна стверджувати, що цей пік належить зв'язку Al–O. Зростання інтенсивності піка при 1 405 cm^{-1} для зразка ПАН, осадженого на Al-електроді (див. рис. 6, а), очевидно, зумовлена збільшенням вмісту $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ у складі плівки ПАН [16, 17].

На ІЧ-ФП спектрах електрохімічно осаджених плівок ПАН на РЕ із АМС простежується зміщення основних характеристичних смуг (див. рис. 6) стосовно Al-електрода ($\sim 1\,564\ \text{cm}^{-1}$) у короткохвильову ділянку спектра для AlNiY-електрода до $\sim 1\,564$ і 1 485 cm^{-1} , тоді як основні характеристичні смуги плівок ПАН на електродах складу AlNiCe, AlNiGd і AlNiDu “хіноїдна” смуга є при 1 574 cm^{-1} , тоді як для “бензоїдної” смуги

$\sim 1487\text{ cm}^{-1}$ простежуються деякі невеликі зміщення. Значнішими стосовно характеристичної смуги при 1065 cm^{-1} для Al-електрода є батохромне зміщення цієї характеристичної смуги для AlNiY-електрода ($\sim 1046\text{ cm}^{-1}$) і гіпсхромне зміщення для плівок ПАН на AlNiCe ($\sim 1070\text{ cm}^{-1}$), AlNiDu ($\sim 1073\text{ cm}^{-1}$), а також AlNiGd-електрода ($\sim 1076\text{ cm}^{-1}$).

Форма ІЧ-ФП спектра (див. рис. 5, в) в діапазоні $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ і набір характеристичних смуг з хвильовими числами $3424, 2920, 2856, 1744, 1592, 1464, 1112$ і 1032 cm^{-1} головню відповідають поліаніліну, отриманому різними методами [17–19, 36–41]. Інтенсивність смуги при 1464 cm^{-1} є досить низькою, нижчою, ніж інтенсивність смуги при 1592 cm^{-1} , що може означати переважане формування хіноїдних циклів у макромолекулах ПАН, зумовлене високим потенціалом окиснення Ан, що призводить до утворення перніграніліну (див. схему 2). Подібної форми смуги в межах $1600\text{--}1325\text{ cm}^{-1}$ – слабо інтенсивний гострий пік при 1400 cm^{-1} подібний до піка, властивого ПАН, електрохімічно осадженому на алюмінієвому сплаві марки Al2024 T6, зафіксовані на ІЧ-ФП спектрах [2]. Відомо, що смуга при 1400 cm^{-1} належить валентному коливанию зв'язку Al–O [45]. Висока інтенсивність смуги при 3424 cm^{-1} щодо смуг, розташованих у межах $2000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, може також свідчити про сильну міжфазову взаємодію макромолекул ПАН завдяки утворенню водневих зв'язків з поверхневою оксидною плівкою або з наявними в полімерній плівці продуктами розчинення оксидного шару і частково поверхні AlNiY-електрода [19]. Висока інтенсивність смуг при 1112 cm^{-1} засвідчує високий ступінь допування полімеру, тобто наявність солі перніграніліну [23, 25]. Розщеплення цієї смуги, імовірно, зумовлене міжфазовою взаємодією макромолекул ПАН з часточками продуктів розчинення оксидної плівки і поверхні електрода [48]. Наявність слабкої смуги при 1744 cm^{-1} відповідає поглинанню C=O груп що належать *para*-бензохінону, який утворюється за високих потенціалів окиснення Ан і може бути ознакою окиснення полімеру (див. рис. 3, в) [49, 50].

Отже, на підставі отриманих експериментальних результатів можна зробити висновок, що продукти потенціодинамічного окиснення аніліну на поверхні полікристалічного алюмінію та Al-вмісних аморфних металевих сплавів є поліаніліном із переважною аморфною структурою з кристалічними включеннями, що відповідають емеральдиновій основі та емеральдиновій солі, як одним із основних станів поліаніліну.

Формування плівки поліаніліну на поверхні робочих електродів у разі окиснення аніліну на початкових стадіях відбувається в порах пітингів оксидної плівки, що приводить до утворення відмінних за структурою макромолекул поліаніліну, “затиснутих” у каналах пор пітингів. У структуру утворених плівок поліаніліну на поверхні АМС включені алюмінієвмісні продукти розчинення оксидної плівки, головню, солі алюміній сульфату $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2$, що проявляється на ІЧ-ФП спектрах характеристичною смугою при 1410 cm^{-1} . Інтенсивність цієї смуги на ІЧ-ФП спектрі ПАН на Al-електроді є досить високою, що свідчить про високий вміст алюмінієвої сполуки у плівці ПАН. Поліанілін, електрохімічно осаджений на поверхні робочих електродів із Al та АМС складу $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8(\text{PЗМ})_5$, де *РЗМ*: Y, Ce, Gd і Du, перебуває у формі емеральдиновій основі та емеральдиновій солі з утворених 1,4 приєднанням молекул аніліну, тобто “голова до хвоста”.

Загалом структура плівок поліаніліну, потенціодинамічно осаджених на поверхні аморфних металевих сплавів складу $Al_{87}Ni_8Y_5$, $Al_{87}Ni_8Ce_5$, $Al_{87}Ni_8Gd_5$, $Al_{87}Ni_8Dy_5$, подібна до структури поліаніліну, хімічно синтезованого традиційним методом та допованого в ході синтезу сульфатною кислотою.

1. *Огурцов Н.А., Шановал Г.С.* Каталитическое действие полианилина в процессе ингибирования коррозии стали // Катализ и нефтехимия. 2001. № 9–10. С. 5–12.
2. *Karpagam V., Sathiyarayanan S., Venkatachari G.* Studies on corrosion protection of Al2024 T6 alloy by electropolymerized polyaniline coating // Curr. Appl. Phys. 2008. Vol. 8. P. 93–98.
3. *Shabani-Nooshabadi M., Ghoreishi S.M., Behpou M.* Electropolymerized polyaniline coatings on aluminum alloy 3004 and their corrosion protection performance // Electrochim. Acta. 2009. Vol. 54. P. 6989–6995.
4. *Malinauskas A.* Chemical deposition of conducting polymers // Polymer. 2001. Vol. 42. Is. 9. P. 3957–3972.
5. *Яцишин М., Демчина І., Ковальчук Є.* Електрохімічне осадження поліаніліну на металевих субстратах. Морфологія та структура плівок // Праці НТШ. Сер. Хем. і біохем. 2011. Т. 28. С. 28–39.
6. *Conroy K.G., Breslin C.B.* The electrochemical deposition of polyaniline at pure aluminium: electrochemical activity and corrosion protection properties // Electrochim. Acta. 2003. Vol. 48. P. 721–732.
7. *McGovern W. R., Schmutz P., Buchheit R.G., McCreery R.L.* Formation of Chromate Conversion Coatings on Al-Cu-Mg Intermetallic Compounds and Alloys // J. Electrochem. Soc. 2000. Vol. 147. Is. 12. P. 4494–4501.
8. *Pournaghi-Azar M.H., Habibi B.* Electropolymerization of aniline in acid media on the bare and chemically pretreated aluminum electrodes. A comparative characterization of the polyaniline deposited electrodes // Electrochim. Acta. 2007. Vol. 52. P. 4222–4230.
9. *Яцишин М., Гринда Ю., Ковальчук Є.* Електрохімічне окиснення піролу на алюмінії в лужному середовищі // Наук. вісн. Чернів. ун-ту. Вип. 401. Хімія. 2008. С. 217–219.
10. *Яцишин М., Ясницька М., Хрущ В., Ковальчук Є.* Електрохімічний синтез поліпіролу на алюмінієвих електродах у лужному середовищі // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 2008. Вип. 49. Ч. 2. С. 151–159.
11. *Kamaraj K., Sathiyarayanan S., Venkatachari G.* Electropolymerised polyaniline films on AA 7075 alloy and its corrosion protection performance // Progr. Org. Coat. 2009. Vol. 64. P. 67–73.
12. *Saidman S.B.* The effect of pH on the electrochemical polymerisation of pyrrole on aluminium // J. Electroanal. Chem. 2002. Vol. 534. P. 39–45.
13. *Naio K., Takeda M., Kanno H. et al.* Simultaneous electrochemical formation of Al_2O_3 /polypyrrole layers (I): effect of electrolyte anion in formation process // Electrochim. Acta. 2000. Vol. 45. N 20. P. 3413–3421.
14. *Yatsyshyn M.M., Boichyshyn L.M., Demchyna I.I., Nosenko V.K.* Electrochemical Oxidation of Aniline on the Surface of an Amorphous Metal Alloy $Al_{87}Ni_8Y_5$ // Russ. J. Electrochem. 2012. Vol. 48. N 5. P. 502–508.

15. *Bhadra S., Singha N.K., Khastgir D.* Electrochemical Synthesis of Polyaniline and Its Comparison with Chemically Synthesized Polyaniline // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 104. P. 1900–1904.
16. *Яцишин М.М., Бойчишин Л.М., Ковальчук Є.П.* та ін. Морфологія плівок поліаніліну на поверхні аморфного металевого сплаву $Al_{87}Y_8Ni_5$ // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2012. Т. 3, №1. С. 74–81.
17. *Яцишин М.М., Демчина І.І., Мудрий С.І., Серкіз Р.Я.* Морфологія потенціодинамічно осаджених плівок поліаніліну на поверхні аморфних металевих стопів складу $Al_{87}Ni_8(P3M)_5$ // *Фізика і хімія тв. тіла*. 2013. № 3. С. 593–601.
18. *Яцишин М., Гринда Ю., Кунько А., Думанчук Н.* Термічна стабільність композитів поліанілін/кремнезем-глауконіт // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2011. Вип. 52. С. 268–276.
19. *Li X.* Improving the electrochemical properties of polyaniline by co-doping with titanium ions and protonic acid // *Electrochim. Acta*. 2009. Vol. 54. P. 5634–5639.
20. *Lee H.-T., Wang C.-C.* Effects of Interactions Among Polyaniline, Camphorsulfonic Acid and Silica on the Structure and Properties of Their Conductive Hybrids // *Polym. Eng. Sci.* 2008. Vol. 48. P. 439–447.
21. *Yin J., Zhao X., Xia X. et al.* Electrorheological fluids based on nano-fibrous polyaniline // *Polymer*. 2008. Vol. 49. P. 4413–4419.
22. *Wu J., Tang Q., Qinghua Li, Lin J.* Self-assembly growth of oriented polyaniline arrays: A morphology and structure study // *Polymer*. 2008. Vol. 49. P. 5262–5267.
23. *Gemeay A.H., Mansour I.A., El-Sharkawy R.G., Zaki A.B.* Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites via oxidative polymerization: Effect of acids // *Eur. Polym. J.* 2005. Vol. 41. P. 2575–2583.
24. *Šeděnková I., Trchová M., Blinova N.V., Stejskal J.* In-situ polymerized polyaniline films. Preparation in solutions of hydrochloric, sulfuric, or phosphoric acid // *Thin Sol. Films*. 2006. Vol. 515. P. 1640–1646.
25. *Mentus S., Cric-Marjanovic G., Trchova M., Stejskal J.* Conducting carbonized polyaniline Nanotubes // *Nanotechnology*. 2009. Vol. 20. P. 245601–245611.
26. *Binh P.T.* Electrochemical Polymerization of Aniline by Current Pulse Method in the Presence of m-Aminobenzoic Acid in Chlorhydric Acid Solution // *Macromol. Symp.* 2007. Vol. 249–250. P. 228–233.
27. *Yu Q.-Z., Shi M.-M., Deng M., Wang M.* Morphology and conductivity of polyaniline sub-micron fibers prepared by electrospinning // *Mater. Sci. Eng. B*. 2008. Vol. 150. P. 70–76.
28. *Li X., Li X., Wang G.* Fibrillar polyaniline/diatomite composite synthesized by one-step in situ polymerization method // *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 249. P. 266–270.
29. *Ren L., Li K., Chen X.* Soft template method to synthesize polyaniline microtubes doped with methyl orange // *Polym. Bull.* 2009. Vol. 63. P. 15–21.
30. *Dhawale D.S., Salunkhe R.R., Jamadade V.S. et al.* Hydrophilic polyaniline nanofibrous architecture using electrosynthesis method for supercapacitor application // *Curr. Appl. Phys.* 2010. Vol. 10. P. 904–909.
31. *Yang J., Ding Y., Zhang J.* Uniform rice-like nanostructured polyanilines with highly crystallinity prepared in dodecylbenzene sulfonic acid micelles // *Mater. Chem. Phys.* 2008. Vol. 112. P. 322–324.

32. *Karim M.R., Lim K.T., Lee C.J.* et al. Synthesis of Core-Shell Silver–Polyaniline Nanocomposites by Gamma Radiolysis Method // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2007. Vol. 45. P. 5741–5747.
33. *Amrithesh M., Aravind S., Jayalekshmi S., Jayasree R.S.* Polyaniline doped with orthophosphoric acid—A material with prospects for optoelectronic applications // *J. Alloy. Compd.* 2008. Vol. 458. P. 532–535.
34. *Li X., Gao Y., Zhang X.* et al. Polyaniline/CuCl nanocomposites prepared by UV rays irradiation // *Mater. Lett.* 2008. Vol. 62. P. 2237–2240.
35. *Chowdhury P., Saha B.* Potassium Iodate–Initiated Polymerization of Aniline // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 103. P. 1626–1631.
36. *Lizarraga L., Andrade E.M., Molina F.V.* Swelling and volume changes of polyaniline upon redox switching // *J. Electroanal. Chem.* 2004. Vol. 561. P. 127–135.
37. *Parsa A., Ghani S.A.* The improvement of free-radical scavenging capacity of the phosphate medium electrosynthesized polyaniline // *Electrochim. Acta.* 2009. Vol. 54. P. 2856–2860.
38. *Jadhav S.V., Puri V.* Microwave study of chemically synthesized conducting polyaniline on alumina // *Synth. Met.* 2008. Vol. 158. P. 883–887.
39. *Hu Z.-A., Xie Y.-L., Wang Y.-X.* et al. Polyaniline/SnO₂ nanocomposite for supercapacitor applications // *Mater. Chem. Phys.* 2009. Vol. 114. P. 990–99.
40. *Cruz-Estrada R.H.* On the characterization of an electrically conductive polyaniline complex // *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. P. 511–518.
41. *Binitha N.N., Sugunan S.* Polyaniline/Pillared Montmorillonite Clay Composite Nanofibers // *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. Vol. 107. P. 3367–3372.
42. *Xu J.-C., Liu W.-M., Li H.-L.* Titanium dioxide doped polyaniline // *Mater. Sci. Engineer. C.* 2005. Vol. 25. P. 444–447.
43. *Subramania A., Devi S. L.* Polyaniline nanofibers by surfactant-assisted dilute polymerization for supercapacitor applications // *Polym. Adv. Technol.* 2008. Vol. 19. P. 725–727.
44. *Geng L., Zhao Y., Huang X.* et al. Characterization and gas sensitivity study of polyaniline/SnO₂ hybrid material prepared by hydrothermal route // *Sens. Actuators B.* 2007. Vol. 120. P. 568–572.
45. *Karthikeyan M., Kumar K.K.S., Elango K.P.* Conducting polymer/alumina composites as viable adsorbents for the removal of fluoride ions from aqueous solution // *J. Fluor. Chem.* 2009. Vol. 130. P. 894–901.
46. *Gok A., Gode F., Turkaslan B.* Synthesis and characterization of polyaniline/pumice (PAn/Pmc) composite // *Mater. Sci. Eng. B.* 2006. Vol. 133. P. 20–25.
47. *Zengin H., Kalayci G.* Synthesis and characterization of polyaniline/activated carbon composites and preparation of conductive films // *Mater. Chem. Phys.* 2010. Vol. 120. P. 46–53.
48. *Bian C., Yu A., Wu H.* Fibriform polyaniline/nano-TiO₂ composite as an electrode material for aqueous redox supercapacitors // *Electrochem. Commun.* 2009. Vol. 11. P. 266–269.
49. *Sazou D., Georgolios C.* Formation of conducting polyaniline coatings on iron surfaces by electropolymerization of aniline in aqueous solutions // *J. Electroanal. Chem.* 1997. Vol. 429. P. 81–93.
50. *Xing S., Zhao G., Yuan Y.* Preparation of Polyaniline–Polypyrrole Composite Sub-Micro Fibers via Interfacial Polymerization // *Polym. Composite.* 2009. Vol. 29. P. 22–26.

THE STRUCTURE OF THE POLYANILINE IN THE FILMS DEPOSITED ELECTROCHEMICALLY ON THE SURFACE OF ALUMINIUM-CONTAINING ELECTRODES

M. Yatsyshyn

*Ivan Franko National University of Lviv
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: m_yatsyshyn@franko.lviv.ua*

The aniline electrochemical oxidation with use aluminium-containing metallic electrodes, namely polycrystalline aluminium and amorphous metallic alloys with $Al_{87}Ni_8(REM)_5$ composition, where $REM \equiv Y, Ce, Gd$ and Dy , has been carried out in the potentiodynamic mode in the 0,5 M H_2SO_4 aqueous solutions. X-ray phase analysis diffraction of the produced films indicated that it are polyaniline (PAn) in the emeraldine base and emeraldine salt state with prevalent amorphous structure and crystalline inclusions.

It was determined that polyaniline film formation during initial stage of aniline oxidation proceeds in the pits of oxide layer on the surface of working electrode. The aluminium-containing products of the dissolution of surface oxide film, aluminium sulfate generally, includes in the structure of deposited polyaniline films. It is confirms by presence of characteristic band at 1410 cm^{-1} in the FTIR spectra of polymeric products. The high intensity of this band testifies to high content of this compound in the PAn films.

The results of comparative analysis indicated that the structure of PAn films which were synthesized electrochemically in potentiodynamical mode on the surface of $Al_{87}Ni_8Y_5$, $Al_{87}Ni_8Ce_5$, $Al_{87}Ni_8Gd_5$, and $Al_{87}Ni_8Dy_5$ amorphous metallic alloy is similar to synthesized traditionally by chemical method and doped by sulfuric acid in the course of synthesis PAn structure.

Key words: aniline, polyaniline, electrode, potentiodynamic mode, films, surface, alumina, aluminium amorphous alloys, structure.

СТРУКТУРА ПОЛИАНИЛИНА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ СФОРМИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЙ СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОДОВ

М. Яцишин

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина,
e-mail: m_yatsyshyn@franko.lviv.ua*

На основании анализа результатов рентгенофазового и ИЧ-ФП спектрального анализов исследовано структуру продуктов потенциодинамического окисления анилина на поверхности электродов из поликристаллического алюминия и аморфных металлических сплавов на основании алюминия состава $Al_{87}Ni_8(PZM)_5$, где $PZM: Y, Ce, Gd$ и Dy . Показано, что эти продукты – пленки – есть полианилином с преобладающей аморфной структурой с кристаллическими включениями, что соответствуют эмеральдиновому основанию и эмеральдиновой соли как одним из основных форм полианилина.

В структуру полученных пленок полианилина на поверхности рабочих электродов из алюминия и АМС на основании алюминия включены продукты, содержащие алюминий, в результате анодного и химического растворения оксидных пленок, в основном, соли алюминий сульфата – $Al_2(SO_4)_3$, что проявляется на ИЧ-ФП спектрах характеристической полосой при 1410 см^{-1} .

Установлено, что структура пленок полианилина соответствует структуре химически синтезированного полианилина в присутствии серной кислоты и допированного в ходе синтеза серной кислотой.

Ключевые слова: анилин, полианилин, электроды, потенциодинамическое окисление, пленки, поверхность, алюминий, аморфные металлические сплавы, структура.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2013

Прийнята до друку 19.12.2013