

М.М. Яцишин, І.І. Демчина, С.І. Мудрий, Р.Я. Серкіз

Морфологія плівок поліаніліну, електрохімічно осаджених в потенціодинамічному режимі на поверхні аморфних металевих стопів складу $Al_{87}Ni_8(PZM)_5$

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

Електрохімічним окисненням аніліну на поверхні електродів з аморфних металевих стопів складу $Al_{87}Ni_8(PZM)_5$, а саме $Al_{87}Ni_8Y_5$, $Al_{87}Ni_8Ce_5$, $Al_{87}Ni_8Gd_5$, $Al_{87}Ni_8Dy_5$ у водному розчині 0,5 М H_2SO_4 синтезовано плівки поліаніліну. Описано процес електрохімічного окиснення аніліну і окисно-відновних перетворень поліаніліну на цих електродах і показано, що відмінність у формі циклічних вольтамперограм зумовлена аморфізуючими компонентами, а саме Y, Gd, Ce та Dy, які визначають різну стійкість поверхневих окисних плівок на поверхні робочих електродів

За допомогою скануючої електронної мікроскопії показано, що на контактних боках робочих електродів із стопів складу $Al_{87}Ni_8(PZM)_5$ утворюється плівка поліаніліну з розвинутою морфологією поверхні, яка також залежить від аморфізуючого аморфний стоп металу. Аналіз спектрів дифракції електронів підтвердив наявність на поверхні електродів поліаніліну а також показав наявність в полімерній плівці домішок сульфатів металів, які входять в склад робочих електродів. Рентгенофазовим аналізом підтверджено, що на поверхні електродів утворюється плівка поліаніліну в формі суміші емеральдинової основи і емеральдинової солі.

Ключові слова: анілін, електрохімічне окиснення, потенціодинамічний метод, поліанілін, полімерні плівки, морфологія, структура, алюмінієві аморфні стопи.

Стаття постуила до редакції 11.02.2013; прийнята до друку 15.12.2012.

Вступ

Електропровідні полімери (ЕПП) – органічні метали до яких належить поліанілін (ПАН) – важливий представник цього класу речовин, який завдяки простоті методів синтезу, своїм фізико-хімічним властивостям, можливості набуття ним завдяки механізму легування різноманітних форм із характерними властивостями серед яких важливою є питома електропровідність, хімічна чутливість і багатобарвний електрохромізм, обмежена розчинність, хімічна і термічна стійкість, висока адгезивність до поверхонь різної природи, роблять цю речовину та композити на її основі важливими матеріалами в сучасних технологіях [1].

Структура поліаніліну зазвичай відповідає загальній формулі



де B - бензоїдний цикл, а Q – хіноїдний цикл в макромолекулі. Залежно від умов синтезу в тому числі і електрохімічного, ПАН може набувати різних форм (станів) від повністю відновленого лейкоемеральдину (ЛЕМ, $y = 1$), наполовину окисненого емеральдину (ЕМ, $y = 0,5$) до повністю

окисненого перніграніліну (ПНАн, $y = 0$). Емеральдин та пернігранілін можуть утворювати солі [2].

Методи синтезу ЕПП і поліаніліну, а також можливості його застосування описані в [1-4]. Найпоширенішими після хімічного синтезу є електрохімічні методи одержання ПАН – гальваностатичний, потеціостатичний та потенціодинамічний [5, 6]. Ці методи на відміну від хімічного дають можливість отримувати полімерні покриття вільні від окисників та забруднень безпосередньо на поверхні металів. Окрім благородних металів робочими електродами (РЕ) слугують активні метали – Ti, Cr, Ni, Al, In, Fe, Pb [7, 8], сплави на основі заліза в тому числі і нержавіючі сталі (НСт), наприклад, марки 316L [9], алюмінієві сплави (АС), серед яких полікристалічні АА 1100 [10], АА 2024-T3 [11] і аморфні [12, 13], магнієвий сплав марки AZ91D [14]. Часто поліанілінові плівки синтезують на металооксидних поверхнях IrO_x [15], SnO_2 [16], $In_2O_3 \times SnO_2$ (ІТО) [17].

Вибираючи електрохімічний метод та умови окиснення аніліну (Ан) можна отримати на поверхні РЕ плівки поліаніліну різної структури та морфології

від нанониток до мікротрубок, гладких плівок та шарів із розвиненою поверхнею [18 - 21]. На морфологію електрохімічно одержаних плівок ЕПП на поверхнях електродів впливають різні фактори, зокрема метод електрохімічного окиснення А_n, густина струму [19], швидкість розгортки потенціалу в першому та наступних циклах [22], тривалість полімеризації та наявність поверхневої оксидної плівки [23], природа аніона кислоти-електроліту [24], розчинник [4], оксидної плівки на поверхні РЕ [25], тощо.

Плівки ПА_n осаджені потенціодинамічним методом мають більш розвинуту поверхню, яка в багатьох випадках подібна до поверхні цвітної капусти [26, 27]. Морфологія та структура плівок ЕПП має важливе значення при застосуваннях в хемо- та біосенсорах, бо визначає величину відгуку плівок ПА_n при детектуванні парів органічних розчинників [28], у виготовленні суперконденсаторів, збільшуючи їхню ємність [29, 30], електрохімічних джерел струму [31], в каталітичних покриттях, збільшуючи ефективність каталізу [32] та багато інших. Адгезивні, хімічно та термічно стійкі, гладкі та непроникні для Н₂О і малих іонів типу СГ⁻, плівки ПА_n мають перспективу для використання в якості захисних антикорозійних покриттів активних металів та стопів на їхній основі [26, 33]. Важливою властивістю ЕПП, інгібуючих корозію активних металів, є явище протікання окисно-відновних перетворень під дією потенціалу, струму чи хімічних чинників в макромолекулах електропровідного полімеру [34].

Зазвичай в роботах не описують стану поверхонь робочих електродів, а саме чистоти обробки поверхні, наявності оксидних плівок, складу та структури стопів різної природи, а наводять тільки метод підготовки поверхні робочого електрода. Вияснення впливу деяких з означених факторів є важливим завданням тому, що воно дозволяє використовувати активні метали без додаткових затрат для підготовки поверхні, а також в багатьох випадках сприяти підвищенню адгезивності електрохімічно осаджених плівок ЕПП. Підходящими матеріалами для робочих електродів, що володіють переліченими властивостями, можуть слугувати зразки аморфних металевих стопів (АМС) на основі Алюмінію [35]. В стрічкоподібних АМС розділяють два боки: – контактний (прилягаючий до охолоджуючого барабана) із розвиненою поверхнею і зовнішній (контактуючий з атмосферою гелію) із гладкою поверхнею в процесі одержання [12].

I. Методика експерименту

Реактиви. Анілін (99,5 %) фірми „Aldrich” переганяли у вакуумі. Розчини сульфатної кислоти (H₂SO₄) готували із фіксаналів виробництва Черкаського державного заводу хімічних реактивів. Розчинником слугувала дистильована вода. Етиловий спирт переганяли за звичайних умов.

Матеріали. Робочими електродами слугували

зразки АМС на основі Алюмінію складу Al₈₇Ni₈Y₅ (AlNiY-електрод), Al₈₇Ni₈Gd₅ (AlNiGd-електрод), Al₈₇Ni₈Ce₅ (AlNiCe-електрод), Al₈₇Ni₈Dy₅ (AlNiDy-електрод), а також полікристалічний алюміній (Al-електрод) у вигляді пластинок товщиною ~40 мкм, розміром ~2,0×0,2 см із активною поверхнею ~2×0,1 см².

Обладнання. Осадження поліанілінових плівок проводили потенціодинамічним методом на установці ЕСВ-1 для електрохімічних вимірювань за триелектродною схемою з хлорсрібним електродом порівняння марки ЭВЛ-1М4. Циклічні вольтамперограми записували на персональному комп'ютері. Протиелектродом була платинова пластинка (99,9 %) розміром 1×1 см.

Для дослідження морфології отриманих ПА_n шарів на електродах використовували растровий електронний мікроскоп-мікроаналізатор РЕММА-102-02. Спектри дифракції електронів, які характеризують елементний склад поверхневих шарів, отримували також за допомогою растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЕММА-102-02.

Дифрактограми зразків отримували на дифрактометрі марки Дрон-3 (Fe-Kα – випромінюванням λ = 1,93728 Å).

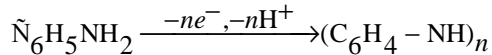
Робочі електроди промивали етиловим спиртом і сушили на повітрі протягом 5 хв. Електроосадження ПА_n проводили із деаерованого аргонном протягом 10 хв 0,25 М водного розчину А_n в 0,5 М Н₂SO₄ одночасно на обох боках електродів при швидкості розгортки потенціалу 50 мВ/с в межах -200 – 1200 мВ. Плівки ПА_n на робочих електродах формували протягом 75 циклів розгортки потенціалу, що відповідає 12500 відлікам. Електроди із нанесеними плівками ПА_n промивали дистильованою водою і сушили при кімнатній температурі.

II. Результати дослідження та їх обговорення

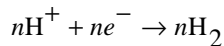
Аналіз потенціодинамічних кривих окиснення А_n та окисно-відновних перетворень ПА_n на поверхні Al₈₇Ni₈Y₅ електрода, показав велику відмінність у характері піка окиснення А_n та циклічних вольтамперних (ЦВА) кривих окисно-відновних перетворень ПА_n на Pt, Au, Al та інших електродах [26, 27].

Для характеристики та розуміння процесів, що протікають при потенціодинамічному окисненні аніліну (рис. 1) зображено циклічні вольтамперограми ПА_n на Pt та Al електродах отримані шляхом окиснення А_n в його 0,25 М водних розчинах у 0,5 М сульфатній кислоті. Отже окиснення А_n на Pt-електроді розпочинається при 850 мВ із піком, що відповідає великій кількості окисненої речовини при E ≈ 1140 мВ. За цих умов відбувається утворення ПА_n у формі перніграніліну (ПНА_n) та його солі, які є одними із основних форм поліаніліну [2].

При катодній розгортці потенціалу, утворений в анодному процесі ПНАн, відновлюється до емеральдиної (Ем) форми ПАН в межах потенціалів 650 – 600 мВ, який при дальшій розгортці потенціалу довідновлюється до лейкоемеральдиної (ЛЕм) форми при $E = 220 - 150$ мВ. В другому циклі на анодній гілці ЦВА-кривої простежується пік при $E = 300$ мВ, що відповідає окисненню ЛЕм до Ем і наступний пік при $E = 800$ мВ відповідає доокисненню Ем до ПНАн. На робочому електроді утворюється полімерна плівка зеленого кольору при більшій товщині темно-зеленого чи навіть чорного кольору. В загальному, реакцію електрохімічного окиснення Ан на поверхні металевих електродів можна представити наступним рівнянням [12]:



На катоді (платинова пластинка) відбувається реакція:



Процес є двоелектронним [2, 4]. Основними

піками електрохімічного перетворення ПАН вважають анодні піки при потенціалі ~ 300 мВ і 750 мВ. Перший пік відповідає окисненню ЛЕм до частково окисненої форми ПАН – емеральдину, а другий пік відповідає доокисненню Ем до ПНАн. Як видно із рис. 1,а, перший анодний пік є найбільш інтенсивним за значенням струмів, симетричним за формою і характеризується практично сталим значенням потенціалу ($E = 280$ мВ). При наступних скануваннях потенціалу, починаючи із другого циклу, анодний пік окиснення анліну зміщується в катодний бік до $E \approx 820 - 840$ мВ і практично не простежується на ЦВА кривих. Активне утворення поліаніліну на електродах посилюється автокаталітичним процесом. Ріст струмів анодного піку відбувається починаючи з другого циклу розгортання потенціалу (рис. 1,б) – індукційний період відсутній.

На рис. 2,а зображено ЦВА-криві Al-електрода в 0,25 М розчині Ан в 0,5 М H_2SO_4 . Як видно із рис. 2,а характерного високострумового піку що описує

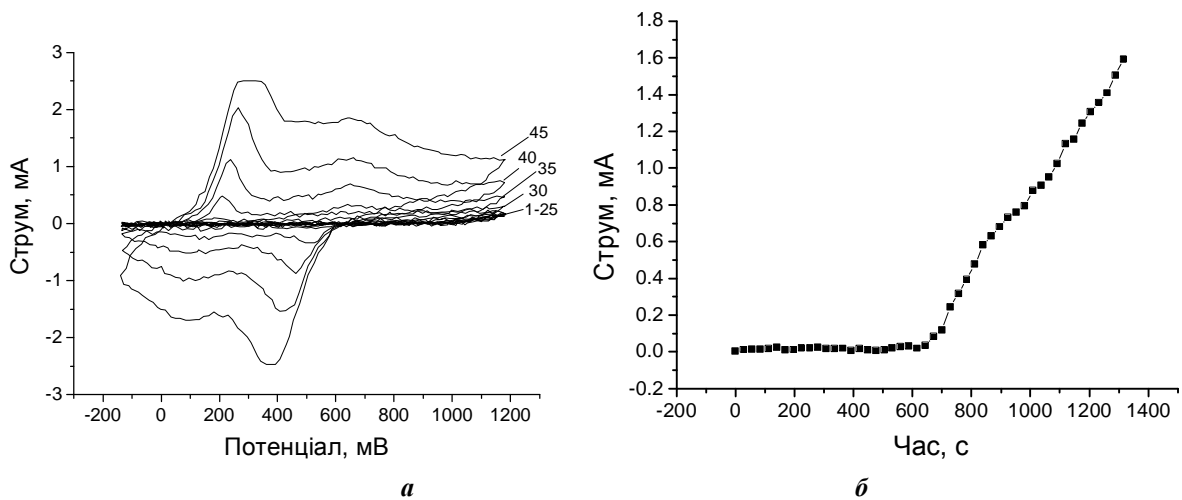


Рис. 2. ЦВА-криві Al-електрода: а – 1, 5, – , 45 цикли; б – кінетична крива формування анодного піку при $E = -650$ мВ.

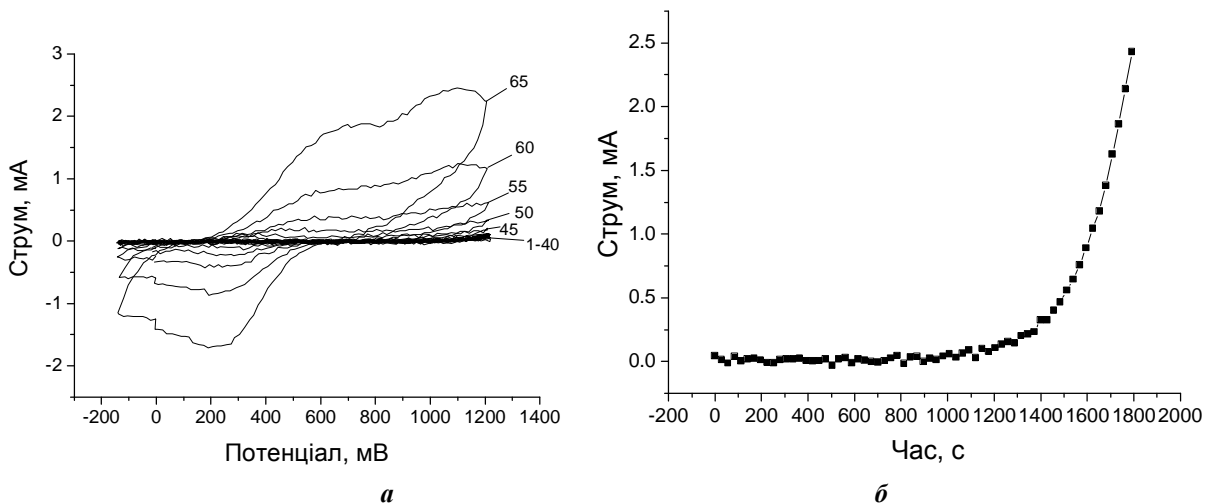


Рис. 3. ЦВА-криві AlNiY-електрода: а – 1, 5, – 60, 65 цикли; б – кінетична крива формування анодного піку при $E \approx 1110$ мВ.

електрохімічне окиснення Ан, як на Pt-електроді (рис. 1,*a*) не простежується, що обумовлено наявністю на поверхні Al-електрода оксидної плівки, перешкоджаючої окисненню Ан на початкових стадіях. При тривалому скануванні потенціалу Al-електрода, відбувається поступове розчинення оксидної плівки – утворення в ній пітингів в яких відбувається окиснення малої кількості Ан при потенціалах вищих за 1150 мВ. Вже на 25 циклі на ЦВА кривій проявляються редокс піки ПАН, зокрема, анодний пік при $E = 200$ мВ, що відповідає окисненню (перетворенню) ЛЕМ/ЕМ (рис. 2,*a*).

В наступних циклах (через кожні 5) ці піки стають більшими за значеннями струмів окиснення. Збільшення числа циклів веде до зміщення потенціалу першого анодного піку (ЛЕМ/ЕМ) в анодний бік (рис. 2,*a*), що є ознакою зростання електричного опору полімерної плівки.

Рис. 2,*б* демонструє наявність індукційного періоду тривалістю ~ 650 с (паралельна до абсциси ділянка кривої). Індукційний період встановлювали тільки з врахуванням часу перебігу анодної розгортки потенціалу. Вихідна гілка кривої засвідчує, що ріст плівки ПАН на Al-електроді починає активно відбуватися по завершенню індукційного періоду.

На рис. 3,*a* зображено ЦВА-криві AlNiY-електрода в 0,25 М розчині Ан в 0,5 М H_2SO_4

Піка, який відповідає окисненню Ан на анодній гілці першого циклу теж явно не простежується (рис. 3,*a*), хоча окиснення Ан відбувається при $E \approx 1110$ мВ. При тривалому скануванні потенціалу простежуються два анодні піки при ~ 650 та 1100 мВ, які відповідають окиснювальним перетворенням поліаніліну. При катодному скануванні потенціалу формується пік відновлення ПАН при $E = -180$ мВ (рис. 3,*a*), який при збільшенні числа циклів зміщується в катодний бік. Початок активного утворення ПАН на AlNiY-електроді розпочинається після ~ 1050 с анодного сканування потенціалу і

описується на кінетичній кривій (рис. 3,*б*) різким підйомом.

На рис. 4 *a* зображені ЦВА AlNiCe-електрода в 0,25 М розчині Ан в 0,5 М H_2SO_4 при швидкості розгортки потенціалу 50 мВ/с. Аналіз анодної гілки ЦВА показує, що низькопотужний пік при $E \approx 1150$ мВ відповідає окисненню Ан. В наступних циклах розгортки потенціалів (анодна гілка) окиснення Ан відбувається в дуже малих кількостях, що зумовлено блокуванням поверхні електрода оксидною плівкою. Утворена кількість ПАН є дуже малою і за цих умов її практично не можна зареєструвати. Вже в 45 циклі на ЦВА проявляються редокс піки ПАН. Як видно форма ЦВА-кривих окиснення відрізняється від форм ЦВА-кривих як на Pt, так і Al електродах (рис. 1 і 2). Тривале сканування потенціалу веде до зростання струмів анодного піку при ~ 1150 мВ (рис. 4,*a, б*). На катодній гілці (на початкових циклах) формується пік при $E \approx 200$ мВ, що відповідає відновленню ПАН отриманого в анодному процесі (рис. 4,*a*). Цей катодний пік при збільшенні числа циклів зміщується в катодний бік і у 75 циклі його потенціал стає рівним 25 мВ. Характер анодних гілок ЦВА показує, що процес електрохімічного окиснення ЛЕМ в ЕМ та ЕМ в ПНАн відбувається послідовно без проміжної стадії (анодний пік при 510 мВ, див рис. 1,*a*), як у випадку Pt та Al електродів і також є двоелектронним.

Кінетична крива перебігу анодних процесів на AlNiCe-електроді побудована по струмах анодного піку спостережуваних на рис. 4 *a*, зображена на рис. 4 *б*. Як видно початок активного утворення ПАН розпочинається по досягненню 1000 с і на кривій появляється різкий підйом.

На рис. 5 зображено ЦВА-криві AlNiGd-електрода в 0,25 М розчині Ан в 0,5 М H_2SO_4 . Як показано на рис. 5 *a* в першому циклі анодної розгортки потенціалу не простежується піку окиснення Ан, що засвідчує про високу стійкість оксидної плівки на поверхні AlNiGd-електрода. Чітко вираженого струмового піка, що

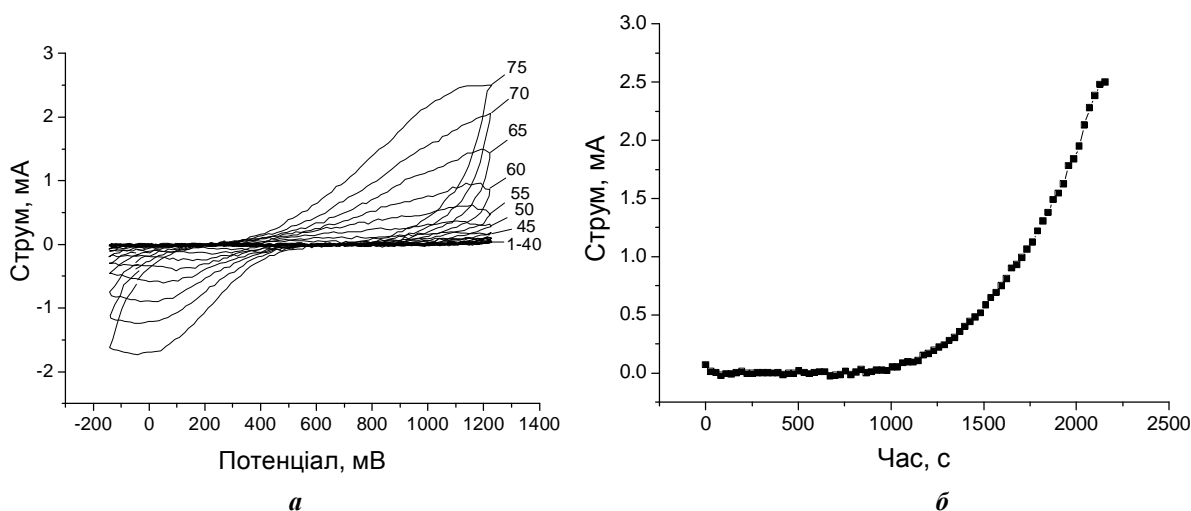


Рис. 4. ЦВА-криві AlNiCe-електрода: *a* – 1, 5, – 70, 75 цикли; *б* – кінетична крива формування анодного піку при $E \approx -1100$ мВ.

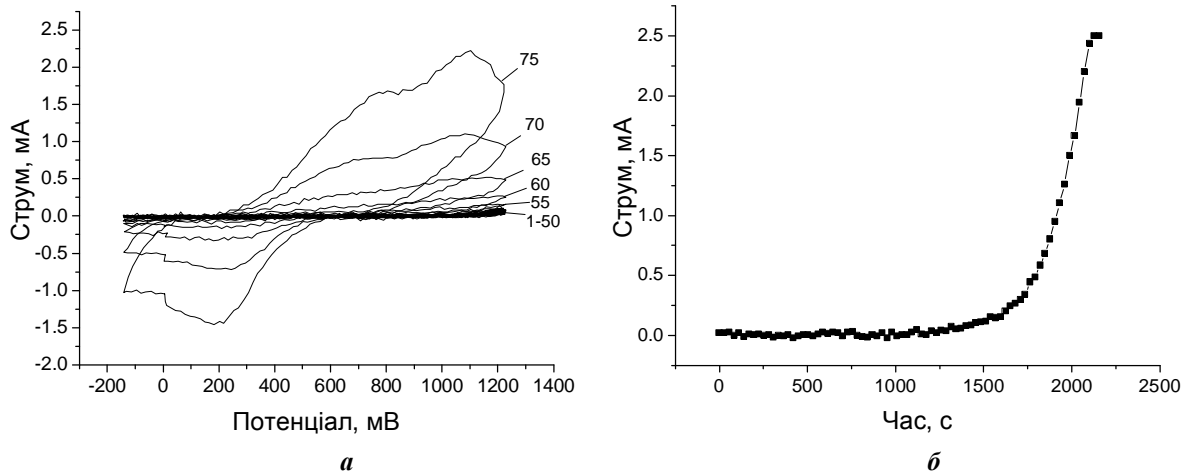


Рис. 5. ЦВА-криві AlNiGd-електрода: *a* – 1, 5, – 70, 75 цикли; *б* – кінетична крива формування анодного піку при $E \approx 1080$ мВ.

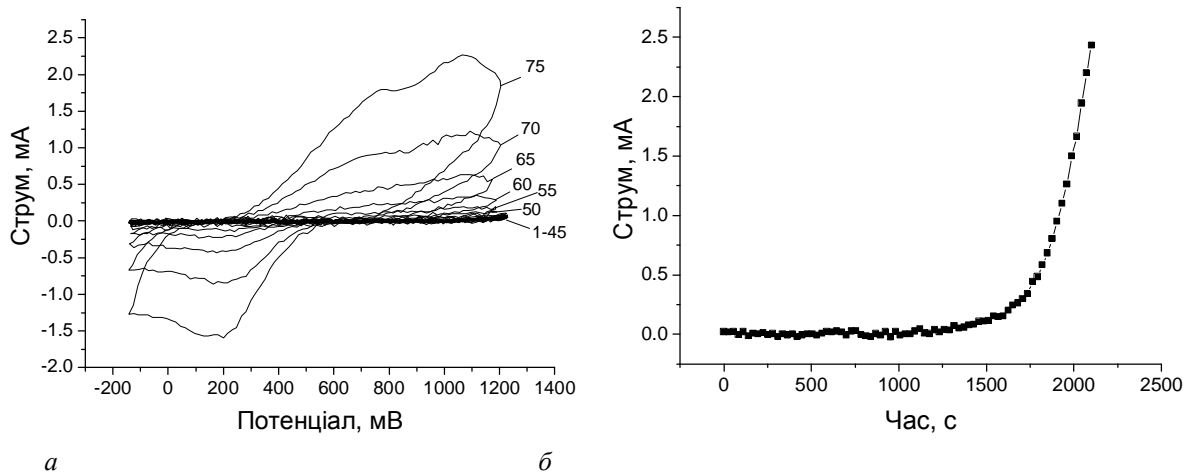


Рис. 6. ЦВА-криві AlNiDy-електрода: *a* – 1 - 75 цикли; *б* – кінетична крива формування анодного піку при $E \approx 1080$ мВ.

відповідає окисненню Ан не простежується на анодній гілці першого циклу.

Вже в 50-55 циклах на ЦВА AlNiGd-електрода простежуються редокс піки ПАН (рис. 5,*a*). Для анодної гілки характерна наявність двох піків при потенціалах ~ 780 і ~ 1080 мВ. Тривале циклювання потенціалу веде до зростання струмів анодного піку при потенціалі ~ 1100 мВ. На катодній гілці формується пік при $E = 200$ мВ (починаючи з 50 циклу), що відповідає відновленню ПАН отриманого в анодному процесі (рис. 5,*a*). Катодний пік при збільшенні числа циклів зміщується в катодний бік і у 75 циклі його потенціал становить 130 мВ. Кінетична крива перебігу анодних процесів на AlNiGd-електроді зображена на рис. 5,*б*. Як видно, різкий підйом на кінетичній кривій проявляється після 1500 с і є ознакою початку активного утворення ПАН на поверхні робочого електрода.

На рис. 6 *a* зображено ЦВА-криві AlNiDy-електрода в 0,25 М розчині Ан в 0,5 М H_2SO_4 . Пік струму, який відповідає окисненню Ан, як і в попередніх випадках чітко не проявляється за даних умов проведення процесу. При тривалій розгортці потенціалу на 55 циклі

формується чітко виражені два анодні піки з потенціалами ~ 790 і 1080 мВ і один катодний пік при $E \approx 190$ мВ. Анодні піки відповідають окисно відновним перетворенням ПАН. Катодний пік відповідає відновленню продукту окиснення отриманого в другому анодному піку (рис. 6,*a*).

Як видно з рис. 6 *б*, початок активного утворення поліанілінових плівок починається після проходження певного періоду часу, а саме 1250 с.

Наявність індукційного періоду, властивого для початку активного формування плівки поліаніліну, на кожному із досліджених алюміній вмісних електродів, спричинена різними за властивостями пасивними поверхневими оксидними плівками і зумовлена тривалістю процесу розчинення оксидної плівки на робочому електроді.

Для процесу окисно-відновних перетворень поліаніліну сформованого на Pt та Al електродах характерна висока оборотність (мала різниця потенціалів ΔE) між відповідними анодними та катодними піками ЦВА кривих (таблиця). Для плівок ПАН на електродах із АМС необоротність окисно-відновних перетворень є дуже високою. При переході

Таблиця

Параметри потенціодинамічного окиснення аніліну та окисно-відновних перетворень поліаніліну на досліджених електродах (45 цикл)

Електрод	Потенціали ± 1.0 , мВ					
	окиснення аніліну	окисно-відновних перетворень поліаніліну				ΔE^*
		анодні піки		катодні піки		
Pt	1140	270	760	90	580	180
Al	1160	270	660	82	380	280
AlNiY	1192	700	1100	220	-	880
AlNiCe	1184	-	1185	-10	-	1195
AlNiGd	1175	750	1083	190	-	897
AlNiDy	1167	780	1080	180	-	900

* ΔE визначали як різницю другого анодного і першого катодного піків.

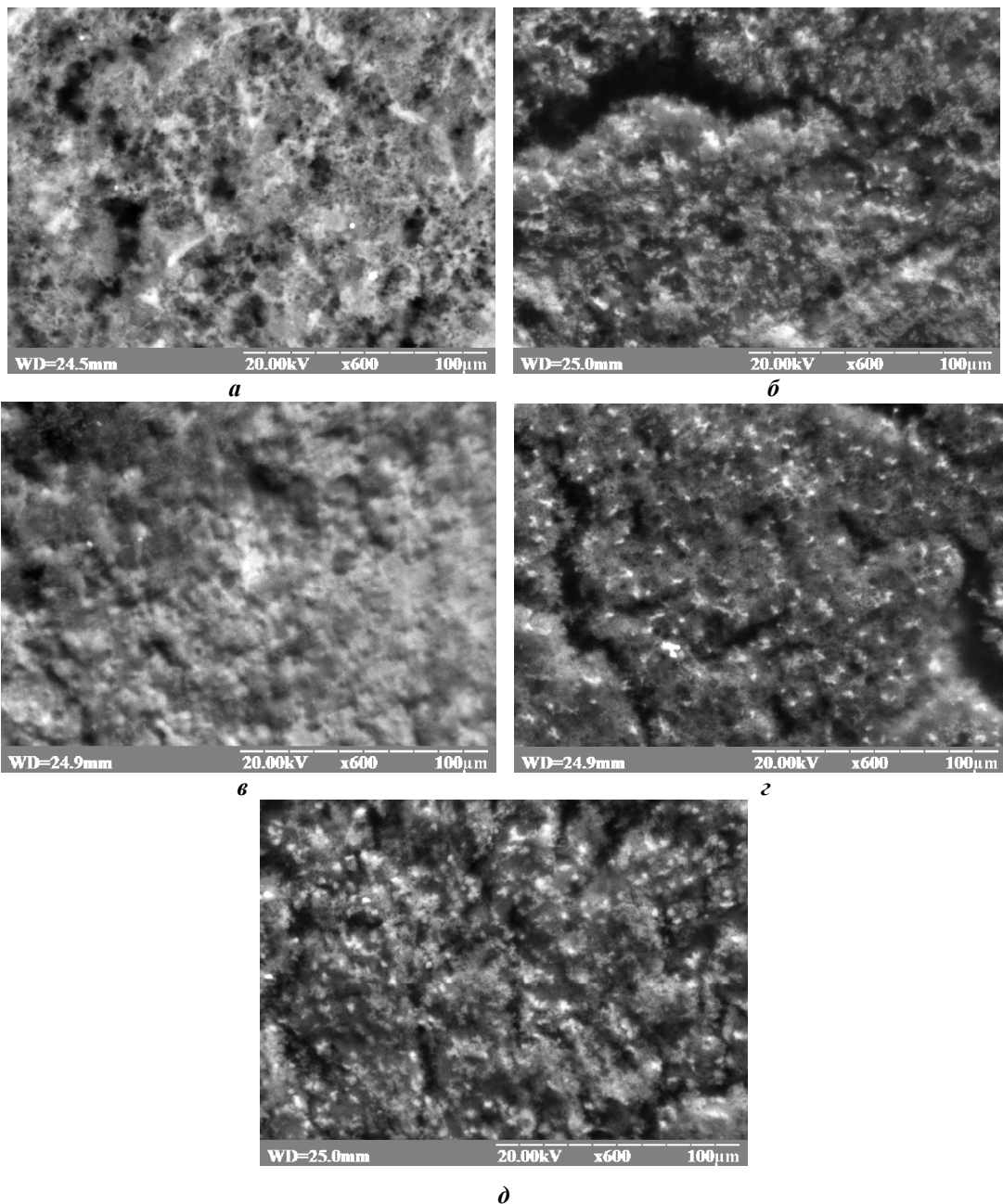


Рис. 7. СЕМ - зображення контактного боку електродів із плівкою ПАН: *a* – Al, *б* – AlNiY, *в* – AlNiCe, *г* – AlNiGd, *д* – AlNiDy. Збільшення 600 разів.

від $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ до $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Dy}_5$ електрода оборотність процесу окисно-відновних переходів поліаніліну зростає - величина ΔE зменшується (див. таблицю). Виключення складає стоп складу $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Ce}_5$ оборотність окисно-відновного переходу в полімерній молекулі є значно меншою як на інших електродах із АМС.

Аналіз результатів електрохімічних досліджень окиснення АН та окисно-відновних перетворень ПАН на електродах з полікристалічних металів (Pt, Al) та аморфних металевих стопах ($\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Ce}_5$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ та $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Dy}_5$) показує, що наявні різниця у формі анодних піків окиснення АН та окисно-відновних перетворень ПАН, а також в кінетиці осадження ПАН, аморфна структура досліджених АМС зумовлені впливом аморфізуючого компонента. Відмінність процесів на робочих електродах з участю аніліну та поліаніліну в першу чергу зумовлена пасивністю поверхневих оксидних плівок, яка визначається впливом аморфізуючого стоп компонента (Y, Ce, Gd та Dy).

Поверхневу морфологію, модифікованих поліаніліном АМС електродів, аналізували за допомогою растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора (СЕМ-зображення). Для аналізу брали електроди із полімерними шарами нанесеними при

12500 відліках, що відповідає 75 циклам розгортки потенціалу. Аналізували плівки поліаніліну тільки на контактних поверхнях РЕ.

На рис. 7 показано СЕМ-зображення поверхонь плівок поліаніліну на досліджених електродах сформованих потенціодинамічним окиснення аніліну.

Як видно із рис. 7, поверхнева морфологія плівок ПАН на досліджених АМС електродах є досить розвинутою. Для плівки поліаніліну на Al, AlNiY, AlNiGd та AlNiDy, електродах характерна наявність шпичастих утворень (світлі плямки), які, як показано нами на прикладі AlNiY-електрода можуть досягати 5 – 10 мкм [12]. Плівка ПАН на Al-електроді має дуже розвинену поверхню (рис. 7 а) із заглибинами округлої форми (чорні плями) різних розмірів.

Плівки поліаніліну на AlNiY, AlNiGd, AlNiDy (рис. 7, б, г, д), містять подовгасті заглибини у вигляді тріщин шириною 5 – 20 мкм і довжиною до 100 мкм. Подібної морфології плівки отримані авторами при анодній полімеризації аніліну на ІТО та Au електродах [36]. Морфологія плівки ПАН на AlNiCe-електроді (рис. 7, е) є дещо відмінною від морфологій плівок полімеру на Al, AlNiY, AlNiGd та AlNiDy електродах. Поверхня цієї плівки є щільнішою і гладкішою. На ній практично відсутні шпичасті утворення, що мають місце

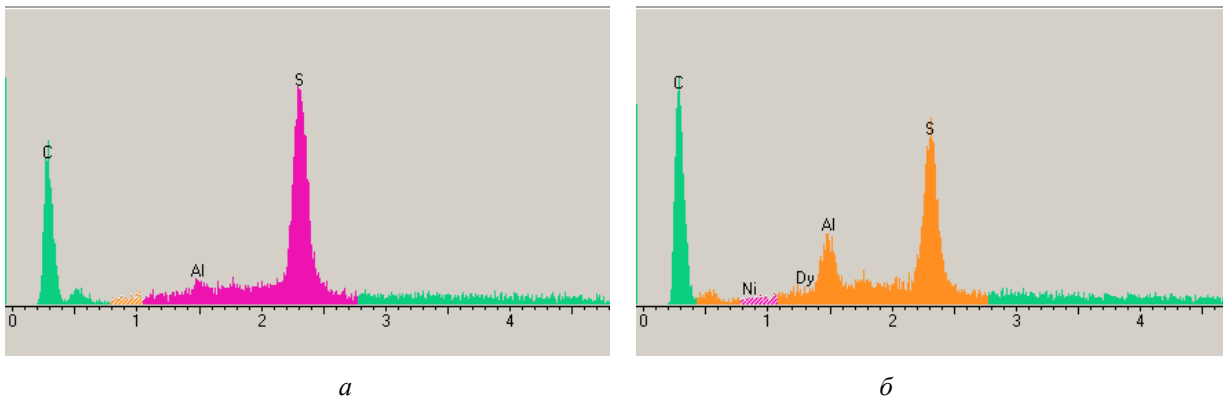


Рис. 8. Спектри дифракції електронів плівок ПАН на поверхні Al (а) та AlNiDy (б) електродів. (Світлі ділянки на СЕМ-зображеннях Рис. 7 а і д плівок поліаніліну).

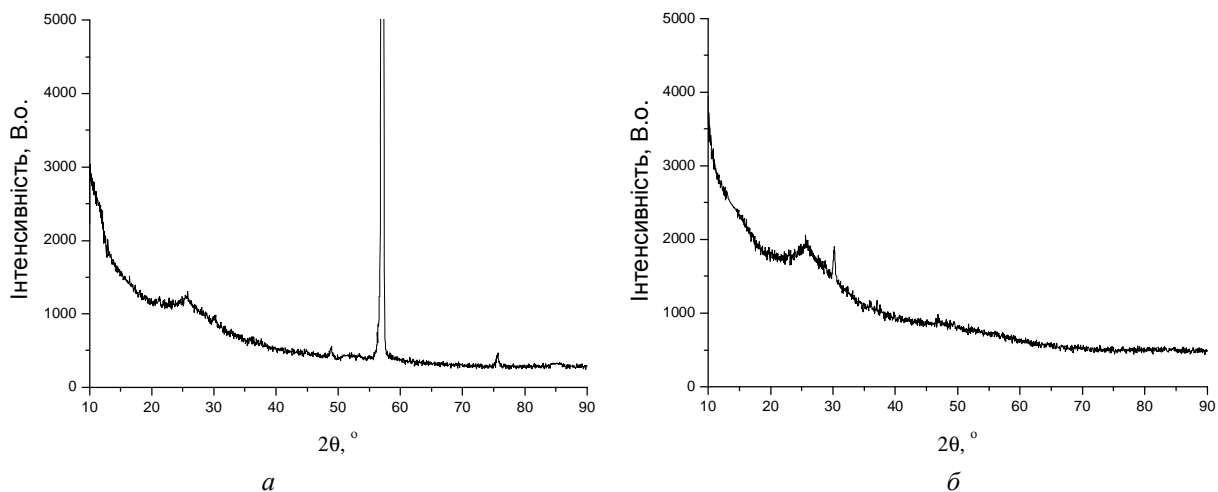


Рис. 9. Дифрактограми плівок ПАН на поверхні Al (а) та AlNiDy (б) електродів.

на плівках сформованих на інших електродах. Неоднаковість поверхневих морфологій окрім особливості потенціодинамічного осадження полімеру, зумовлена також превалюючою нуклеацією полімерних молекул в пітингах оксидних плівок, що першочергово формуються на дефектах поверхні контактного боку АМС електродів.

Як приклад, на рис. 8 зображено спектри дифракції електронів (СДЕ) плівки ПАН на поверхні Al та AlNiDy електродів. Підтвердженням наявності поліаніліну є пік при 0,3 еВ, що відповідає атомам карбону (С) бензолного та хіноїдного кілець макромолекул.

Пік при 0,52 еВ відповідає атому нітрогену (N). Інтенсивний пік при 2,3 еВ засвідчує про наявність сульфурі (S), який входить в склад іонів HSO_4^- , які є легуючим поліанілін компонентом. Малоінтенсивний пік при $\sim 1,5$ еВ відповідає алюмінію (Al), який завдяки розчиненню оксидної плівки знаходиться як домішка у виді $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в плівці ПАН. Подібна картина має місце і на СДЕ спектрі поліаніліну на поверхні AlNiDy-електрода. Продукти розчинення поверхневої оксидної плівки, зокрема атоми Al, Ni і Dy очевидно у виді сульфатів теж наявні, як домішки в полімерній плівці (рис. 8,б).

На рис. 9, як приклад, зображені дифрактограми плівки ПАН осадженої на Al та AlNiDy електроди (відзнято безпосередньо на поверхні електрода). Дифракційні піки при $2q = 20,6$ та $25,8^\circ$ – характерні для порівняно високовпорядкованої структури поліаніліну, легованого H_2SO_4 в процесі синтезу і засвідчують вищу періодичність паралельних ділянок та вищу періодичність перпендикулярних ділянок ланцюгів поліаніліну завдяки іонам легувальної речовини [37-39].

Ці два піки на фоні гало (рис. 9) засвідчують також, що синтезований поліанілін має аморфно-кристалічну структуру [37]. Інтенсивний пік на

дифрактограмі (рис. 9,а) при $2q = 57,1^\circ$ відповідає алюмінію. Широке гало в межах $2q = 40-65^\circ$ (рис. 9,б) відповідає аморфному стопу складу $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Dy}_5$. Для поліаніліну на поверхні AlNiDy електрода характерна дещо вища кристалічність про що засвідчують дещо вищі інтенсивності піків при $2q = 25,8$ та $30,3^\circ$.

Висновки

1. Електрохімічне окиснення аніліну в потенціодинамічному режимі на електродах складу $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Ce}_5$ та $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Dy}_5$ відрізняється від подібного процесу на Pt та Al електродах, відбувається з великим затрудненням, про що свідчать високі анодні потенціали як окиснення аніліну, так і окисно-відновних перетворень поліаніліну.

2. Особливість окиснення аніліну та окисно-відновних перетворень поліаніліну, осадженого на робочі електроди, зумовлена в основному властивостями природно сформованих оксидних плівок на цих електродах.

3. Відмінність у поверхневих морфологіях плівок ПАН, сформованих за допомогою потенціодинамічного методу окиснення аніліну, зумовлена аморфною структурою електродних матеріалів, та властивостями поверхневих оксидних шарів на електродах із АМС.

Яцишин М.М. – доцент, кандидат хімічних наук,
Демчина І.І. – старший лаборант, пошукувач,
Мудрий С.І. – доктор фізико-математичних наук, професор,
Серкіз Р.Я. – інженер I категорії. .

- [1] K. Gurunathan, A.V. Murugan, R. Marimuthu, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar, Mater. Chem. Phys., 61, 173 (1999).
- [2] A. Malinauskas, Polymer 42(9), 3957 (2001).
- [3] M. Jacishin, С. Koval'chuk, Praci NTSh, 21, ss. 87-102 (2008).
- [4] S. Bialozor, A. Kupniewska, Synth. Met. 155, 443 (2005).
- [5] V.V. Abalyaeva, O.N. Efimov, Polym. Advan. Technol. 8, 517 (1997).
- [6] S.K. Mondal, K.R. Prasad, N. Munichandraiah, Synth. Met. 148, 275 (2005).
- [7] K.R. Prasad, N. Munichandraiah, Synth. Met. 123, 459 (2001).
- [8] D.E. Tallman, G. Spinks, A. Dominis, G.G. Wallace, J. Solid State Electrochem. 6, 73 (2002).
- [9] A.T. Özyilmaz, M. Erbil, B. Yazici, Curr. Appl. Phys. 6, 1 (2006).
- [10] T. Wang, Y.J. Tan, Corr. Sci. 48, 2274 (2006).
- [11] J.O. Iroh, Y. Zhua, K. Shah, K. Levine, R. Rajagopalan, T. Uyar, M. Donley, R. Mantz, J. Johnson, N.N. Voevodin, V.N. Balbyshev, A.N. Khrarov, Progr. Org. Coat. 47, 36 (2003).
- [12] М.М. Яцишин, L.M. Bojchishin, С.Р. Koval'chuk, І.І. Демчина, R.Я. Serkiz, P.Ю. Demchenko, Himija, fizika ta tehnologija poverhni 3(1), 74 (2012).
- [13] I. Demchina, I.M. Jacishin, L. Bojchishin, R. Serkiz, N. Pandjak, Visn. L'viv. un-tu. Ser. him. 53, 296 (2012).
- [14] X.W. Guo, Y.F. Jiang, C.Q. Zhai, C. Lu, W.J. Ding, Synth. Met. 135-136, 169 (2003).
- [15] H. Elzanowska, E. Miasek, V.I. Birss, Electrochim. Acta 53, 2706 (2008).
- [16] A.A. Nekrasov, O.L. Gribkova, T.V. Eremina, A.A. Isakova, V.F. Ivanov, V.A. Tverskoj, A.V. Vannikov, Electrochim. Acta 53, 3789 (2008).
- [17] E.C. Venancio, C.A.R. Costa, S.A.S. Mochado, A.I. Motheo, Electrochim. Acta, 3, 229 (2001).
- [18] M.H. Pournaghi-Azar, B.A. Habibi, J. Sol. St. Electrochem. 11, 505 (2007).

- [19] H. Zhou, H. Chen, S. Luo, G. Lu, W. Wei, Y. Kuang, J. Solid State Electrochem. 9, 574 (2005).
 [20] V. Gupta, N. Miura, Mater. Lett. 60, 1466 (2006).
 [21] M. Kanungo, A. Kumar, A.Q. Contractor, J. Electroanal. Chem. 528, 4 (2002).
 [22] G. de T. Andrade, M.J. Aguirre, S.R. Biaggio, Electrochim. Acta 44, 633 (1998).
 [23] C. Liu, K. Hayashi, K. Toko, Electrochem. Commun. 12, 36 (2010).
 [24] Q. Hao, W. Lei, X. Xia, Z. Yan, X. Yang, L. Lu, X. Wang, Electrochim. Acta. 55, 632 (2010).
 [25] P. Häring, R. Kötz, G. Repphun O. Haas, H. Siegenthale, Appl. Phys. A 66, 481 (1998).
 [26] K. Kamaraj, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, Progr. Org. Coat. 64, 67(2009).
 [27] N.M. Martyak, Mater. Chem. Phys. 81, 143 (2003).
 [28] O.Ju. Posudievs'kij, V.D. Pohodenko, Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologii 2(3), 1017 (2004).
 [29] L.-Z. Fan, Y.-S. Hu, J. Maier, P. Adelhelm, B. Smarsly, M. Antonietti, High. Adv. Funct. Mater. 17, 3083 (2007).
 [30] L.-J. Sun, X.-X. Liu, K.-T. Lau, L. Chen., W.-M. Gu, Electrochim. Acta 53, 3036 (2008).
 [31] Z. Mandić, Kraljić M. Roković, T. Pokupčić, Electrochim. Acta 54, 2941 (2009).
 [32] B. Sreedhar, P. Radhika, B. Neelima, N. Hebalkar, M. V. B. Rao, Polym. Adv. Technol. 20, 950(2009).
 [33] K.G. Conroy, C.B. Breslin, Electrochim. Acta 48, 721 (2003).
 [34] M. Kendig, M. Hon, L. Warren, Prog. Org. Coat. 47, 183 (2003).
 [35] M.M. Yatsyshyn, L.M. Boichyshyn, I.I. Demchyna, V.K. Nosenko, Russ. J. Electrochem. 48(5), 502 (2012).
 [36] L. Grigore, M.C. Petty, J. Mater. Sci: Mater. Electronics 14, 389 (2003).
 [37] A. Rahy, D.J. Yang, Mater. Lett. 62. 4311 (2008).
 [38] J. Yang, Y. Ding, J. Zhang, Mater. Chem. Phys. 112, 322 (2008).
 [39] X. Li, Electrochim. Acta 54, 5634 (2009).

M.M. Yatsyshyn, I.I. Demchyna, S.I. Mudry, R.Ya. Serkiz

Morphology of the Deposited Electrochemically in Potentiodynamic Mode on the Surface of $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8(\text{REE})_5$ Amorphous Metallic Alloys Polyaniline Film

*Ivan Franko National University of L'viv, Kyryla & Mefodiya St. 6, 79005 L'viv, Ukraine
 e-mail: m_yatsyshyn@franko.lviv.ua*

The polyaniline films on the surface of amorphous metallic alloys of $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8(\text{REE})_5$ content, namely $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Ce}_5$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ and $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Dy}_5$, were synthesized by the electrochemical oxidation of aniline in the potentiodynamic mode in the 0.5 M H_2SO_4 aqueous solution. The process of electrochemical aniline oxidation and redox transition of polyaniline are described. It is shown that the difference in the cyclic voltammograms forms connected with nature of amorphizing additions, namely Y, Gd, Ce and Dy, which determines stability of surface oxide films on the surface of working electrodes.

The analysis of the scanning electron microscopy images shown that the polyaniline film with extended surface forms on the contact side of the $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8(\text{REE})_5$ electrodes. It was determined that morphology of polyaniline films depend also from the nature of amorphizing addition in the alloy. EDX spectra confirm polyaniline formation on the electrode surface and also presence of the sulfates of metals, which enter into the composition of working electrodes, in the polymeric films. Results of X-ray diffraction phase analysis indicated that the polymeric films on the surface of amorphous alloy electrodes forms the mixture of emeraldine base and emeraldine salt forms of the polyaniline.

Key words: aniline, electrochemical oxidation, potentiodynamic mode, polyaniline, polymeric films, morphology, structure, aluminium amorphous alloys.