

УДК 541.699+546

## ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПОТЕНЦІОДИНАМІЧНО ОСАДЖЕНИХ ПЛІВОК ПОЛІАНІЛІНУ НА АЛЮМІНІЙВМІСНИХ ЕЛЕКТРОДАХ

І. Демчина, М. Яцишин, Л. Бойчишин, Р. Серкіз, Н. Пандяк

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

Досліджено електрохімічне окиснення аніліну потенціодинамічним методом на електродах із полікристалічного алюмінієвого та аморфного металевго сплаву складу  $Al_{87}Ni_8Y_5$ . З'ясовано, що реакціям на двох електродах властивий індукційний період, зумовлений наявністю оксидної плівки на поверхні електродів. Утворені плівки є мікроструктурами сітчастого типу, поверхнева морфологія яких залежить від природи електрода. Плівка поліаніліну на  $Al_{87}Ni_8Y_5$  електроді щільніша. Поверхневу морфологію досліджено за допомогою РЕМ-мікроаналізатора.

*Ключові слова:* анілін, поліанілін, потенціодинамічне окиснення, плівка поліаніліну, кристалічність, стабільність, структура, поверхнева морфологія.

Одним із важливих методів синтезу електропровідних полімерів (ЕПП) і, зокрема, поліаніліну (ПАН) є електрохімічне окиснення аніліну (АН) на електродах різної природи [1]. У багатьох випадках робочими електродами (РЕ) слугують неблагородні (активні) метали – Ti, Cr, Ni, Al, In, Fe, Pb [2–6], сплави на основі заліза [7], кристалічні сплави на основі алюмінію [8–10], а також аморфний металевий сплав складу  $Al_{87}Ni_8Y_5$  [11]. Для таких електродних матеріалів характерна наявність на поверхні стійкої оксидної плівки, яка змінює кінетику реакції та механізм електронного перенесення під час електрополімеризації [3]. Однак у разі тривалої експлуатації чи зберігання систем активний метал/плівка електропровідного полімеру їхні електричні властивості можуть змінюватись завдяки процесам окиснення поверхні металу на межі метал/полімер.

Алюміній та сплави на його основі є прийнятними субстратами для електрохімічного осадження поліаніліну у вигляді плівок різної структури і морфології [11–14].

ЕПП, нанесені на поверхню алюмінію чи сплавів на його основі, можна використовувати, як електродні матеріали [15–17], антикорозійні покриття [18–20], елементи електрооптичних і електрохромних пристроїв [21], суперконденсаторів [22] чи сенсорів [12, 13, 23, 24], штучних м'язів [25] та ін.

Електроосадження полімерів на неблагородних металах, а особливо без спеціальної попередньої підготовки поверхні електродів, є дуже цікавою науковою і практичною проблемою. Актуальним також є пошук провідних субстратів для електрохімічного синтезу ЕПП. Високостабільна оксидна плівка на алюмінії та сплавах на його основі дещо обмежує їхнє використання як електродів для електрохімічного окиснення ароматичних амінів. Окрім того, наявна оксидна плівка може сприяти утворенню адгезивних покриттів електропровідних полімерів у ході електрохімічного окиснення аміноаренів.

Нашою метою було порівняльне дослідження електрохімічного (потенціодинамічного) окиснення аніліну на електродах із полікристалічного алюмінієвого та аморфного сплаву складу  $Al_{87}Ni_8Y_5$  у водних розчинах 0,5 М  $H_2SO_4$ , а також морфології отриманих плівок поліаніліну.

Робочими електродами (РЕ) слугували зразки алюмінієвої фольги (99 % Al) товщиною 20 мкм та аморфного сплаву на основі алюмінію складу  $Al_{87}Ni_8Y_5$  (AlNiY) у вигляді пластинок товщиною 40 мкм із розмірами 2,0×0,2 см із робочою поверхнею 0,2 см<sup>2</sup> [11, 14]. Робочі електроди перед дослідженням промивали етиловим спиртом і сушили за кімнатної температури.

Як розчинник використовували воду – бідистилат. Електролітом слугували фіксанальні розчини сульфатної кислоти. Анілін (99,5 %) застосовували марки фірми “Aldrich” після перегонки у вакуумі. Етиловий спирт переганяли за звичайних умов.

Окиснення аніліну проводили потенціодинамічним методом на установці ЭСВ-1 для електрохемілюмінесцентних і електрохімічних вимірювань за трьохелектродною схемою з хлоросрібним електродом порівняння. Протиелектродом слугувала платинова пластинка розміром 1×1 см. Для дослідження морфології одержаних поліанілінових шарів на РЕ електродах використовували растровий електронний мікроскоп-аналізатор РЕММА-102-02.

Електроосадження ПАН проводили з 0,5 М водного розчину Ан в 0,5 М  $H_2SO_4$  на обох боках Al та AlNiY електрода одночасно за швидкості розгортки потенціалу 50 мВ/с у межах від –200 до 1 200 мВ.

На рис. 1 зображено ЦВА-криві Al та AlNiY електродів у 0,25 М розчині Ан в 0,5 М  $H_2SO_4$ . Окиснення аніліну (Ан) на Al-електроді розпочинається при ~1 015 мВ, однак чітко сформованого піка, що відповідає окисненню мономеру та окисно-відновним перетворенням ПАН, на цьому електроді не простежується протягом тривалого сканування потенціалу (24 цикли). Після 25 циклів на анодній гілці ЦВА кривої Al-електрода простежується формування анодного піка за потенціалу ~200 мВ, що, як відомо, відповідає окиснювальному перетворенню лейкоемеральдинової (ЛЕМ) основи в емеральдинову (Ем) сіль. Другий менш інтенсивний анодний пік формується при  $E \approx 650$  мВ і відповідає перетворенню Ем в пернігранілін (ПНАн). На катодній гілці простежується інтенсивний пік при  $E \approx 500$  мВ і менш інтенсивний пік при  $E \approx 80$  мВ, що відповідає відновлювальним перетворенням пернігранілін/емеральдин (ПНАн/Ем) і емеральдину в лейкоемеральдин (Ем/ЛЕм), відповідно.

Очевидно, що формування ПАН за таких умов відбувається в пітингових утвореннях окисної плівки Al-електрода. В наступних циклах ці піки стають більшими за значеннями струмів окиснення. Збільшення кількості циклів веде до зміщення потенціалу першого анодного піка (ЛЕм/Ем) в анодний бік (див. рис. 1, а).

Окиснення Ан на AlYNi-електроді розпочинається аж у 4му циклі розгортання потенціалу, його описує малоінтенсивний анодний пік (див. рис. 1, б). Після цього починають виявлятися катодний та два анодні піки, що відповідають перетворенням поліаніліну. Пік окиснення ЛЕм/Ем формується при  $E = 400$  мВ і постійно зміщується в анодний бік з кожним наступним циклом. Другий анодний пік при  $E \approx 1150$  мВ відповідає окисненню Ем/ПНАн. Пік, що відповідає відновному переходу ПНАн/Ем, виявляється при  $E \approx 250$  мВ, з наступними циклами дещо зміщується в катодний бік. Електрохімічні перетворення ПАН на AlYNi-електроді є більш необоротними й відбуваються з певними затрудненнями.

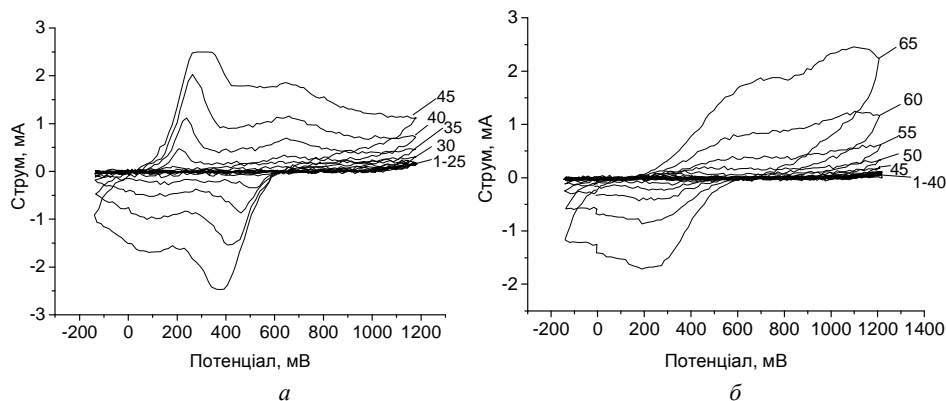


Рис. 1. ЦВА-криві Al (а) та AlYNi (б) електродів у 0,25 М розчині Ан в 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 цикли). Швидкість розгортки потенціалу – 50 мВ/с

На рис. 2 зображені кінетичні криві формування струмів анодного піка на Al-електроді при  $E = \sim 200\text{--}250$  мВ та AlYNi-електроді при  $E = \sim 650\text{--}700$  мВ.

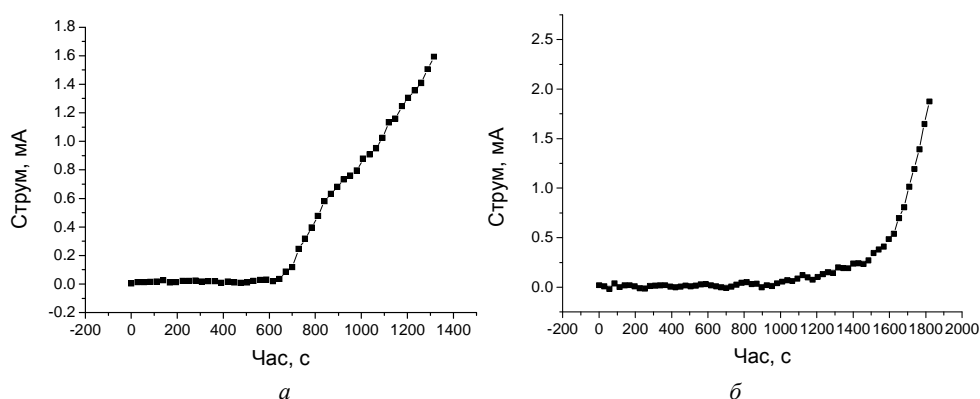


Рис. 2. Кінетичні криві формування струмів анодного піка на Al при  $E = \sim 200\text{--}250$  мВ (а) та AlYNi (б) електродах при  $E = 650\text{--}700$  мВ. Швидкість розгортки потенціалу – 50 мВ/с

З рис. 2 бачимо наявність індукційного періоду тривалістю  $\sim 650$  с (паралельна до абсциси ділянка кривої) для Al-електрода та  $\sim 1\ 200\text{--}1\ 300$  с для AlYNi-електрода. Індукційний період визначали тільки з урахуванням часу перебігу анодної розгортки потенціалу. Висхідна гілка кривої засвідчує, що плівка ПAn на досліджених електродах починає активно осаджуватись після завершення індукційного періоду. Нахил висхідної гілки кінетичної кривої є дещо вищим у випадку AlYNi-електрода, що може свідчити про збільшення площ активних ділянок електрода або розвинутішу поверхню полімерної плівки, що формується на цьому електроді. За час індукційного періоду відбувається утворення та ріст пітингів, у яких зароджується полімерна фаза на межі метал (Al, AlYNi)–розчин аніліну.

Однак у разі подальшого сканування потенціалу виявляються анодні піки при  $E = \sim 650$  і  $\sim 1100$  мВ. Одночасно у випадку катодного сканування потенціалу формується пік відновлення при  $E = \sim -180$  мВ (див. рис. 1, б). Тривалість індукційних

періодів на двох РЕ різна. Як бачимо з рис. 2,  $\varepsilon$ , початок активного росту плівки ПАН на  $AlYNi$ -електроді, що виявляється на кривій різким підйомом, починається після 1 150 с анодного сканування потенціалу.

Морфологію плівок ПАН досліджували на активних поверхнях електродів (контактний бік  $AlYNi$ -електрода і бік  $Al$ -електрода із товстішим шаром ПАН). Плівки нанесені за однакової кількості циклів розгортання потенціалу, що відповідає 75 циклам.

На рис. 3 зображено поверхні  $Al$ - та  $AlYNi$ -електродів із плівкою ПАН, осадженою з 0,25 М розчину АН в 0,5 М  $H_2SO_4$  за швидкості розгортки потенціалу 50 мВ/с.

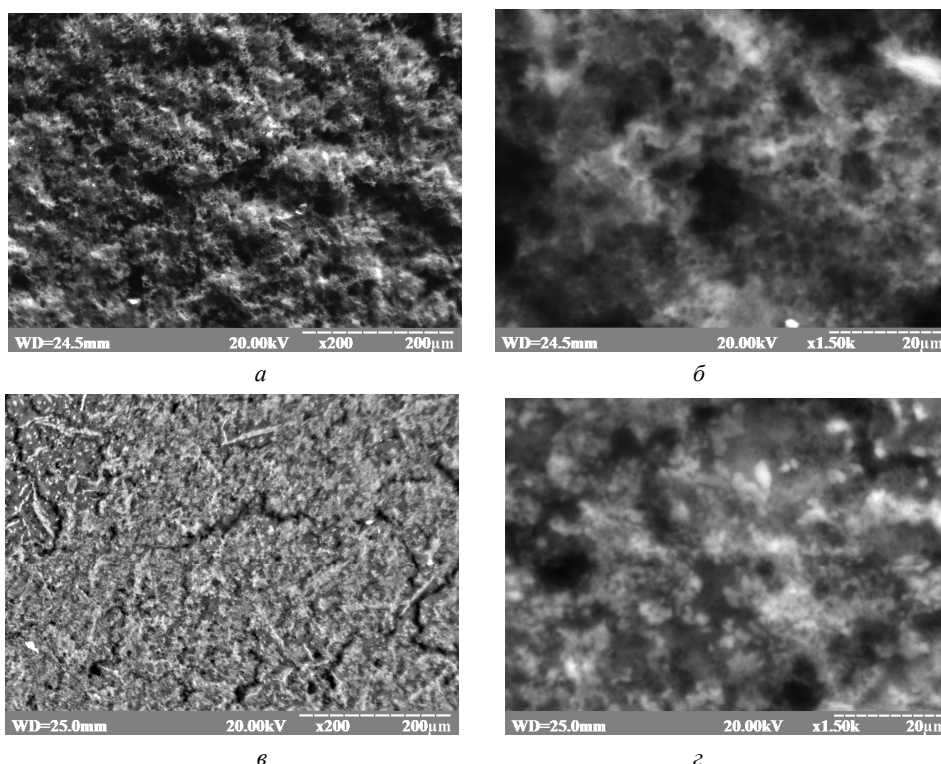


Рис. 3. РЕМ зображення контактного боку  $Al$ - (*a, б*) і  $AlYNi$ - (*в, з*) електродів з плівкою ПАН: *a, в* –  $\times 200$ ; *б, з* –  $\times 1\,500$

Як бачимо з рис. 3, поверхнева морфологія плівки ПАН на обох електродах є відмінною. На  $Al$ -електроді плівка пористіша тоді, як на  $AlYNi$ -електроді – щільніша. Загалом поверхні полімерної плівки є досить розвиненими із мікропористою структурою типу просторової сітки.

На мікрофотографіях обох поверхонь (див. рис. 3, *a* і *в*) простежуються незаповнені плівкою ділянки – тріщини. У плівці ПАН, осадженій на  $Al$ -електрод, вони є ширшими (40–80 мкм), ніж на  $AlYNi$ -електроді (20–30 мкм). На поверхні  $AlYNi$ -електрода простежуються характерні голчасті структури довжиною 50–100 мкм і товщиною 5–10 мкм. Плівка ПАН на  $AlYNi$ -електроді є щільнішою.

Отже, природа електрода, а відповідно, і оксидна плівка, самочинно сформована на поверхні електрода, впливає на перебіг процесу потенціодинамічного окиснення аніліну до поліаніліну, а також на морфологію отриманих плівок.

1. Яцишин М., Демчина І., Ковальчук Є. Електрохімічне осадження поліаніліну на металевих субстратах. Морфологія та структура плівок // Праці НТШ. Хімія і біохімія. 2011. Т. 28. С. 28–39.
2. 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.
3. Biallozor S., Kupniewska A. Conducting polymers electrodeposited on active metals // *Synth. Metal*. 2005. Vol. 155. P. 443–449.
4. Prasad K.R., Munichandraiah N. Potentiodynamic deposition of polyaniline on non-platinum metals and characterization // *Synth. Met*. 2001. Vol. 123. P. 459–468.
5. Cheraghi B., Fakhari A.R., Borhani S., Entezami A.A. Chemical and electrochemical deposition of conducting polyaniline on lead // *J. Electroanal. Chem*. 2009. Vol. 626. P. 116–122.
6. Prasad K.R., Munichandraiah N. Electrochemically deposited crystalline thin film of polyaniline on nickel for redox reactions at positive potentials // *Synth. Met*. 2002. Vol. 130. P. 17–26.
7. Özyılmaz A.T., Erbil M., Yazıcı B. The electrochemical synthesis of polyaniline on stainless steel and its corrosion performance // *Curr. Appl. Phys*. 2006. Vol. 6. P. 1–9.
8. Wang T., Tan Y.J. Understanding electrodeposition of polyaniline coatings for corrosion prevention applications using the wire beam electrode method // *Corr. Sci*. 2006. Vol. 48. P. 2274–2290.
9. 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.
10. Iroh J.O., Zhua Y., Shah K. et al. Electrochemical synthesis: a novel technique for processing multi-functional coatings // *Progr. Org. Coat*. 2003. Vol. 47. P. 365–375.
11. Яцишин М.Н., Бойчишин Л.М., Демчина І.І., Носенко В.К. Електрохімічне окислення аніліна на поверхні аморфного металічного сплава  $Al_{87}Ni_8Y_5$  // *Електрохімія*. 2012. Т. 48. № 5. С. 551–558.
12. Eftekhari A. Aluminium as a suitable substrate for the deposition of conducting polymers: application to polyaniline and enzyme-modified electrode // *Synth. Met*. 2002. Vol. 125. P. 295–300.
13. Eftekhari A. Glycerol biosensor based on glycerol dehydrogenase incorporated into polyaniline modified aluminium electrode using hexacyanoferrate as mediator // *Sens. Actuators B*. 2001. Vol. 80. P. 283–289.
14. Яцишин М.М., Демчина І.І., Пандяк Н.Л., Носенко В.К. Особенности электрохимического осаждения полианилина на аморфном сплаве на основе алюминия // *Новости электрохимии органических соединений* 2010. XVII Всероссийское совещание по электрохимии органических соединений с международным участием: тез. докл. / ред. кол. В.П. Гультия и др. Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. С. 128.

15. *Novak P., Müller K., Santhanam K.S.V., Haas O.* Electrochemically active polymers for rechargeable batteries // *Chem. Rev.* 1997. Vol. 97. P. 207–281.
16. *Karami H., Mousavi M.F., Shamsipur M.* A novel dry bipolar rechargeable battery based on polyaniline // *J. Power Sources.* 2003. Vol. 124. P. 303–308.
17. *Gurunathan K., Murugan A.V., Marimuthu R.* et al. Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices // *Mater. Chem. Phys.* 1999. Vol. 61. P. 173–191.
18. *Tallman D.E., Spinks G., Dominis A., Wallace G.G.* Electroactive conducting polymers for corrosion control. Part 1. General introduction and a review of non-ferrous metals // *J. Sol. St. Electrochem.* 2002. Vol. 6. P. 73–84.
19. *Cecchetto L., Ambat R., Davenport A.J.* et al. Emeraldine base as corrosion protective layer on aluminium alloy AA5182, effect of the surface microstructure // *Corr. Sci.* Vol. 49. 2007. P. 818–829.
20. *Sathiyarayanan S., Azim S.S., Venkatachari G.* Performance Studies of Phosphate-Doped Polyaniline Containing Paint Coating for Corrosion Protection of Aluminium Alloy // *J. Appl. Polymer Sci.* 2008. Vol. 107. P. 2224–2230.
21. *Mortimer R.J.* Electrochromic materials // *Chem. Soc. Rev.* 1997. Vol. 26. P. 147–156.
22. *Gupta V., Miura N.* High performance electrochemical supercapacitor from electrochemically synthesized nanostructured polyaniline // *Mater. Lett.* 2006. Vol. 60. P. 1466–1469.
23. *Tahir Z.M., Alocilja E.C., Grooms D.L.* Polyaniline synthesis and its biosensor application // *Biosens. Bioelectron.* 2005. Vol. 20. P. 1690–1695.
24. *Kocherginsky N.M., Wang Z.* Polyaniline membrane based potentiometric sensor for ascorbic acid, other redox active species and chloride // *J. Electroanal. Chem.* 2007. Vol. 611. P. 162–168.
25. *Jager E.W.H., Smela E., Inganäs O.* Microfabricating conjugated polymer actuators // *Science.* 2000. Vol. 290. P. 1540–1545.

#### COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF THE POTENTIODYNAMICALLY DEPOSITED POLYANILINE FILMS ON THE ALUMINIUM-CONTAINING ELECTRODES

**I. Demchyna, M. Yatsyshyn, L. Boychyschyn, R. Serkiz, N. Pandyak**

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

The potentiodynamic oxidation of polyaniline on the polycrystalline aluminium and amorphous metallic  $Al_{87}Ni_8Y_5$  electrodes has been studied. It was shown that the induction period, which is determined by the presence of the surfaces oxide film, observes on the both electrode materials. The morphology of surface of the produced polyaniline films has been studied by the scanning electronic microscopy methods. It was determined that the polyaniline films are microstructures of netlike type and its surface morphology depends on the electrode nature, in particular the polyaniline films formed on the  $Al_{87}Ni_8Y_5$ -electrode are denser.

*Key words:* polyaniline, polyaniline/titanium (IV) nanocomposites, thermal stability, conductivity, morphology of surface, interphase interaction

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИ  
ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИАНИЛИНА  
НА АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОДАХ**

**И. Демчина, М. Яцишин, Л. Бойчишин, Р. Серкиз, Н. Пандяк**

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

Исследовано электрохимическое окисление анилина потенциодинамическим методом на электродах из поликристаллического алюминиевого и аморфного металлического сплава состава  $Al_{87}Ni_8Y_5$ . Показано, что обеим реакциям свойственны индукционный период, предопределенный наличием оксидной пленки на поверхности электродов. Образованные пленки являются микроструктурами сетчатого типа, поверхностная морфология которых зависит от природы электрода. Пленка полианилина на  $Al_{87}Ni_8Y_5$  электроде более плотная. Поверхностную морфологию исследовано с помощью растрового электронного микроанализатора.

*Ключевые слова:* анилин, полианилин, потенциодинамическое окисление, пленка полианилина, кристалличность, стабильность, структура, поверхностная морфология.

Стаття надійшла до редколегії 19.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011