

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ ІМЕНІ Л. В. ПИСАРЖЕВСЬКОГО

На правах рукопису

КУРИСЬ
ЯРОСЛАВ ІВАНОВИЧ

ВПЛИВ ПРИРОДИ ДОПАНТУ І СЕРЕДОВИЩА НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ І
ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛІАНІЛІНУ І
КОМПОЗИТІВ НА ЙОГО ОСНОВІ

02.00.04 - фізична хімія

АВТОРЕЗЮМЕ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

КИЇВ - 1995



Роботу виконано в Інституті фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського
імені Л. В. Писаржевського Національного Академії наук України

Наукові керівники: академік НАН України, доктор хімічних наук, професор В. Д. Походенко
кандидат хімічних наук В. А. Крилов

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор Барсуков В. З. (ІЗНХ НАН України)
доктор хімічних наук, професор Шерстюк В. П. (ІФХ НАН України)

Провідна організація:

Інститут монокристалів НАН України (м. Харків)

Захист відбудеться "23" травня 1995 року о 14
годині на засіданні Спеціалізованої Ради Д 01.76.01 в
Інституті фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
(252039, Київ-39, проспект Науки, 31)

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці ІФХ НАН України

Автореферат розіслано "19" квітня 1995 року

Вчений секретар
Спеціалізованої Ради
доктор фіз.-мат. наук, професор

Е. М. Король

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. В останнє десятиріччя помітний розвиток одержали хімія і фізика органічних полімерів з системою супражених зв'язків - електропровідних полімерів (ЕПП) - (поліацетилен, поліпірол, політіофен, поліанілін, тощо). Ці сполуки, які одержали також назву "синтетичні метали", одразу ж привернули до себе увагу дослідників завдяки комбінації ряду унікальних фізичних і фізико-хімічних властивостей (легкість, пластичність, стабільність, електропровідність, парамагнетизм, оборотність редокс-перетворень, тощо), що обумовило можливість і перспективність їх використання в мікроелектроніці, електрохромних перетворювачах, хімічних та електрохімічних сенсорах, фото- та електрохімічних перетворювачах енергії і т. ін.

Серед ЕПП особливе місце займає поліанілін (ПАН), який завдяки притаманній йому стабільності та деяким іншим властивостям вважається одним з найбільш перспективних полімерів з точки зору використання як активного матеріалу в хімічних джерелах струму (ХДС), сенсорах, для фотохімічного запису інформації. В той же час, електрохімічну поведінку ПАН в апротонних органічних середовищах, а також синтез, будову і фізико-хімічні властивості композитів на основі ПАН, вивчено недостатньо, що гальмує їх практичне застосування. Через те, шляхи використання ПАН, що намічені, ставлять перед дослідниками ряд нових задач, які потребують свого наукового розв'язання. Це перед усім стосується розробки нових шляхів синтезу з метов підвищення хімічної та електрохімічної стабільності ПАН і придання йому нових фізико-хімічних властивостей. Встановлення взаємозв'язку в триаді синтез - будова - властивості для ПАН та подібних йому органічних полімерів з системою супражених зв'язків є актуальним завданням сучасної фізичної органічної хімії. Одержання нових наукових результатів у цьому аспекті, з одного боку дозволить вирішити проблему цілеспрямованого синтезу ЕПП, а з іншого - наблизить можливість застосування "синтетичних металів" для вирішення ряду практичних задач.

Мета роботи. Дане дослідження було спрямоване на розробку нових шляхів синтезу ПАН з різними допантами і композиційних матеріалів на його основі, а також на вивчення їх фізико-хімічних властивостей, з метою створення нових перспективних активних матеріалів для електрохімічних перетворювачів енергії, екранів

електромагнітного випромінювання, хімічних і біохімічних сенсорів, тощо.

Наукова новизна. Розроблено нові способи одержання розчинних допованих ПАН, ПАН модифікованих краун-ефірами та композиційних сполук типу полімерних бронз на основі ПАН і V_2O_5 .

Встановлено вплив різних факторів (природа середовища, фонового електроліту, комплексона) на електрохімічні та спектральні (ЕПР, електронна спектроскопія) характеристики плівочних і розчинних ПАН в апротонних органічних розчинниках, що дозволило виявити нові аспекти в деталях механізму електрохімічного доповання/дедовування ПАН в органічних середовищах.

Практичне значення роботи. Одержані в роботі наукові результати дозволили розробити способи синтезу нових композиційних матеріалів - перспективних в якості активних катодних матеріалів для літєвих ХДС, розробити способи одержання електропровідних тканин - перспективних матеріалів для створення ефективних екранів електромагнітного випромінювання, одержати перспективні активні матеріали для селективних хімічних і біохімічних сенсорів. Запропанований ефективний спосіб одержання ПАН в розплаві з покращеними механічними, електрофізичними та електрохімічними властивостями захищено авторським свідоцтвом (А.с. 166920 (СССР)).

Основні висновки, що виносяться на захист.

1. Процеси р-довування і р-дедовування плівок поліаніліну, на відміну від його розчинів, в апротонних електролітах проходять по різним механізмам і визначаються природою розчинника і фонового електроліту.

2. Краун-ефіри впливають на електрохімічне р-довування (дедовування) поліаніліну завдяки можливості комплексоутворення як з катіонами електроліту, так і з поліаніліновим ланцюгом.

Модифікація поліаніліну краун-ефірами приводить до зміни його електропровідних, спектральних та електрохімічних характеристик.

3. Розчинні поліаніліни здатні проникати в шарувату структуру V_2O_5 з утворенням інтеркаляційних сполук типу органічних полімерних бронз, що уявляють з себе сполуки проникнення з переносом заряду з неподільної пари електронів атому азота полімеру на V^{5+} .

4. Композити поліаніліну з оксидами перехідних металів, а також поліанілін, сформований в розплаві, мають стабільні редокс-

властивості і є перспективними матеріалами для ХДС.

5. Морфологія поліанілінової плівки, що залежить від природи розчинника синтезу і аніона-допанту, відіграє визначальну роль в селективності електрохімічних датчиків на основі поліаніліну, чутливих по відношенню до аніліну.

Одержані в роботі результати та обґрунтування зроблених висновків були забезпечені застосуванням сучасних фізико-хімічних методів дослідження (ЕПР, оптичної та ІЧ-спектроскопії, мас-спектрометрії, вольтамперометрії, електронної мікроскопії, рентгенівської дифракції). Всі основні експериментальні результати одержані особисто автором. Постановка задачі, обговорення результатів дослідження та формулювання висновків проводилось спільно з науковими керівниками акад. НАН України В.Д. Походенком і к.х.н. В.А. Криловим. Вимірювання мас-спектрів та їх обговорення проведено разом з к.ф.-м.н. В.Г. Головатим і В.П. Шабельниковим; рентгеноструктурні дослідження проведено разом з д.х.н. В.Г. Ільїним; дослідження методом електронної мікроскопії - з к.ф.-м.н. В.І. Стєпкіним (Інститут фізики НАН України).

Апробація роботи. Матеріали роботи доповідалися й обговорювалися на конференціях-конкурсах молодих вчених ІФХ НАН України (1989, 1991, 1993, 1994).

Публікації. По темі дисертації опубліковано 2 статті, тези 2 доповідей на міжнародній і вітчизняній конференціях, одержано авторське свідоцтво.

Обсяг і структура роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, 4 глав, висновків і списку літератури (175 найменувань). Роботу викладено на 169 сторінках, ілюстровано 54 малюнками та 16 таблицями.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано її мету, приведено анотації найбільш важливих результатів і положень, що виносяться на захист.

В першій главі подано огляд літератури по темі дисертації. В першій частині огляду узагальнено основні літературні дані та сучасні уявлення про вплив природи середовища й допанту на процес одержання ПАН. Його фізико-хімічні властивості та електрохімічну поведінку в апротонних диполярних розчинниках. В другій частині огляду літератури головну увагу зосереджено на публікаціях з пи-

тань синтезу та властивостей композитів типу ЕПІ (в тому числі й ПАН) - неорганічний субстрат.

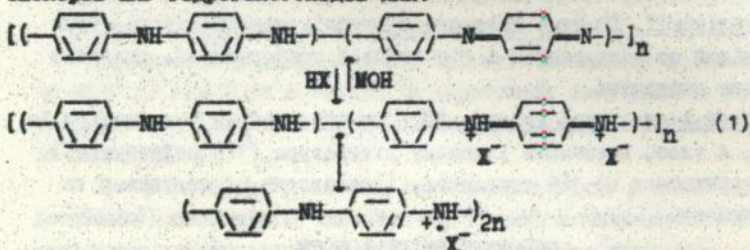
В другій главі викладено результати експериментальних досліджень по впливу природи середовища і допанту на процес синтезу. Фізико-хімічні та електрохімічні властивості ПАН і композитів на його основі з оксидами перехідних металів (V_2O_5 , WO_3 , CuO).

В третьій главі викладено експериментальні результати по можливому практичному застосуванню ПАН та композитів на його основі в ХДС, сенсорах, екранах електромагнітного випромінювання, тощо.

В четвертій главі приведено методики синтезу сполук отриманих вперше; методики одержання та очистки ряду відомих сполук і розчинників, а також методи дослідження, які використовувалися в даній роботі.

Вплив допувчого галогенід-іону на фізико-хімічні властивості поліаніліну.

Застосування методу кислотного допування основи емеральдіну (схема 1) дозволяє одержати електропровідний ПАН, що містить як допанте галогенід-іони (ПАН HX , де $X = F, Cl, Br, I_3$). Виявлено вплив природи аніона-допанту на величину питомої електропровідності (σ), та проведено кореляційні величини σ із параметрами спектрів ЕПР гідрогалогенідів ПАН.



Таблиця 1.

Питома електропровідність і параметри спектрів ЕПР гідрогалогенідів ПАН

N/N	Полімер	$\sigma, \text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$	g	ΔH_{EP} , Гс
1.	ПАН HF	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$2,003_2$	5,00
2.	ПАН HCl	3,00	$2,003_2$	2,75
3.	ПАН HBr	2,50	$2,003_2$	1,91
4.	ПАН HI ₃	5,00	$2,003_9$	2,40

Можливою причиною зростання величини σ для ПАН HI₃ може бути утворення донорно-акцепторного комплексу з переносом заряду (КПЗ).

На користь утворення КПЗ між позитивно зарядженими атомами азоту полімерного ланцюга і аніонами I_3^- свідчить характерне зміщення в ІЧ-спектрі смуг коливань зв'язків С-N в довгохвильову область і інтенсивна широка смуга ($\lambda_{\text{макс}} = 370 \text{ нм}$) в електронному спектрі поглинання розчину ПАН·HI₃ в ДМФА.

Проведені дослідження методом ЕПР підтверджують залежність електропровідності ПАН від природи аніона-допantu. Відомо, що ширина лінії ЕПР (ΔH_{EP}) пов'язана з електропровідністю зразка співвідношенням Елліота: $\Delta H_{\text{EP}} \sim 1/\sigma$, яке, за винятком ПАН·HI₃, виконується в ряду гідрогалогенідів ПАН.

Вплив природи середовища на електрохімічну поведінку поліаніліну в апротонних електролітах.

Методом циклічної вольтамперометрії проведено дослідження електрохімічних властивостей тонких плівок ПАН·NBr і ПАН·NClO₄ в апротонних диполлярних розчинниках: γ -бутиролактон (γ -БЛ), ацетонітрил (АН), пропіленкарбонат (ПК).

Встановлено, що положення потенціалів максимумів редокс-піків полімерів залежить від природи розчинника, аніона-допantu і катиона фонової солі електроліту (табл. 2). Виявлено, що при зменшенні полярності розчинника при переході від ПК до АН і γ -БЛ спостерігається зсування потенціалів в анодну область, що, імовірно, пов'язано з більшою стабільністю електрохімічно генерованих катион-радикальних фрагментів ПАН в більш полярному середовищі.

Таблиця 2.

Потенціали максимумів перших анодних і катодних редокс-переходів (E_{pa}^I і E_{pc}^I В, відн. Ag/AgCl; $v=50 \text{ мВ/с}$) ПАН·NBr і ПАН·NClO₄ в ряду апротонних органічних електролітів.

Фонова сіль	γ -бутиролактон ($E_{\text{T}}^N = 0,420$)		ацетонітрил ($E_{\text{T}}^N = 0,460$)		пропіленкарбонат ($E_{\text{T}}^N = 0,491$)	
	E_{pa}^I	E_{pc}^I	E_{pa}^I	E_{pc}^I	E_{pa}^I	E_{pc}^I
	ПАН·NBr					
Bu ₄ NBr	0,32	0,05	0,30	0,10	0,20	-0,11
LiBr	0,35	-0,14	0,44	-0,12	-	-
LiBr+18K6	0,45	0,00	0,48	0,20	-	-
	ПАН·NClO ₄					
Bu ₄ NClO ₄	0,35	0,18	0,28	0,12	0,25	-0,02
LiClO ₄	0,39	0,05	0,45	0,05	0,38	-0,14
LiClO ₄ +18K6	0,48	0,24	0,47	0,25	0,44	-0,05

Встановлено лінійну залежність між потенціалом максимуму першого анодного піку окислення ПАН (E_{pa}^I) і нормалізованим параметром полярності розчинника Діроота-Райхардта (E_T^N), що обумовлено взаємодією молекул розчинника з катіон-радикальними фрагментами, які генеруються на поверхні плівки в процесі II окислення:

$$E_{pa}^I = -1,61 E_T^N + 1,01; r = 0,89, \text{ для ПАН-NBr} \quad (1)$$

$$E_{pa}^I = -1,39 E_T^N + 0,92; r = 0,96, \text{ для ПАН-NCIO}_4 \quad (2)$$

У випадку р-допування ПАН в органічних середовищах потенціал окислення полімеру визначається переважно електронною будовою ПАН і в меншому ступені - дифузійю іонів. Зростання потенціалу анодного окислення ПАН при переході від Bu_4N^+ до Li^+ (табл. 2), мабуть, обумовлено тим, що катіон Li^+ , вступаючи в донорно-акцепторну взаємодію з неподільною паров електронів атому азоту ПАН, зменшує електронну густину в амінних фрагментах полімерного ланцюга, підвищуючи потенціал окислення полімеру. При р-редопуванні відновлення ПАН в значній мірі визначається дифузійю допуючих іонів в електроліт, або дифузійю катіонів з розчину для нейтралізації аніонів-допантів. Катодні піки, що спостерігаються на фоні Bu_4NCIO_4 і Bu_4NBr помітно поширені порівняно з анодними, оскільки їх напівширина визначається дифузійю об'ємних катіонів Bu_4N^+ ($r_+ = 3,5 \text{ \AA}$) або аніонів Br^- ($r_- = 1,96 \text{ \AA}$), ClO_4^- ($r_- = 2,36 \text{ \AA}$). Наявність в електроліті невеликих катіонів Li^+ ($r_+ = 0,68 \text{ \AA}$) замість Bu_4N^+ приводить до суттєвого звуження катодного піку і до зменшення потенціалу відновлення допованого ПАН (табл. 2), через переважну дифузійю катіонів Li^+ в полімерну матрицю для нейтралізації аніонів-допантів Br^- чи ClO_4^- .

Вперше виявлено вплив краун-ефіру на редокс-перетворення ПАН в апротонних органічних електролітах. Додавання 18К6 до електролітів, що містять Li^+ спричиняє уширення катодного піку відновлення ПАН- $NCIO_4$ або ПАН-NBr та його зсування в область позитивних потенціалів (табл. 2). Це може бути пов'язано з тим, що дифузія координованого краун-ефіром катіону Li^+ в полімер істотно утруднена і, отож, процес електрохімічного відновлення ПАН в основному лімітується дифузійю аніонів Br^- і ClO_4^- з полімеру в розчин. У випадку анодного окислення ПАН, введення в електроліт 18К6, що містить $LiBr$ або $LiClO_4$, приводить до зростання позитивного зсуву потенціала максимуму анодного піку (табл. 2) при малій зміні його напівширини, що, імовірно, обумовлено утворенням потрійного ком-

плексу 18К6 - Li⁺- ПАН та підсиленням донорно-акцепторної взаємодії Li⁺ з атомом азоту ПАН. З літератури відомо, що один з шістьох атомів кисню 18К6 може утворювати водневий зв'язок з атомом водню NH-групи вторинних амінів R₂NH, в той час як атоми кисню, що залишилися, здатні координувати катіон Li⁺. Мабуть, в такому потрібному комплексі катіон Li⁺ розташований на більш близькій відстані від атома азоту ПАН і вступає з ним в більш сильну взаємодію, порівняно з сольватованим катіоном Li⁺. Слід зазначити, що ентальпія комплексоутворення 18К6 з Li⁺ в CH₃CN практично дорівнює нулю, іншими словами, 18К6, координуючи Li⁺, звільняє його від сольватної оболонки, практично не змінюючи енергії його електронних рівней.

Одержання і властивості розчинних поліанілінів.

Використання при допуванні хімічно одержаної основи емеральдіну, яка на відміну від електрохімічно синтезованої має переважно лінійну структуру, HClO₄ і HBF₄ обумовило та дало нам змогу одержати ПАН·HClO₄ ($\sigma = 0,92 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) і ПАН·HBF₄ ($\sigma = 0,87 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) розчинні (2,6 - 22,4 г/л) в ряді органічних розчинників (DMFA, DMSO, ПК, тощо) в електропровідному стані.

Положення смуг в електронних спектрах поглинання неводних розчинів ПАН·HClO₄ і ПАН·HBF₄ в значній мірі залежить від природи розчинника (табл. 3), причому між величинами $\lambda_{\text{макс.}}$ і E_{T}^{N} (на відміну від параметрів ϵ і D_{N}) мають місце лінійні залежності:

$$\lambda_{\text{макс.}}^{\text{I}} = 265,84 E_{\text{T}}^{\text{N}} + 228,45; \quad r = 0,99 \quad (3)$$

$$\lambda_{\text{макс.}}^{\text{II}} = 334,12 E_{\text{T}}^{\text{N}} + 291,09; \quad r = 0,99 \quad (4)$$

Такі залежності можуть свідчити про те, що допований ПАН веде себе в розчині як полікатіон-радикал. Випадання деяких точок в залежностях може бути обумовлено тим, що параметр E_{T}^{N} для полімерних частинок, що знаходяться в розчині, не в повній мірі відображає природу специфічних взаємодій в системі розчинена речовина - розчинник.

Вивчення електрохімічної поведінки розчинних поліанілінів в апротонних органічних електролітах.

Досліджено електрохімічну поведінку розчинних ПАН·HClO₄ і ПАН·HBF₄ в DMFA. Виявлено вплив природи катіону фонової солі електроліту і краун-ефіру на електрохімічну поведінку розчинних ПАН, що дозволило знайти відмінність в електрохімічній поведінці від пливочних ПАН.

Таблиця 3.

Вплив природи розчинника на положення $\lambda_{\text{макс.}}$ в електронних спектрах поглинання насиченого розчину ПАН·НСlO₄.

Розчинник	$\lambda_{\text{макс.}}^{\text{I}}$, нм	$\lambda_{\text{макс.}}^{\text{II}}$, нм	E_{T}^{N}	ϵ	D_{N}
ДМАА	335	425	0,401	37,8	27,8
ДМФА	336	427	0,404	36,7	26,6
γ-БЛ	340	430	0,420	39,0	15,9
ДМСО	323	440	0,444	48,9	29,8
ПК	359	435	0,491	65,1	15,1

Зменшення іонного радіусу катіону фонової солі електроліту в ряду $\text{Bu}_4\text{N}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ приводить до позитивного зсування максимумів анодного і катодного піків першого редокс-переходу; в тому ж напрямку зменшується і різниця між максимумами анодних і катодних піків, відповідно, першого і другого редокс-переходів (табл. 4). Даний ефект імовірно обумовлений координацією короткого катіону Li^+ або Na^+ з неподільною парю електронів атома азоту полімерного ланцюга.

Таблиця 4.

Вплив катіону фонової солі електроліту і краун-ефіру на електрохімічні та спектральні параметри розчинів ПАН·НСlO₄ в ДМФА.

Катіон фонової солі електроліту	E, В відн. Ag/AgCl			$\lambda_{\text{макс.}}$, нм
	$E_{\text{ра}}^{\text{I}}$	$E_{\text{рс}}^{\text{I}}$	$\Delta E_{\text{ра}}^{\text{II-I}}$	
Bu_4N^+	0,14	0,12	0,38	430*
Na^+	0,16	0,14	0,36	420
Li^+	0,22	0,18	0,33	415
$\text{Bu}_4\text{N}^+ + 18\text{К6}$	0,14	0,12	0,38	430
$\text{Na}^+ + 18\text{К6}$	0,18	0,16	0,36	-
$\text{Li}^+ + 18\text{К6}$	0,24	0,20	0,32	405

* Практично збігається з $\lambda_{\text{макс.}}$ для ПАН·НСlO₄

Підтвердженням спостережаемого ефекту стали спектроскопічні дослідження. Введення в розчин ПАН·НСlO₄ в ДМФА замість Bu_4N^+ фонових солей з катіонами Na^+ і Li^+ приводить до гіпсохромного зсування максимуму характерної для ПАН·НСlO₄ смуги поглинання в електронному спектрі полімеру (табл. 4). Таке гіпсохромне зсування може бути обумовлено взаємодією катіону з неподільною парю електронів атома азоту полімерного ланцюга, що приводить до зниження основного енергетичного рівня полімеру, в той час як,

відповідно до принципу Франка-Кондона, вплив катіону на збуджений стан ПАН незначний.

Виявлено, що введення в електроліт, що містить LiClO_4 чи NaClO_4 , 18K6 приводить до зростання величин максимумів редокс-піків і до симбатного гіпсохромного зсування величини $\lambda_{\text{макс}}$. В електронному спектрі поглинання ПАН- HClO_4 (табл. 4). Імовірно, додаткова взаємодія, що обумовлена введенням краун-ефіру, спричиняє зміни в стані неподільної пари електронів атома азоту полімерного ланцюга за рахунок утворення потрійного комплексу в системі краун-ефір - M^+ - ПАН, в якому посилюється взаємодія M^+ з атомом азоту ПАН та утруднюється окислення полімеру.

Поліанілін модифікований краун-ефірами.

Виявлено можливість модифікації ПАН краун-ефірами при хімічній полімеризації аніліну в присутності надлишку краун-ефіру (18K6 , 15K5 або діаза-18-краун-6 ($\text{A}18\text{K6}$)).

Підтвердженням утворення ПАН, що містять краун-ефіри стали проведені нами мас-спектрометричні дослідження. В мас-спектрах ПАН- 18K6 і ПАН- 15K5 наявні смуги, що відповідають величинам m/e , для молекулярних фрагментів ланцюга ПАН, що містять одну чи декілька молекул краун-ефіру (для ПАН- 18K6 : 788, 879, 903, 1061, 1143, тощо; для ПАН- 15K5 : 510, 677, 844, 973, 1011, 1193, тощо).

В електронних спектрах поглинання розчинів полімерів в ДМФА при переході від ПАН до ПАН- 15K5 , ПАН- 18K6 і ПАН- $\text{A}18\text{K6}$ спостерігається гіпсохромне зсування довгохвильової смуги поглинання ($\lambda_{\text{макс.}} = 626, 624, 617$ і 614 нм, відповідно), що, певно, обумовлено зниженням енергії основного стану поглинаючого полімеру за рахунок взаємодії кільця краун-ефіру з атомами азоту.

Оскільки краун-ефіри 15K5 і 18K6 , як слідує зі спектроскопічних досліджень, вбудовані в полімерну матрицю ПАН, знижують енергію валентних електронів полімеру, природними постають зміни в потенціалах редокс-перетворень модифікованих ПАН. Максимуми анодних піків першого редокс-переходу в $1,0$ М водній HCl помітно зсунуті в позитивну область при переході від ПАН до ПАН- 18K6 і ПАН- 15K5 ($0,24$; $0,30$ і $0,35$ В, відн. Ag/AgCl , відповідно).

Розробка хімічних методів одержання композиційних сполук типу оксид перехідного металу - поліанілін, та вивчення їх фізико-хімічних властивостей.

Розроблено прямий метод синтезу композитів типу ПАН - V_2O_5 .

який полягає у взаємодії розчинів електропровідних ПАН·НСlO₄ і ПАН·НВF₄, або основи емеральдіну в ДМФА (ДМСО) із золам V₂O₅. Для синтезованих композитів складу ПАН_{0,65}·V₂O₅ ($\sigma = 3 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), (ПАН·НСlO₄)_{0,52}·V₂O₅ ($\sigma = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) і (ПАН·НВF₄)_{0,55}·V₂O₅ ($\sigma = 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) дані рентгенографії підтверджують шарувату структуру матриці V₂O₅, а розрахована нова міжплощинна відстань -13,8 Å (замість 11,55 Å) свідчить про інтеркаляцію моношару полімеру в неорганічну матрицю.

Відсутність в ІЧ-спектрі композиту ПАН_{0,65}·V₂O₅ смуги при 1140 см⁻¹ (коливальна мода фрагментів ланцюга ПАН, що формуються при допуванні) свідчить про недопований стан ПАН в композиті при такому способі одержання. Навпаки, наявність в ІЧ-спектрах сполук (ПАН·НСlO₄)_{0,52}·V₂O₅ і (ПАН·НВF₄)_{0,55}·V₂O₅ смуг при 1145 см⁻¹ свідчить про електропровідний стан інтеркальованих полімерів.

Електронні спектри поглинання композитів, сформованих на оптично прозорих підкладках, дозволили, поряд з ІЧ-спектрами, обґрунтувати наявність допованого ($\lambda_{\text{макс.}} \sim 750 \text{ нм}$) і недопованого ($\lambda_{\text{макс.}} \sim 600 \text{ нм}$) ПАН в матриці V₂O₅.

Наявність в спектрі ЕПР ПАН_{0,65}·V₂O₅ сигналів від V⁴⁺ ($g=1,967_0$) та від органічного радикалу ($g=2,002_3$) свідчить про перенос електрону в композиті з атому азоту полімерного ланцюга на V⁵⁺. В спектрах ЕПР (ПАН·НСlO₄)_{0,52}·V₂O₅ і (ПАН·НВF₄)_{0,55}·V₂O₅ спостерігається широкий синглет ($g=1,965$) та октет з КН^В≈60 Гс. Відсутність сигналу з $g=2,002_3$ може бути пов'язана з антиферромагнітним обміном між парамагнітними центрами полімеру і V₂O₅, оскільки для допованого ПАН притаманна значна делокалізація вільних носіїв заряду. Поява мультиплетного сигналу, мабуть пов'язана з тим, що в процесі інтеркаляції кислотного допованого ПАН в шарувату структуру V₂O₅ відбувається часткове "вимивання" катіонів V⁴⁺ з оксиду і перехід їх в полімерну матрицю, вирогідно у вигляді солей ванадилу: VO(ClO₄)₂ і VO(BF₄)₂.

Електрохімічні властивості хімічно синтезованих композитів на основі поліаніліну та оксидів перехідних металів.

Встановлено, що ПАН₁·V₂O₅ може піддаватися багаторазовому циклюванню в 1,0 М водній НСl в інтервалі -0,2 + 1,0 В (відн. Ag/AgCl) практично не зазнавая деструкції. На відміну від індивідуального полімеру, на ЦВА спостерігається одна пара широких

пиків ($E_{pa} = 0,42$ В; $E_{pc} = 0,24$ В).

(ПАН·НСlO₄)_{0,52}·V₂O₅ в апротонному органічному електроліті має стійкі редокс-властивості. На ЦВА композиту спостерігається тільки одна пара редокс-пиків ($E_{pa} = 1,00$ В; $E_{pc} = 0,07$ В), що говорить на користь індивідуальної природи даної сполуки.

Одержання плівок поліаніліну з прониклими частинками неорганічних оксидів та дослідження їх електрохімічних властивостей.

Показано можливість електрохімічного формування композитних плівок ПАН НСlO₄ з прониклими частинками оксидів (V₂O₅, WO₃, SiO) в апротонних органічних електролітах (ПК, АН, γ-БЛ).

Величина E_{pa} , що відповідає процесу генерування катіон-радикалів при синтезі плівки ПАН, при наявності суспензій оксидів V₂O₅, SiO або WO₃ помітно вища (0,90; 0,60 і 0,46 В, відповідно), ніж в їх відсутність (0,25 В), що свідчить про утруднення процесу формування полімерних плівок в присутності неорганічних оксидів.

Дані одержані за допомогою електронної мікроскопії свідчать про рівномірне розподілення частинок оксиду в полімерній матриці. Аналіз даних рентгенівської дифракції, ЕПР, ІЧ- та електронної спектроскопії дозволяє зробити висновок про відсутність помітної взаємодії між частинками оксидів і полімерною матрицею.

Дослідження електрохімічної поведінки композитних плівок в розчинах 0,1 М LiClO₄/CH₃CN (або ПК) показало, що при циклюванні потенціалу в області -0,3 + 0,7 В (відн. Ag/AgCl) плівки оборотно окислюються (відновлюються) без помітної деградації, принаймні на протязі 50 циклів, причому ЦВА плівок ПАН наповнених частинками неорганічних оксидів подібні до ЦВА плівок індивідуального ПАН.

При збільшенні області розгортки потенціалу (-0,2 + 1,2 В) на ЦВА композитних плівок, починаючи з другого циклу, спостерігається одна пара широких пиків. Положення потенціалів і ширина пиків на ЦВА, що відповідають композитним плівкам, істотним чином відрізняються від відповідних значень для плівок ПАН НСlO₄ синтезованих у відсутності диспергованих неорганічних частинок.

Синтез поліаніліну в розплавлених середовищах та дослідження його властивостей.

Враховучи, що особливості електрохімічних реакцій в розплавах можуть привести до поліпшення практично корисних властивостей ПАН, вивчено можливість проведення анодної полімеризації аніліну та його сульфату в розплавлених електролітах на основі моногідра-

ту гідросульфата натрію при 80-95°С.

Для сформованих полімерів визначено σ : 2,3-19,0 Ом⁻¹см⁻¹; хімічну стійкість (за часом початку деструкції, що проявляється у набуханні полімерної плівки при зануренні її в хромову суміш та утраті її адгезії до електроду): 4-5 хв і механічну міцність (за часом рівномірного істирання, при навантаженні 0,1 кг/см², до виявлення матеріалу аноду): 24-30 хв; досліджено редокс-оборотність в процесі багаторазового окислення-відновлення при швидкостях розготики потенціалу 50 чи 100 мВ/с в інтервалі - 0,2 + 1,0 В (відн. НКЕ): 2800-3000 циклів. Дані характеристики перевернуть аналогічні для ПАН одержаних у водному розчині NaHSO₄.

Дослідження поліаніліну і композитів на його основі як катодних матеріалів для хімічних джерел струму.

Досліджено можливість використання ПАН сформованих в розплаві і композитів ПАН з V₂O₅ як катодних матеріалів для ХДС.

Порівняльну ефективність зарядно-розрядних процесів (А) для покриттів ПАН, одержаних з розплаву та розчину, оцінено по відсотковому відношенню кількості електрики, що була витрачена на окислення (заряд) (Q_{ОК}) і наступне відновлення (розряд) (Q_В):

$$A = (Q_{\text{В}}/Q_{\text{ОК}}) \cdot 100\% \quad (5)$$

При цьому виявлено, що ПАН одержаний з розплаву на протязі приблизно 10 циклів зберігає кулонівську ефективність на рівні 80-90% при ємності - 50 А·год/кг. За тих же умов, кулонівська ефективність циклювання ПАН, синтезованого в розчині, знижується від циклу до циклу, як і енергоємність (до 25-20 А·год/кг).

За допомогою методу хронопотенціометрії виміряно питому енергоємність композиційних матеріалів типу ПАН - V₂O₅ і, для порівняння, основи емеральдіну. Розрядні криві записували в 1,0 М розчині LiClO₄ в γ-БЛ в гальваностатичному режимі при i = 1; 2 і 5 мА/см², використовувачи як допоміжний електрод і електрод порівняння металевий літій.

Показано, що композити мають більшу енергоємність порівнянно з індивідуальним ПАН: (ПАН_{0,65}-V₂O₅ - 490; ПАН-НСlO₄/V₂O₅ - 418; основа ПАН - 124 А год/кг). В модельних ХДС з катодом на основі композитів середня напруга розряду на 0,35 В вища, ніж в ХДС з поліаніліновим катодом.

Формування матричних полімерів, чутливих до аніліну і фенолу.

Встановлено, що умовами, оптимальними для створення електро-

хімічного датчика, селективного до аніліну слід вважати електрополімеризацію аніліну в АН, з перхлорат іонами як допантами, проведена в режимі циклювання потенціалу. За цих умов забезпечується максимальна специфічна пористість ПАН-електродів, завдяки глобулярній морфології полімеру, що приводить до істотно більших електрохімічних відгуків на фенол і анілін, а також до більш високого співвідношення рівнів сигналів на анілін і фенол в порівнянні з ПАН-електродами, синтезованими у водних розчинах соляної або хлорної кислоти (4:1 і 2:1 відповідно).

Розробка способів одержання електропровідних тканин і волокон на основі поліаніліну.

Проведення полімеризації аніліну в водних розчинах хлорної кислоти при невеликих концентраціях мономеру в присутності стійких до кислот тканин або волокон приводить до модифікації тканин ПАН і придбання ними електропровідних властивостей (табл. 5).

Таблиця 5.

Електропровідність тканин модифікованих поліаніліном.

Спосіб одержання	Тип тканини	$\sigma, \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$
Окислення аніліну у відсутності 18К6	найлон	$6,5 \cdot 10^{-5}$
	капрон	$5,0 \cdot 10^{-5}$
	поліефір	$2,5 \cdot 10^{-5}$
	бавовна	$1,0 \cdot 10^{-4} - 6,0 \cdot 10^{-4}$
Окислення аніліну в присутності 18К6	найлон	$1,3 \cdot 10^{-5}$
	капрон	$2,4 \cdot 10^{-6}$
	поліефір	$3,0 \cdot 10^{-7}$
	бавовна	$5,0 \cdot 10^{-5} - 2,0 \cdot 10^{-4}$

Присутність краун-ефіру при синтезі тканин модифікованих ПАН приводить у деяких випадках до зниження значення σ даних матеріалів (табл. 5), однак адгезія полімерного шару до тканинної основи істотно зростає. Певно, модифікований краун-ефірами ПАН більш міцно зв'язаний з тканинною основою за рахунок взаємодії між поверхневими групами тканини і краун-ефіром. На наш погляд, використання краун-ефірів відкриває новий шлях практичного створення електропровідних тканин для екранів електромагнітного випромінювання.

Розробка способів одержання плівок поліаніліну.

Показано, що застосування розчинних ПАН дозволяє методом поливу формувати електропровідні плівки на підкладках різної природи, а також плівки ПАН у вільному стані.

ВИСНОВКИ

1. На підставі систематичних досліджень процесів електрохімічних перетворень електропровідних поліанілінових плівок встановлено, що їх р-допування і р-дедопування в апротонних середовищах залежить від природи розчинника і фонового електроліту; причому, якщо у випадку р-допування потенціал окислення полімеру визначається переважно електронною будовою поліаніліну, то при р-дедопуванні відновлення полімеру в значній мірі визначається дифузією допуючих іонів в електроліт, або дифузією катіонів з розчину для нейтралізації аніонів-допантів. Встановлено лінійну залежність між потенціалами редокс-перетворень поліаніліну та емпіричним параметром полярності розчинника E_T^N Дірота-Райхардта, що обумовлено можливістю взаємодії молекул розчинника з катіон-радикальними фрагментами, які генеруються на поверхні поліанілінової плівки в процесі її окислення.

2. Виявлено, що розчинні в електропровідному стані перхлорат і тетрафторборат поліаніліну, подібно до нерозчинних плівок поліаніліну, електрохімічно активні в апротонних органічних розчинниках. Редокс-перетворення даних сполук складаються з двох послідовних стадій електрохімічного переходу від електронейтрального поліаніліну до полікатион-радикалу і діамagnetного полідікатиону. Спектральними та електрохімічними методами обґрунтовано можливість донорно-акцепторної взаємодії в системі катіон фонового електроліту - неподільна пара електронів атома азоту полімерного ланцюга поліаніліну.

3. Вперше виявлено вплив краун-ефірів на електрохімічне р-допування поліаніліну, який полягає у зростанні потенціалу окислення полімеру, що може бути обумовлено утворенням потрібного комплексу краун-ефір - катіон металу фовної солі електроліту - поліанілін, в наслідок чого підсилюється донорно-акцепторна взаємодія між катіоном металу і атомом азоту полімеру.

4. Розроблено хімічний метод синтезу поліаніліну модифікованого краун-ефірами, який має електропровідні, спектральні та електрохімічні властивості, відмінні від даних характеристик для індивідуального полімеру.

5. Показано, що основа емеральдіну, перхлорат і тетрафторборат поліаніліну здатні проникати в шарувату структуру V_2O_5 з утворенням інтеркаляційних сполук типу органічних полімерних

бронз, що уявляють з себе сполуки проникнення з переносом заряду з неподільної пари електронів атому азота полімеру на V^{5+} .

Виявлено, що електрохімічна полімеризація перхлорату або герафторборату аніліну в присутності V_2O_5 , CuO , WO_3 в неводному середовищі приводить до плівок поліаніліну з проникливими в полімерну матрицю частинками оксидів, які є перспективними матеріалами для хімічних джерел струму.

6. Розроблено новий спосіб одержання поліаніліну шляхом анодної полімеризації аніліну та його солей в розплавлених електролітах на основі низькоплавких кристалогідратів неорганічних солей, що дає змогу синтезувати поліанілін з високою електропровідністю, кращими механічними властивостями, в порівнянні з традиційно одержаним, а також стабільними редокс-властивостями і більшою ефективністю оберненої роботи активного катодного матеріалу.

7. Розроблено методи одержання електрохімічних датчиків на основі поліаніліну, чутливих по відношенню до аніліну. Встановлено вплив морфології поліаніліну на селективність датчиків; проведення електрополімеризації в умовах, що забезпечують максимальну пористість полімерної плівки приводить до значного зростання селективності до аніліну в суміші останнього з фенолом.

З метов одержання волокон і тканин, які мають електропровідні та парамагнітні властивості, розроблено зручний спосіб їх модифікації електропровідним поліаніліном.

ПУБЛІКАЦІЇ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Pokhodenko V. D., Krylov V. A., Kurys Ja. I., et al.. Effect of crown ethers on synthesis of polyaniline and its electrochemical behaviour in organic solvents// *Synth. Met.* - 1993.- Vol.60.- N1.- P.81 - 83.
2. Крылов В. А., Курьсь Я. И., Походенко В. Д.. Влияние природы среды на электрохимическое поведение полианилина в апротонных электролитах// *ТЭХ.* - 1993.- N6.-С.226-232.
3. А. с. 166920 (СССР). Способ получения полианилина / Э. П. Платонова, Л. И. Полищук, Я. И. Курьсь, В. Д. Походенко - опубл. в Б.И.- 1991.- Т.30.- С.78.
4. Pokhodenko V. D., Krylov V. A., Kurys Ja. I.. Synthesis and electrochemical behaviour of polyanilines and their composites// *J. Heyrovsky centennial congress on polarography*

organized jointly with 41st Meeting of International Society of Electrochemistry: Prague, Czechoslovakia, 1990.- Proc.2.- P Th-57.

5. Крылов В. А., Курьсь Я. И..Влияние природы допанта и среды на кинетику и механизм электрохимического р-допирования полианилина и его композитов с V_2O_5 // V Укр. республ. конф. по электрохимии: Тез. докл.- Ужгород, 1990.- Вып. 1.- С.46.

SUMMARY

Kuryz Ya.I. The influence of dopant and medium nature on physico-chemical and electrochemical characteristics of polyaniline and its composites.

Thesis for a Cand.Sci. degree (Chemistry) in speciality 02.00.04 - physical chemistry, L.V.Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 1995.

The work is devoted to elaboration of original synthesis and investigation of physicochemical properties of polyaniline (PAN) and its composites in order to produce active materials for various devices. It has been found that, in contrast to the processes in solutions, the processes of solid PAN films p-doping/undoping in aprotic electrolytes proceed via different mechanisms and are determined by the nature of solvent and background electrolyte.

PAN's macromolecules are able to penetrate into layered structure of V_2O_5 with formation of intercalation compounds of organic polymer bronze type. The possibility of PAN and its composites application as function materials for batteries, sensors and electromagnetic shielding has been demonstrated.

АННОТАЦИЯ

Курьсь Я.И. Влияние природы допанта и среды на физико-химические и электрохимические характеристики полианилина и композитов на его основе.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия, Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины, Киев, 1995.

Работа посвящена разработке оригинальных путей синтеза и исследованию физико-химических свойств полианилина (ПАН) и композитов на его основе, с целью создания активных материалов для разнообразных приборов и устройств. Установлено, что процессы р-допирования/ledoпирования пленок ПАН, в отличие от его растворов, в апротон-

ных электролитах проходят по разным механизмам и определяются природой растворителя и фонового электролита; макромолекулы ПАН способны проникать в слоистую структуру V_2O_5 с образованием интеркаляционных соединений типа органических полимерных бронз. Продемонстрирована возможность использования ПАН и его композитов в качестве функциональных материалов для химических источников тока, сенсоров и электромагнитных экранов.

Ключові слова:

поліанілін, композити, фізико-хімічні властивості.

Вр. Куш

Полісано к печати 13 02 95 Зак. 256 тир. 100
размножено ГНУ Мінстата України 001

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

448792

AB 32.388