ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 6, № 3 (2005) С. 455-460

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 6, № 3 (2005) P. 455-460

УДК 535.394+539.233+541.183

І.П. Глушик [1], О.І. Аксіментьєва [2], П.Й. Стахіра [1], А.В. Фечан [1], В.В. Черпак [1]

Електронні процеси в плівках електропровідних поліаміноаренів у протонних електролітах

[1]*Національний університет „Львівська політехніка", кафедра електронних приладів, вул.С.Бандери, 12, Львів, 79013 тел: (032) 258-26-03, e-mail:* stakhira@polynet.lviv.ua
[2]*Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005 e-mail:* aksimen@org.lviv.ua

Досліджено структурні, оптичні та зарядно-транспортні характеристики плівок поліаміноаренів, зокрема поліаніліну, отриманих на поверхні оптично-прозорого SnO_2 електроду методом електрохімічної полімеризації. Досліджено вплив природи і концентрації протонних електролітів на спектри поглинання і ефективні коефіцієнти перенесення заряду в полімерних шарах. Встановлено, що плівки поліаніліну виявляють стабільний оптичний відгук і можуть бути використані як чутливі елементи для сенсора pH з оптичним каналом передачі інформації.

Ключові слова: електропровідні поліаміноарени, поліанілін, протонні електроліти, сенсори PH.

Стаття поступила до редакції 17.08.2004; прийнята до друку 24.11.2004.

Вступ

Поліаміноарени, до яких відносяться поліанілін (ПАН) та його похідні справедливо вважають одними з найбільш перспективних спряжених полімерів внаслідок високої стабільності, відносно низької собівартості та різноманітності електронних, оптичних, електрохімічних, каталітичних властивостей [1-3]. Це зумовлює широке використання плівок поліаміноаренів як потенційних матеріалів хімічних джерел струму, електрохромних дисплеїв, електрохімічних та оптичних сенсорів [4-6]. Водночас, функціонування плівок поліаміноаренів у таких пристроях переважно пов'язане з процесами кислотного легування з утворенням провідних сольових форм, яке здійснюється при контакті полімерів з розчинами неорганічних та органічних кислот. В свою чергу, концентрація водневих йонів (протонів) і природа аніона кислоти мають суттєвий вплив на ефективність процесів кислотного легування та швидкість перенесення заряду через плівку, які лежать в основі роботи електрохромних дисплеїв, сенсорів pH, тощо [1-6].

При вивченні електрохімічної поведінки плівок поліаміноаренів – поліаніліну, поліметоксіаніліну, поліортотолуїдину, поліорто(мета)амінофенолів було встановлено [1,5], що основним чинником, який у найбільшій мірі впливає на швидкість перенесення заряду через плівку, є структура полімерного шару, а саме – сегментальна рухливість полімерного ланцюга. Як показали вимірювання, найбільш висока швидкість перенесення заряду в кислотних електролітах характерна для поліаміноаренів з лінійною будовою ланцюга [5], таких як поліанілін. Тому вивчення оптичних і електронно-транспортних властивостей поліаміноаренів проводилось на прикладі саме цього полімеру.

Метою роботи стало вивчення взаємозв'язку між параметрами перенесення заряду та оптичними характеристиками плівок поліаміноаренів (поліаніліну) в протонних електролітах (сульфатна, хлорна, трихлороцтова кислота).

I. Методика експерименту

Полімерні плівки отримували методом електрохімічної полімеризації 0,1М розчину сульфату аніліну в 0,5М H_2SO_4. Як робочий електрод використано скляні пластинки розміром 30×15мм, вкриті з одного боку електропровідним шаром SnO_2 (поверхнева провідність 20 Ом/м^2). Допоміжний електрод – платинова дротинка d = 0,3 мм. Електрод порівняння – насичений хлорсрібний (х.с.е.). Синтез проведено у стандартній електрохімічній комірці ЯСЕ-2 з трьома розділеними просторами. Як джерело живлення використовувався потенціостат ПІ-50М. Експерименти з циклічною розгорткою потенціалу (ЦВА) проводили в тій самій комірці при використанні вольтамперометричної системи СВА-1Б, як електроліти використовували еквімолярні розчини протонних кислот при швидкості розгортки

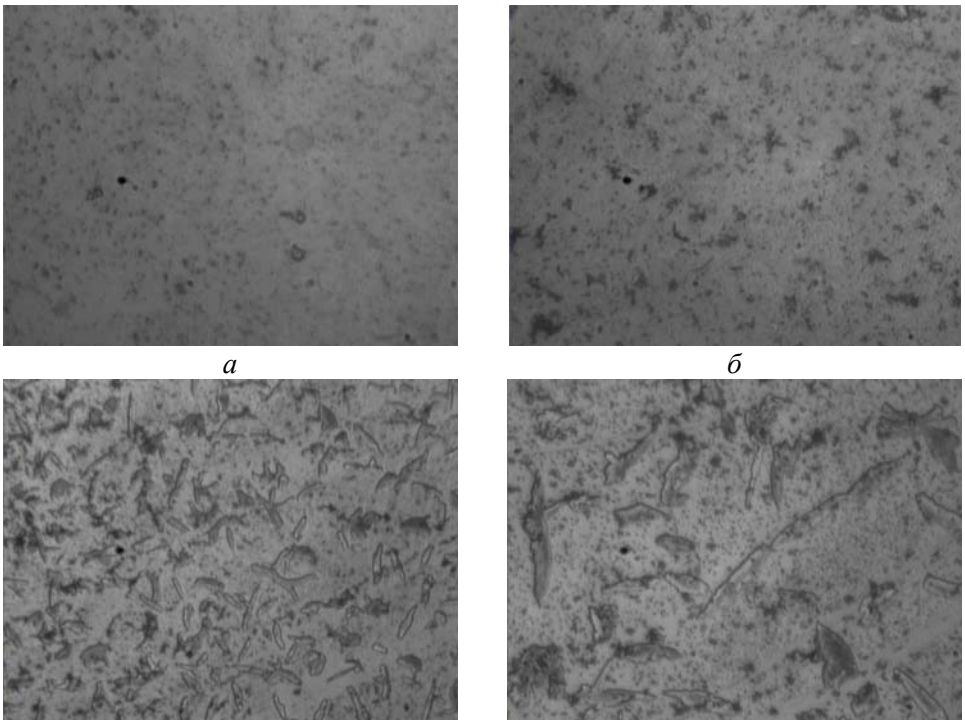


Рис. 1. Світлини плівок поліаніліну через 1хв. (а), 2хв. (б), 5хв. (в) та 7хв. (г) електроосадження. Збільшення 250 (0,21х0,21 мм)

потенціалу v = 10-200 мВ/с.

Спектральні характеристики отриманих зразків досліджували за допомогою спектрофотометра „SPECORD M-40” в діапазоні довжин хвиль λ = 400-900 нм при T = 295 К у кварцових кюветах, заповнений розчином кислоти.

Вивчення структури полімерних шарів на поверхні оптично прозорих електродів проводилось за допомогою металомікроскопа „ММИ-8”. Товщини плівок визначались інтерференційним методом за допомогою мікроінтерферометра „МИИ-4”.

II. Результати та їх обговорення

Структура і морфологія поліанілінового шару, отриманого на твердій поверхні, суттєво залежить від методу та умов одержання, що в свою чергу може змінювати оптичні властивості полімеру [7,8]. Дослідження морфології плівок показали, що при малих часах електрополімеризації (τ до 1 хв.) та постійному значенні густини струму (j = 0,07 мА/см^2) утворюється щільна рівномірна плівка товщиною 100-140 нм, яка має глобулярну аморфну структуру (рис. 1,а). Збільшення часу електроосадження спричиняє зростання товщини полімерного шару та суттєво впливає на його морфологію. В плівках ПАН, отриманих протягом 2-3 хвилин утворюються центри кристалізації (рис. 1,б), які при тривалих часах електроосадження зумовлюють появу кристалітів, вкраплених в аморфну матрицю (рис. 1,в,г).

Спектри поглинання плівок ПАН у видимій області характеризуються двома основними смугами, перша з яких при λ = 400-440 нм, зумовлена π-π* переходом в забороненій зоні, та при λ = 700-800 нм, яка відповідає утворенню в електропровідних полімерах носіїв заряду поляронного типу [3,7], і оптичні зміни якої є найбільш інформативними при роботі сенсорів та органічних дисплеїв [4,5]. Збільшення часу електроосадження і відповідно, товщини плівки, спричиняє відповідне зростання оптичного поглинання у дослідженому спектральному діапазоні, зокрема, смуги в області 700-800 нм (табл. 1) та початковий зсув положення

Таблиця 1.

Оптичні характеристики плівок ПАН, отриманих методом електрохімічної полімеризації

Товщина плівки, (h), нм	Час нанесення плівки, (τ), хв.	Заряд, що пройшов при синтезі, (Q), Кл	Максимум поглинання, (λ), нм	Оптична густина, (D), в.о.
150	1	0,012	747,8	0,048
200	2	0,024	769,2	0,1267
260	3	0,036	786,3	0,2165
350	5	0,060	787,4	0,3704
470	7	0,084	789,2	0,5174

максимуму поглинання другої смуги в сторону більших довжин хвиль. Спостережений батохромний зсув у спектрах тонких плівок ПАН пов'язаний, ймовірно, зі збільшенням ступеня спряження полімерного ланцюга в процесі полімеризації та зростанням концентрації вільних носіїв внаслідок електрохімічного легування ПАН [4,5]. Плівки товщиною 250-500 нм, які виявляють незначну зміну положення максимуму, були використані для подальших досліджень.

Вивчення впливу протонних електролітів на електронні спектри плівок ПАН товщиною 0,25-0,35 мкм проводили в 1 М водних розчинах кислот, а дослідження зміни оптичних спектрів поглинання від величини pH – в стандартних буферних розчинах. Як видно з рис. 2, збільшення величини pH приводить до зміщення максимуму оптичного поглинання в короткохвильову область спектру, а саме при pH ~ 1 λ_{max} = 745 нм, pH ~ 6 λ_{max} = 710 нм, pH ~ 12 λ_{max} = 595 нм.

Вплив протонних електролітів різної кислотності на зміну електронного спектру поліаніліну може бути пояснений різним рівнем протонування атомів азоту імінної групи полімерного ланцюга. Зміна положення максимуму поглинання може застосовуватись як контрольний параметр визначення величини pH.

На рис. 3 показана зміна будови поліаніліну яка проходить при зміні водневого покажчика середовища.

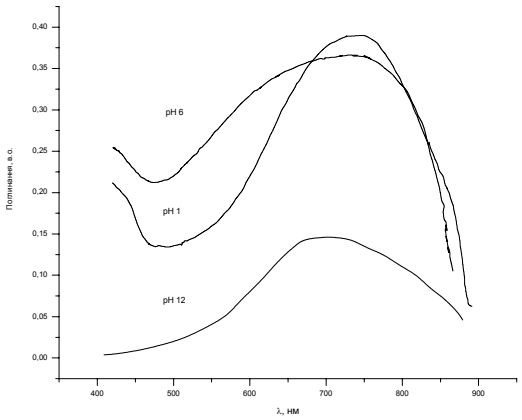


Рис. 2. Спектри поглинання плівок поліаніліну (d=350 нм) в розчинах з різним значенням pH

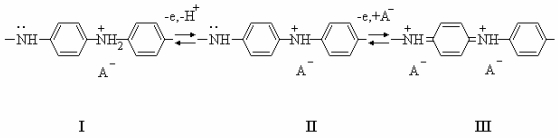


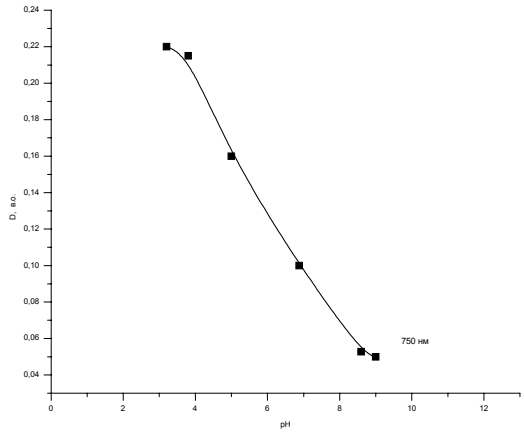
Рис. 3. Зміна будови поліаніліну, яка відбувається при змінах pH. I – лейкоемеральдин (відновлена, безбарвна форма поліаналіну); II – емеральдин (частково окислена форма поліаналіну); III – пернігранилін (гранично окислена форма поліаналіну).

В залежності від pH поліанлін може знаходитись в різних станах: від повністю відновленої форми I (лейкоемеральдін), перехід в частково окислену форму II (емеральдін), до повністю окисленої III (пернігранілін). Важливим є також те, що переходи з однієї форми в іншу, які проходять при зміні pH або редокс-потенціалу є зворотними і не торкаються будови полімеру [9]. Ця обставина і полягає в принципі дії багатьох сенсорів на основі електропровідних полімерів. На рис.4. представлено зміну оптичної густини та зміну значення редокс-потенціалу поліанілінового електроду (відносно х.с.е.) в залежності від значення pH.

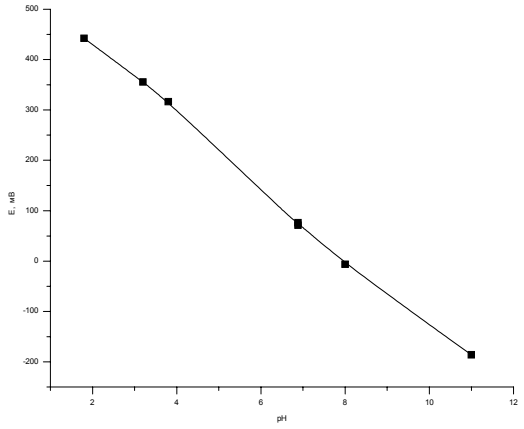
Слід відмітити, що при зміні рівня pH можна візуально спостерігати зміну забарвлення плівки ПАН, що дозволяє проводити додатковий контроль правильності вимірювання (табл. 2).

Як можна бачити з рисунків 4,а та 4,б, характер зміни електрохімічних і оптичних показників в залежності від pH протонного електроліту майже аналогічний, а саме, в інтервалі pH 3÷10 спостерігається лінійна залежність цих показників від концентрації водневих йонів.

Вигляд оптичних спектрів пропускання



а



б

Рис. 4. Залежність оптичної густини (а) та значення редокс-потенціалу поліанілінового електроду (б) від значення pH електроліту

Таблиця 2.

Зміна забарвлення плівок ПАН в залежності від водневого покажчика розчину

Значення pH	3,8	5,5	7,3	9
Візуальні зміни				
Забарвлення	зелене	смарагдове	блакитне	синє

полімерних плівок, отриманих в розчинах кислот різної природи (рис. 5), свідчить про збереження характеру основних електронних переходів (при однаковому значенні pH) в плівках ПАН. Незначна відмінність у положенні максимумів та значенні оптичної густини може бути зумовлена ефектами сольватації аніонів [2, 8].

Вивчення електрохімічних властивостей плівок поліаміноаренів у водних електролітах ($HClO_4$, H_2SO_4, CCl_3COOH) методом ЦВА дало змогу виявити суттєвий вплив природи аніона протонної кислоти на швидкість процесів транспорту заряду під час окислення – відновлення полімерного шару. Знайдено, що найвища електрохімічна активність плівок поліамінроаренів, зокрема, ПАН (оцінена за струмом піку на ЦВА-кривій) спостерігається в розчині сірчаної кислоти [1,6]. Різна інтенсивність струмів піків, що спостерігається для однакових плівок в розчинах різних кислот, також може бути пов'язана з дифузійними явищами на межі плівка-електроліт [2,8].

Оскільки зміни в оптичних спектрах поліаміноаренів у протонних електролітах зумовлюються реакціями окиснення - відновлення амінобензоїдних та іміноxіноїдних груп з перенесенням електрону і протону, їх швидкість буде контролюватись швидкістю транспорту заряду в полімерному шарі, іммобілізованому на електродній поверхні. Формально ця швидкість може бути охарактеризована гетерогенною константою перенесення заряду (k_s) або ефективним коефіцієнтом дифузії (D_{ef}) для перенесення заряду через плівку [1,3]. Наявність дифузійного або кінетичного контролю процесу перенесення заряду може бути встановлена при вивченні залежності струмів максимумів ЦВА-кривих від швидкості розгортки потенціалу [1].

Як можна бачити з ЦВА кривих, наведених на рис. 6, в досліджених кислотних середовищах спостерігається два оборотних окисно-відновних максимуми при потенціалах 0,2 - 0,3 В та 0,6 - 0,8 В. Наявність електрохімічної активності в цих діапазонах потенціалу зумовлена процесами електронного транспорту на межі полімер-електрод і перетвореннями різних форм поліаніліну: від відновленого стану - лейкоемералдину до частково окисленого стану - емеральдину (I максимум) та емеральдину до повністю окисленого пернігранілiну (II максимум). Такі процеси супроводжуються зміною електронних властивостей поліаміноарену, внаслідок чого спостерігається електрохромний ефект [1,6], подібний до іонохромного ефекту (табл. 2), який має місце при зміні концентрації водневих йонів (або покажчика pH).

Кількісну характеристику параметрів перенесення заряду в плівках поліаміноаренів можна отримати при аналізі залежностей струмів максимумів ЦВА від швидкості розгортки потенціалу. Встановлено, що у всіх досліджуваних електролітах для полімерних шарів товщиною d = 0,25 - 0,35 мкм спостерігається лінійна залежність струму редокс-максимумів від швидкості розгортки потенціалу в координатах $i_p - v^{1/2}$. Це дає підставу припустити, що перенесення заряду через плівку лімітується дифузією [1,3]. Виходячи з моделі напівбезмежної дифузії струм максимуму i_p і швидкість розгортки потенціалу $v^{1/2}$ зв'язані рівнянням:

$$i_p = 2{,}69 * 10^5 n^{3/2} S D_{ef}^{1/2} v^{1/2} C_0 ,$$

в якому, n - число електронів, що приймають участь в окисно-відновному процесі, S - площа

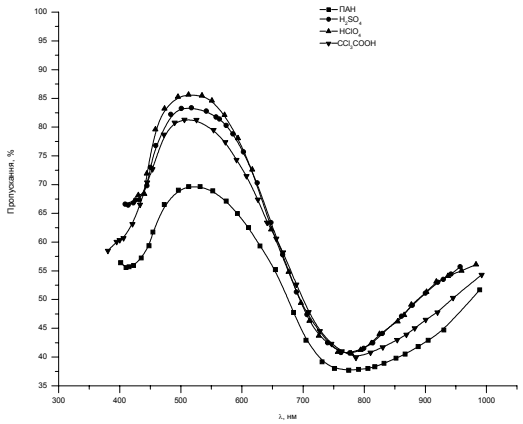


Рис.5. Спектри пропускання плівок ПАН в розчинах кислотних електролітів

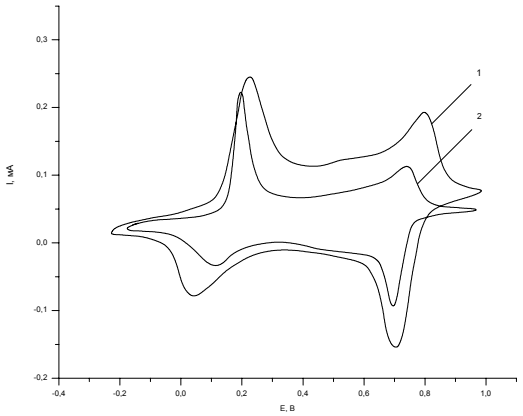


Рис. 6. ЦВА ПАН-плівки в різних середовищах (v=20мВ/с); 1 – $HClO_4$; 2 – CCl_3COOH

Таблиця 3.

Параметри електронного транспорту плівок поліаніліну в протонних електролітах

Протонний електроліт	Абсолютна рухливість аніонів, $u_c \cdot 10^3$, $мс^{-1}/Вм^{-1}$	Товщина плівки l 10^4, см	Ефективний коефіцієнт дифузії, $D_{ef} \cdot 10^9$, $см^2/с$
1M CCl_3COOH	3,7	0,35	4,02±0,06
1M $HClO_4$	6,7	0,28	7,37± 0.05
0,5M H_2SO_4	7,1	0.28	9,02 ±0.07

плівки, C_0 - концентрація активних центрів, яка визначається кількістю заряду Q шляхом інтегрування анодної частини ЦВА кривої: $C_0 = Q/nFdS$. Значення ефективних коефіцієнтів дифузії в різних електролітах, наведені в таблиці 3, добре корелюють літературні дані абсолютної рухливості аніонів [10].

Висновки

На основі проведених досліджень, встановлено, що зміна оптичних властивостей і електрохімічних параметрів плівок поліаміноаренів у розчинах електролітів має подібну природу і зумовлена перетвореннями різних форм полімеру під дією протонного легування або прикладеного потенціалу. Вигляд оптичних спектрів поглинання і значення параметрів перенесення заряду в плівках поліаміноаренів залежить від концентрації йонів водню (водневого покажчика електроліту) і природи аніона кислоти. Оскільки найвищі коефіцієнти дифузії спостерігаються в розчинах H_2SO_4 слід чекати найбільш високої швидкодії оптичних сенсорів в розчинах саме цього електроліту.

[1] O.I. Aksimentyeva, O.I. Konopelnyk, M.Ya. Grytsiv, G.V. Martyniuk. Charge transport in electrochromic films of polyorthotoluidine // *Functional Materials*, **11** (2), pp. 300-304 (2004).

[2] B. Palys, A. Kudelski, A. Stankiewicz, K. Jackowska. Influence of anion on formation and electroactivity of poly-2,5-dimethoxyaniline // *Synth. Metals,* **108**, pp. 111-119 (2000).

[3] О.І. Аксіментьєва. Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів. Світ, Л. 154 с. (1998).

[4] О. Аксіментьєва, О. Конопельник, М. Гриців, П. Стахіра, В. Черпак, О. Дорош. Оптичні елементи з електрохромним полімерним шаром // *Вісник НУ "Львівська політехніка*", 491, сс.15-19 (2003).

[5] P.T. Sotomayor, Jr.I.M. Raimundo, A.J.G. Zarbin, et al. Construction and evaluation of an optical pH sensor based on polyaniline-porous Vygor glass nanocomposite // *Sensors and Actuators*, 74, p.157 (2001).

[6] O.I. Konopelnik, O.I. Aksimentyeva, M.Ya. Grytsiv. Electrochromic transitions in polyaminoarene films electrochemically obtained on the transparent electrodes // *Materials Science*, **20** (4), pp. 49-59 (2002).

[7] O.P. Dimitriev. Suppression of the emeraldine base-to-emeraldine salt transition in ultra-thon films of polyaniline// *Synth.Metals*, 122, pp. 315-319 (2002).

[8] Shin-Jung Choi, Su-Moon Park. Electrochemistry of Conductive Polymers. XXVI. Effect of Electrolytes and Growth Methods on Polyaniline Morphology // *J.Electrochem. Soc.,* **149**(2), pp. 26-34 (2002).

[9] И.П. Горелов, С.С. Рясенский. Сенсоры на основе электропроводящих полимеров в аналитической химии // *Сенсор*, **1** (10), сс. 2-14 (2004).

[10] Д. Добош. *Электрохимические константы* // Справочник. Мир, М. 465с. (1980).

I.P. Hlushyk [1], O.I. Aksimentyeva [2], P.Yu. Stakhira [1], A.V. Fechan [1], V.V. Cherpak [1]

Electrical Processes on Electrical Conductive Polyaminoarenes on Proton Electrolytes

[1]Lviv Polytechnics National University, 12 Bandera-St. Lviv,79013,Ukraine
tel: (032) 258-26-03, e-mail: stakhira@polynet.lviv.ua
[2]Lviv Ivan Franko National University, 8 Kyryla-Mefodia, 79005, Lviv, Ukraine
e-mail: aksimen@org.lviv.ua

The optical, structural and charge transport characteristics of polyaminoarenes, such as polyaniline, obtained on optical transparent SnO_2 electrodes by electrochemical polymerization method, were investigated. The influence of protonated electrolytes natures and concentration on absorption spectrums and effective charge transfer coefficient of polymer layers were carried out. The polyaniline films have stable optical response and can be used as sensitive elements of pH sensors with optical information transfer channels was determinated.