

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ПОЛИАНИЛИНА

На основі досліджень початкової стадії електросинтезу поліаніліну в діапазоні температур 16...70 °С підтверджено дифузійний контроль цього процесу. Запропоновано удосконалений механізм початку синтезу поліаніліну та приєднання анілінового мономеру до полімерного ланцюга.

Несмотря на большое количество публикаций, достаточно подробно освещающих свойства полианилина (ПАН), условия его синтеза и применения, остаются некоторые вопросы, требующие решения или уточнения. В частности, в данной работе сделана попытка исследования влияния температуры на инициирование и начало электрополимеризации анилина.

Изучение зарождения и начальной стадии роста пленки ПАН проводилось на платине потенциодинамическим методом в двухкамерной термостатированной ячейке ЯСЭ-2 по трехэлектродной схеме с платиновым вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения в водном перхлоратном электролите, содержащем анилин. Использовались реактивы марки "хч" и анилин, перегнанный в вакууме. Для задания электрических параметров и их контроля применяли потенциостат ПИ-50-1 с программатором ПР-8 и потенциометром ЛКД4-003.

Типичный вид поляризационных кривых осаждения ПАН при потенциодинамической развертке показан на рис. 1. Здесь наблюдаются три экстремума, которые ведут себя по-разному в зависимости от температуры.

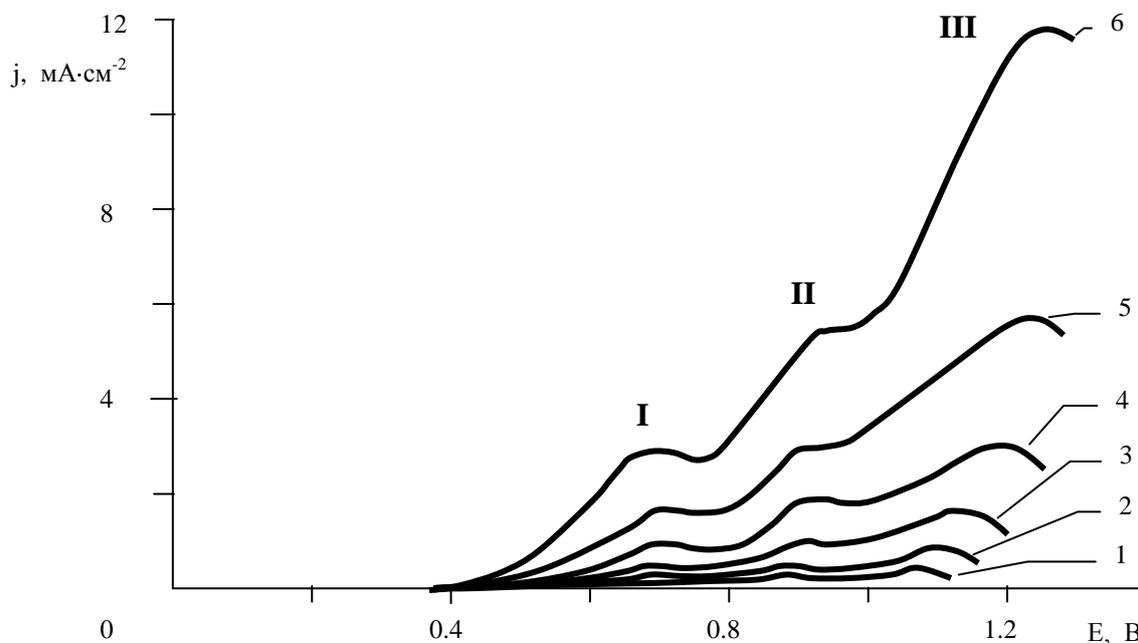


Рис. 1 – Потенциодинамические кривые начальной стадии синтеза ПАН на платине в 1М HClO_4 + 0.1М $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ при скоростях развертки, В/с: 1 - 0.005; 2 - 0.02; 3 - 0.05; 4 - 0.1; 5 - 0.2; 6 - 0.5.

I экстремум – в районе потенциалов 0.68...0.73 В. Для него зависимость $\lg(j)-\lg(v)$ при комнатной температуре линейна с наклоном $\text{tg } \alpha = 0.5...0.53$ (см. рис. 2). При повышении температуры наклон увеличивается до $\text{tg } \alpha = 0.7$, а ток несколько возрастает. Также было замечено, что величина I экстремума в пределах ошибки практически не зависит от изменений концентрации раствора по кислоте от 1М до 2М и анилину от 0.05М до 0.5М. Это, а также слабая зависимость потенциала от логарифма скорости развертки потенциала согласно [1] дает основание предположить, что реакция, соответствующая I экстремуму равновесна и идет по двустадийному механизму.

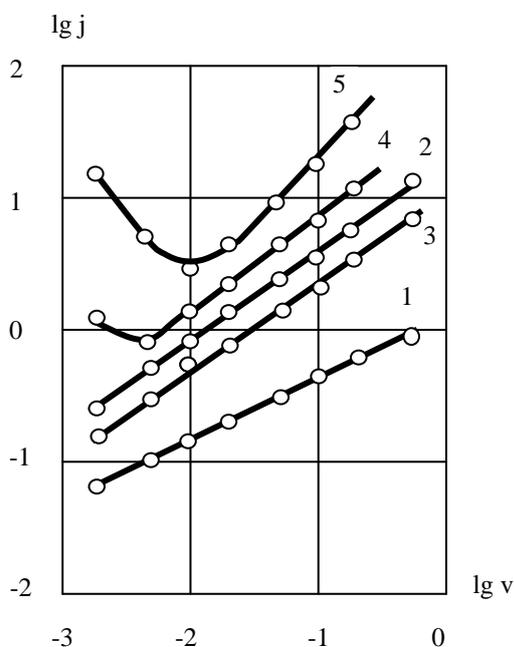


Рис. 2 – Зависимость плотности тока в I и III экстремумах потенциодинамических кривых синтеза ПАН от скорости развертки потенциала при температурах, °С:

I экстремум - 20 (1); 70 (2).

III экстремум - 20 (3); 45 (4); 70 (5).

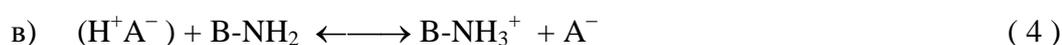
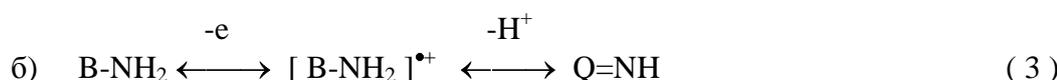
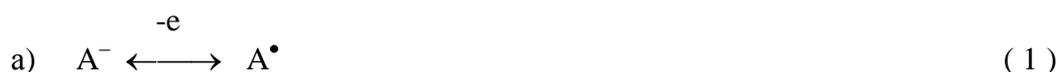
II экстремум – в районе потенциалов 0.85...0.97 В. Для него, как и для I-го, зависимости $\lg(j)-\lg(v)$ линейны, но с несколько большим углом наклона при комнатной температуре ($\text{tg } \alpha = 0.63...0.65$) и качественно так же ведут себя с повышением температуры.

III экстремум – в районе потенциалов 0.98...1.30 В. Для него график $\lg(j)-\lg(v)$ при комнатной температуре линейен с наклоном $\text{tg } \alpha = 0.65...0.75$ и практически не ощущает изменений концентрации кислоты от 1М до 2М и анилина от 0.05М до 0.5М. Но с повышением температуры, уже при 25 °С, на графике

появляется перегиб в районе скоростей 0.01...0.02 В/с (см. рис. 2). При дальнейшем росте температуры этот перегиб углубляется и превращается в минимум. Видимо, реакция, соответствующая этому экстремуму, чувствительна к усилению диффузии в электролите и в двойном слое при повышении температуры.

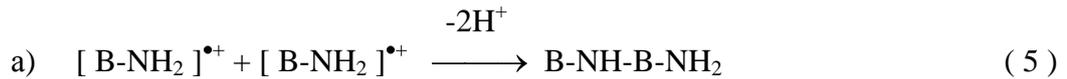
На основании вида потенциодинамических кривых можно несколько подробнее, чем это рассматривалось в работах других авторов (например, в [2]), представить механизм образования и наращивания полимера с учетом инициирования процесса, соотнеся стадии зародышеобразования и разрастания пленки ПАН с характерными участками кривых, представленных на рис. 1.

С началом развертки потенциала от стационарного значения в анодную сторону на электроде активизируется сорбция анионов и молекул мономера и происходит их радикализация по одному из трех возможных путей:

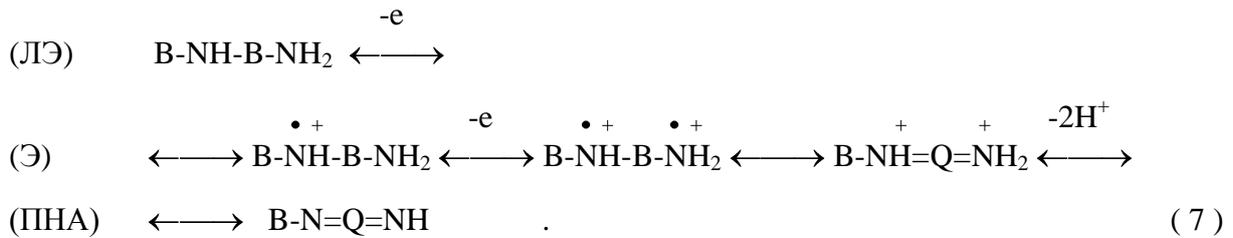


Принципиальная возможность протекания реакций (а) и (в) высказана в работе [3], а реакции (б) – в работе [4].

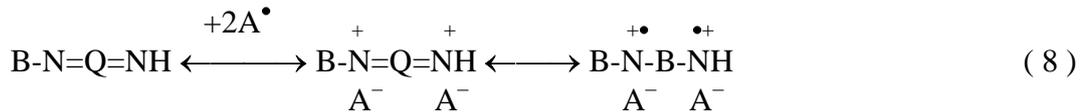
Для мономеров в таком виде есть две возможности димеризации:



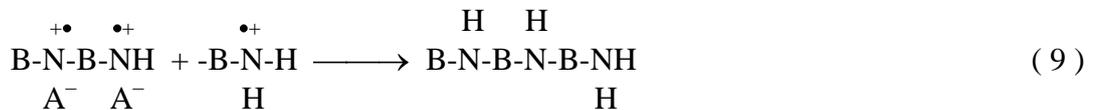
Образовавшийся анилиновый димер по форме представляет собой лейкоэмеральдин (ЛЭ), но в условиях роста потенциала он должен быстро окисляться до эмеральдина (Э) и пернигранилина (ПНА).



Радикализованные анионы, взаимодействуя с полимером и образуя с ним соль, облегчают бензоидно-хиноидные взаимопревращения в Э и ПНА:



В таком виде ПАН легко присоединяет к себе радикализованные мономеры, причем, это происходит без затрат электричества.



Присоединенный мономер компенсирует заряды в ближайшем отрезке полимерной цепи, превращая ее из соли Э в основание ЛЭ. Для дальнейшей полимеризации необходимо неактивный ЛЭ окислить хотя бы до формы Э, затратив соответствующий заряд. Нарастивание цепочки полимера, происходящего за счет присоединения мономера, образованного по реакции (4) описано в работе [5].

Предложенный механизм полимеризации ПАН хорошо объясняет форму потенциодинамической кривой на рис. 1. Комплекс реакций (1)-(6), видимо, можно соотнести с I экстремумом, положение которого не зависит от скорости развертки.

Потенциалы экстремумов II и III зависят от скорости развертки. Они отражают процесс окисления и дальнейшей полимеризации образовавшегося продукта.

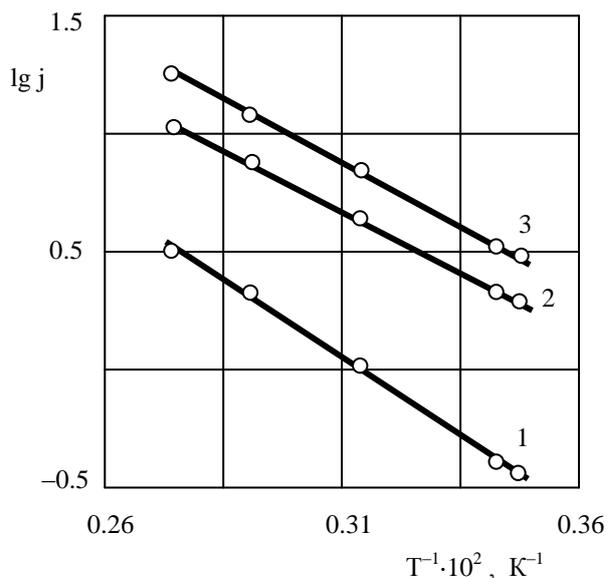
Если остановить развертку при потенциале, находящемся в диапазоне между I и III экстремумами, то будет реализовываться потенциостатический режим синтеза ПАН, при котором после присоединения мономера к цепи образуется структура ЛЭ, но при этих потенциалах он легко окисляется до Э и ПНА по реакции (7) и, таким образом, цепочка полимера снова готова к наращиванию.

Ясно, что при таком механизме скорость синтеза ПАН определяется количеством полимера на электроде, как отмечалось в [2], т.е. процесс имеет автокаталитический характер.

При повторных развертках в диапазоне -0.2...+1.2 В экстремумы II и III исчезают, т.к. редокс-превращения ПАН, в принципе, происходят при меньших потенциалах, и только в первом цикле они могут осуществляться лишь после образования первых димеров.

Та особенность, что зависимости потенциала и логарифма тока максимума пиков потенциодинамических кривых от логарифма скорости развертки при синтезе ПАН на различных подложках аппроксимируются прямыми и что, по крайней мере, на начальной стадии полимеризации материал подложки и состав электролита не влияют на кинетику процесса также было показано в работе [5]. Можно предположить, что это связано со свойством адсорбции анилина, описанным Эршлером [6] и Петковой с сотр. [7], заключающимся в образовании на поверхности электрода при анодных потенциалах упорядоченного монослоя мономеров, снижающего на начальном этапе полимеризации влияние состава и концентрации рабочего раствора и материала подложки.

Проведение экспериментов при разных температурах позволяет с некоторым приближением применить температурно-кинетический метод определения эффективной



энергии активации электродного процесса и ориентировочно определить вид контроля реакции. Для расчетов были выбраны зоны I, II и III экстремумов на потенциодинамических кривых платинового электрода в растворе 1М HClO₄ + 0.1М C₆H₅NH₂. Типичный график зависимости lg(j)-1/T, представленный на рис. 3, демонстрирует для всех экстремумов прямые линии с близкими углами наклона, соответствующими энергии активации процесса $W = 20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, что говорит о диффузионном контроле процесса, согласно [8].

Рис. 3 – Температурная зависимость тока в I (1), II (2) и III (3) экстремумах потенциодинамических кривых синтеза ПАН.

1. Есида К. Электроокисление в органической химии. М.: Мир, 1987.
2. Stilwell D.E., Park S.-M. // J.Electrochem.Soc. 1988. V. 135. P. 2254.
3. Безуглый В.Д., Алексеева Т.А. // В кн. Электросинтез и биоэлектрохимия. М.: Наука, 1975. С. 156.
4. Плюснина Т.А., Аксиментьева Е.И., Ковальчук Е.П. // Электрохимия. 1994. Т. 30. С. 825.
5. Байрачный Б.И., Васильченко А.В., Ляшок Л.В. // Электрохимия. 1994. Т. 30. С. 694.
6. Эршлер А.Б., Куминов Е.М. // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 785.
7. Петкова Г.А., Соколова Е.И., Райчева С.Н., Лазарова Е.М. // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 1155.
8. Флеров В.Н., Исаев В.В. Основные приборы и методы исследования электродных процессов. Учебное пособие. - Горький: ГПИ им.А.А.Жданова, 1983.

АННОТАЦИЯ

к статье Б.И.Байрачного, А.В.Васильченко, Л.В.Ляшок, В.Н.Гурина
**ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
ПОЛИАНИЛИНА**

На основі досліджень початкової стадії електросинтезу поліаніліну в діапазоні температур 16...70 °С підтверджено дифузійний контроль цього процесу. Запропоновано удосконалений механізм початку синтезу поліаніліну та приєднання анілінового мономеру до полімерного ланцюга.

SUMMARY

The diffusion control of initial synthesis stage of polyaniline in temperature diapason of 16...70 °С was confirmed. An improved initial and following mechanism of polyaniline polymerization and addition of aniline monomer to polymer chain was considered.