

УДК 544.463:544.526.5

*Михайло ЯЦИШИН, Іванна ДЕМЧИНА, Євген КОВАЛЬЧУК*

## **ЕЛЕКТРОХЕМІЧНЕ ОСАДЖЕННЯ ПОЛІАНІЛІНУ НА МЕТАЛЕВИХ СУБСТРАТАХ. МОРФОЛОГІЯ ТА СТРУКТУРА ПЛІВОК**

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

*Огляд присвячений електрохімічним синтезам поліанілінових плівок на металевих електродах. З'ясовано вплив різних чинників (природи електрода, методу електрохімічного окиснення аніліну, швидкості розгортки потенціалу, розчинника, сторонніх доданків на морфологію та структуру поліанілінових плівок на різних металевих поверхнях.*

*Ключові слова: електрохімічне окиснення, анілін, поліанілін, поліанілінові плівки, металеві електроди, морфологія, структура*

З часу відкриття (1974 р.) спряжені електроактивні полімери (органічні метали) стали найбільш досліджуваними полімерами. Серед інших сполук до цього класу належить і поліанілін (ПАН). Завдяки можливості зміни його властивостей легуванням, делегуванням, дією електричного потенціалу, високою електропровідністю в легованому стані та високою хімічною стійкістю, а також багатьом іншим цінним фізико-хімічними властивостям, наприклад, електрохромізм, ПАН почали активно застосовувати в хемічних джерелах струму [1, 2] електрооптичних пристроях мікроелектроніки [3, 4], суперконденсаторах [5], датчиках хемо- [6] та біосенсорів [7], мікроприводах (штучних м'язах) [8], електрокаталітичних системах [9], захисних екранах від електромагнітного випромінювання [10] в різноманітних захисних покриттях, й антикорозійних [11, 12] тощо.

### **1. Електрохімічні методи синтезу поліаніліну**

Із методів синтезу поліаніліну (ПАН) головний – хемічний та електрохімічний способи окиснення аніліну (Ан). Електрохімічні синтези електропровідних полімерів (ЕПП) і ПАН, зокрема, типи середовищ, легуючі йони, а також можливі застосування спряжених полімерів описані в [13–15]. Найпоширенішими електрохімічними методами осадження ПАН є гальваностатичний (ГС), потенціодинамічний (ПД), потенціостатичний (ПС), [16, 17], пульсуючий потенціостатичний (ППС) [18, 19], нормальний пульсуючий вольтаметретричний (НПВА) [20], магніто-електрополімеризаційний (МЕП) [21] та інші методи.

Робочими електродами (РЕ) слугують метали: благородні (неактивні) – Pt, Pd, Au, Ag [22–24], неблагородні (активні) – Ti, Cr, Ni, Al, In, Fe, Pb [12, 15, 25–27], паладизований алюміній (Pd–Al) [28] та інші, сплави на основі заліза, в тім числі і нержавіючі сталі (НСт), наприклад, марки 316L [29], алюмінієві сплави серед яких АА 1100 [30], АА 7075 [31], АА 2024-T3 [32] та інші, магнієвий сплав марки AZ91D [19], а також аморфний металевий сплав  $Al_{87}Ni_8Y_5$  [33].

## 2. Електрохімічне осадження поліаніліну на металевих субстратах

Для електрохімічного осадження ПАН найчастіше використовують потенціодинамічний, гальвано- та потенціостатичний методи окиснення АН у кислотних (HCl, HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, оцтова, хлороцтова, оксалатна, сульфорова, камфорсульфорова тощо) водних чи органічних середовищах [14, 34].

Характер циклічних вольтамперограм (ЦВА) ПАН на різних електродах практично однаковий і відповідає видові потенціодинамічних кривих зображених на рис. 1. Анодний пік у межах 850–1400 мВ відповідає окисненню аніліну на платиновому (Pt) електроді (див. рис. 1а) в першому циклі розгортки потенціалу. На алюмінієвому (Al) електроді цей пік незначний і на рис. 1б практично не простежується.

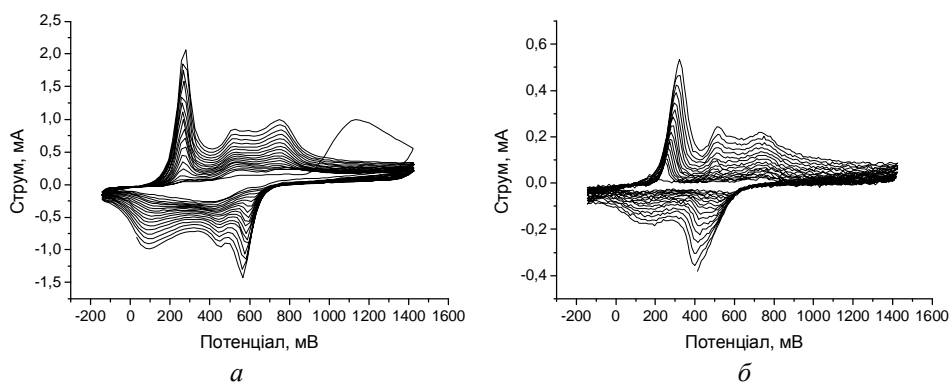


Рис. 1. ЦВА-криві Pt- (а) та Al-електродів (б) у 0,1 М розчині АН у 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Швидкість розгортки потенціалу 100 мВ/с [33]

Окисним перетворенням ПАН на Pt- і Al-електродах відповідає пара анодних піків при  $E \sim 220$  і  $\sim 800$  мВ, а відновним – пара катодних піків при  $E \sim 100$  і  $\sim 600$  мВ. Більш високострумівими є анодний ( $E \sim 220$  мВ) і катодний ( $E \sim 600$  мВ) піки, що відповідають перетворенню лейкоемеральдину в емеральдин (ЛЕм/Ем) і перніграніліну в емеральдин (ПНАн/Ем), відповідно [35]. Пара анодно-катодних піків при  $E \sim 600$  мВ/400 мВ відповідає окислювально-відновному перетворенню проміжних сполук орто-амінофенолу, бензохінону або гідрохінону [36, 37]. При сумірних геометричних площах електродів значення струмів піків відрізняються, що свідчить про різницю робочих (ювенільних) поверхонь електродів на яких відбувається окиснення АН та перетворення ПАН.

Вид ЦВА-кривих, зображених на рис. 1 засвідчує, що залежно від природи металу електрода (благородний чи активний) струми піка електрохімічного окиснен-

ня Ан можуть бути різними, а потенціали початку окиснення Ан і піка максимуму окиснення можуть відповідати різним значенням. На активних металах (Ni, Fe, Al та інших) ці величини дещо зміщені в анодний бік. В цілому характер ЦВА-кривих на різних електродах подібний, хоча на нього може впливати багато чинників, наприклад, наявність окисної плівки на поверхні РЕ чи швидкість розгортки потенціалу, тому можуть дещо відрізнятися потенціали окисно-відновних піків перетворень ПАН. Розгортку потенціалу при ПД методі синтезу ПАН проводять в межах  $-200-800$  мВ. За такого анодного обмеження потенціалу вплив електрохімічної деструкції полімеру нівелюється.

В цілому процес електрохімічного окиснення Ан на різних електродах з утворенням плівки ПАН (окиснена форма) можна зобразити такою схемою:

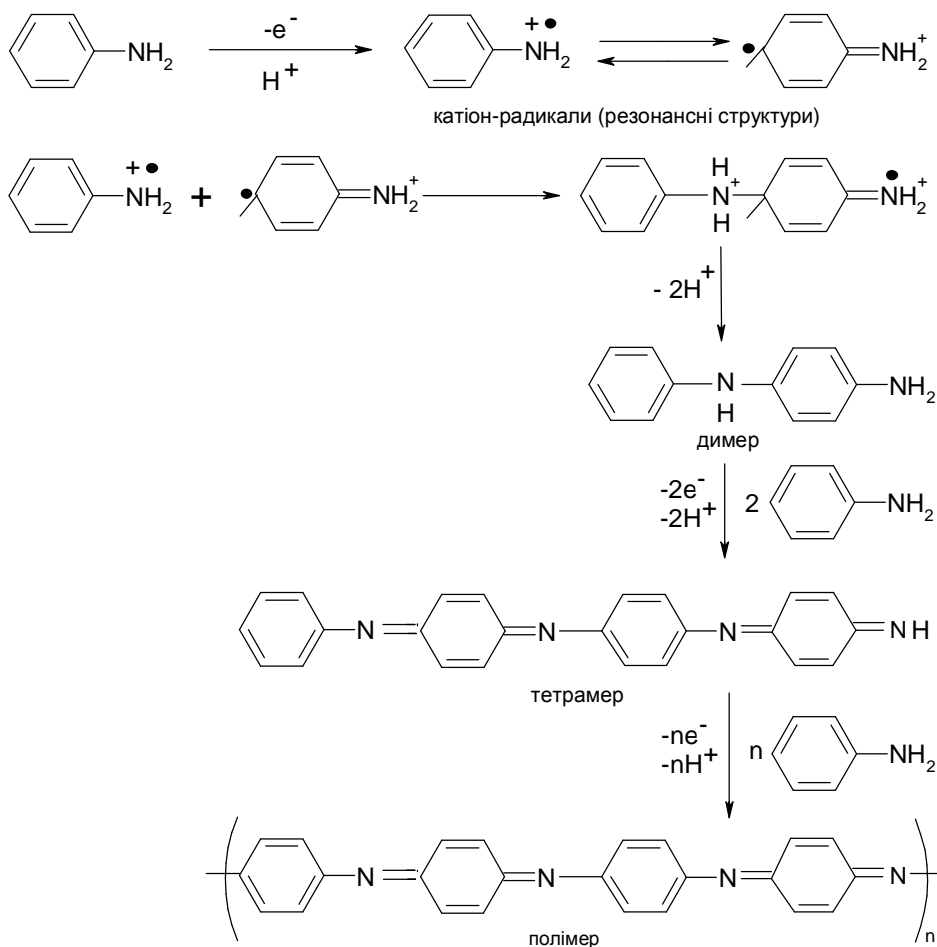


Схема. Механізм електрохімічного формування плівки ПАН.

Два катіон-радикали (резонансні структури) утворені окисненням Ан на електроді при потенціалах понад  $\sim 700$  мВ, рекомбінуючи, утворюють димер, у цьому разі вивільнюються два протони (див. схему). Димер вступає в реакцію з іншим катіон-радикалом на аноді, або подібним димером формуючи тримерний катіон радикал, який приєднує наступний катіон радикал, утворюючи тетрамер із вивільненням протона, і так далі аж до утворення полімерної молекули. Ці реакції відбуваються головню в межах потенціалів  $700\text{--}1400$  мВ (див. рис. 1). Потенціал початку окиснення аніліну, а відповідно і пік окиснення Ан, залежать від природи електрода та стану його поверхні, а також багатьох інших чинників.

Процес електрохімічного окиснення аніліну до поліаніліну автокаталітичний, про що засвідчує зміщення потенціалів початку окиснення та піка окиснення Ан в катодний бік уже в другому циклі розгортання потенціалу.

Залежно від ступеня окиснення, легування та накладеного потенціалу ПАН може перебувати у різних формах: лейкоемеральдинова основа, лейкоемеральдинова сіль, емеральдинова основа, емеральдинова сіль, пернігранілінова основа та пернігранілінова сіль [37, 38].

Електропровідною формою ПАН є емеральдинова сіль, що утворюється під час окиснення лейкоемеральдинової основи при  $E \sim 220$  мВ. Процеси зміни форм ПАН різними методами розглянуто в [37, 38].

### 3. Вплив різних чинників на електрохімічне окиснення аніліну на металевих субстратах

Незважаючи на загальну подібність ЦВА-кривих між ними існує багато відмінностей зумовлених різними чинниками, які треба розглянути детальніше тому що вони принципово впливають на морфологію та структуру електрохімічно осаджених плівок ПАН.

На характер анодної хвилі (піка) окиснення Ан концентрацією  $30$  мМ та потенціодинамічних кривих ПАН впливають кислоти – фонові електроліти, зокрема,  $0,1$  М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [39], в якій ЦВА-криві мають одну пару малооборотних редокс піків у межах потенціалів  $-200\text{--}1000$  мВ. Варто також зазначити, що електрополімеризація Ан в  $\text{H}_3\text{PO}_4$  відбувається важче, ніж в інших кислотах. Окисно-відновні процеси ПАН, осадженого потенціодинамічно на Pt-електроді з  $0,2$  М розчинів Ан в  $1$  М кислотах, залежать від фонового електроліту, тобто легуючої кислоти, а саме  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  та  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  [40]. Окиснювальний і відновний потенціали ПАН відмінні для кожної кислоти, що зумовлено електростатичною взаємодією легуючої речовини з хемічно гнучкою  $-\text{NH}$ -групою полімеру.

Характер ЦВА кривих потенціодинамічного синтезу ПАН на Pt-електроді з  $0,1$  М водного розчину Ан у  $1$  М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  за наявності  $1$  М розчинів солей  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiCl}$  та  $\text{MgCl}_2$ , а також струми окисно-відновних піків, практично, однакові [41].

З'ясовано, що в неорганічних кислотах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і  $\text{HClO}_4$  та органічних кислотах, а саме в бензойній, коричній, оксалатній, малоновій, сукцинатній та адипіновій характер ЦВА-кривих потенціодинамічного синтезу ПАН на Pt-електроді з  $0,1$  М водного розчину Ан у  $1$  М розчинах кислот відрізняється. Струми піків теж різні за значеннями. На густину струмів окисно-відновних піків ПАН впливає розмір і природа аніона наявного в електроліті [42].

Залежно від природи поверхні електрода потенціали окисно-відновних піків можуть бути різними. На УВА-кривих електрода з індій-олов'яного оксиду (ІТО) та Al-електроді анодні піки (АП) зміщені в анодний бік, катодні піки (КП) в катодний бік [25, 43] стосовно піків на Pt- та Au-електродах. Процеси електрохімічного окиснення An та редокс переходів PAN на електродах з активних металів більш необоротні. Характерна особливість поліанілінової плівки на поверхні Al-електрода на початкових стадіях осадження полімеру – її локалізація на окремих ділянках поверхні електрода [17, 30, 31], що свідчить про переважаючу нуклеацію та ріст полімерного ланцюга на цих ділянках робочого електрода.

Попередня хемічна або електрохімічна підготовка поверхні алюмінію, заліза чи HСт для запобігання утворенню оксидних плівок, також як і зниження потенціалу електроокиснення An, сприяє електроосадженню стабільних і адгезивних PAN плівок на робочих електродах [28]. Стабільність та адгезивність плівок PAN на металевих поверхнях має важливе значення з огляду на їхнє застосування в різних умовах.

Використання кислом як електроліту, здатних до утворення стійких сполук із атомами металу, наприклад, оксалатна кислота (ОК) та залізо, призводить до утворення стабільних захисних шарів при електрохімічному осадженні поліанілінових антикорозійних плівок.

На морфологію плівок PAN, крім методу електрохімічного осадження, впливає попередня обробка (підготовка) поверхні та природа кислоти – фонового електроліту (мінеральна чи органічна) [30, 44]. Природа кислоти також впливає на форму ЦВА кривих окисно-відновних перетворень PAN.

При витримуванні PAN первинно легованого кислотами з великим аніоном, наприклад, камфорсульфонатом (КСК), в розчинах, в основному, неорганічних кислот з малими аніонами типу Cl<sup>-</sup> відбувається легка і швидка заміна більших аніонів у сформованій плівці на менші. Великі аніони теж можуть замінити частину малих аніонів, але з дуже малою швидкістю. Заміна аніонів впливає на електричні, електрохімічні та оптичні властивості, не впливаючи у цьому разі на морфологію плівки, що, очевидно, зумовлено жорстким “скелетом” полімерної молекули [30, 44].

Плівки осаджені з розчинів аніліну в середовищі камфорсульфонові кислоти є однорідними фібрилярними і дуже пористими, а плівки осаджені з толуенсульфонові кислоти є гранулярні і вузлуваті; дещо подібні до них є плівки осаджені із розчинів HCl, що мають гранулярну структуру поверхні [30, 44].

Значний вплив на морфологію плівки має швидкість розгортки потенціалу при ПД окисненні An, наявність у розчині електроліту катіонів металів, наприклад, Na<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, а також швидкість розгортки анодного потенціалу в першому циклі [45].

Від природи кислоти – фонового електроліту, концентрації мономера, швидкості розгортки потенціалу чи сили струму при ГС осадженні залежить нуклеація полімерного ланцюга та його наступний ріст [46].

Поліанілін отриманий ПГС і ГС методами (густина струму 2 мА/см<sup>2</sup>) на HСт електроді з 0,2 М розчинів An в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [47] відрізнявся морфологією поверхні плівок. Плівка осаджена ПГС методом має нанофібрилярний характер тоді, як осаджена ГС методом – гранулярний. При накладанні частоти 10 Гц і різних густин струму 4 і 6 мА/см<sup>2</sup> морфологія плівок змінювалась – зростала товщина

ниток (до 80–100 нм) і утворювались вузли – агломерати у першому випадку і зростали (розповзались по поверхні електрода) гранули у другому – плівка ставала щільнішою та гладшою.

На морфологію потенціостатично осаджених плівок ПАн може впливати наявність у розчині спирту, зокрема метанолу [48]. Спирт сприяє утворенню нанониток ПАн завдяки водневим зв'язкам.

Порівняння результатів ПД осадження плівок ПАн із 0,2 М розчинів Ан у 1 М HCl на Pt електроді за наявності хлоридів  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  у відсутності магнітного поля та за його наявності виявлено, що значення струмів основних піків при  $E = 200/80$  мВ та  $E = 820/600$  мВ, а також проміжних піків при  $E = 520/400$  мВ є, практично, на порядок вищі за впливу магнітного поля [22]. Осаджені плівки мають змішану нанофібрилярну та нанозернисту морфологію. Плівки осаджені за наявності катіонів металів, зокрема,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  більш впорядковані з однорідною нанозернистою структурою. Такою ж структурою характеризуються плівки ПАн електроосаджені в магнітному полі силою 760 мТ та 400 мТ [49].

Плівки ПАн отримані ПД і ПС методами на паладизованому (покритуому паладієм) алюмінієвому електроді мають майже ту саму зернисту морфологію, однак ПД метод сприяв утворенню зерен більших розмірів і плівки мали компактнішу структуру, ніж осаджені другим методом [28]. На початку процесу окиснення Ан, ріст полімеру відбувається в двох вимірах. Після повного покриття електрода плівкою ріст ПАн триває абсолютно в трьох вимірах.

Морфологія плівок потенціодинамічно осаджених з 0,1 М розчинів Ан у 0,3 М оксалатній кислоті на сталі марки 1018 є неоднорідною з конусоподібними агрегатами розміром 200–500 нм, що відтворюють поверхню сталювого електрода [50].

Для одержання адгезивних плівок ПАн на металевих поверхнях, зокрема, м'якої сталі (МСт) та цинку, їх перед ПД осадженням ПАн, гальваностатично пасивували тонким поліпірольним шаром. Потім потенціодинамічно осаджували ПАн із 0,4 М Ан в 2 М толуенсульфоновій кислоті [51].

Плівки ПАн осаджені потенціодинамічним окисненням Ан у 0,1 М розчині Ан в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на іридій-оксидну поверхню сформовану анодно на поверхні іридію та нікель гідроксидну поверхню сформовану на високо впорядкованому піролітичному графіті [52] були неоднорідними за товщиною та з розвиненою поверхнею.

#### 4. Морфологія наноструктурованих плівок ПАн

За допомогою електрохімічних методів одержують плівки ПАн із різною морфологією поверхні, структурою, розміром і формою частинок у тім числі й наномасштабу, а саме дрітків [53–55], волокон [55], сіток на СВ електроді потенціодинамічно [56], зерен [57], глобул на Au електроді ПД у міцелярних розчинах натрій додецилсульфату (НаДДС) [58] та мікротрубок на Pt-електроді ПС [59].

Нанофібрилярні шари ПАн на поверхні HСт отримані ГС методом із 0,55 М Ан у розчині 1,0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [60].

Ламелярні поверхні плівок ПАн отримували при ПД окисненні Ан в міцелярних розчинах НаДДС [61]. При концентраціях нижчих за критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ) утворюються глобулярні структури ПАн, а при вищих – формуються нанонитки ПАн.

Гальваностатичний метод і час осадження ПАн на тонких плівках золота нанесених на скляні субстрати залежно від часу осадження призводив до утворення нанозерен та наносіток полімеру [62].

Синтез тривимірних сітчастих структур ПАн з 3-амінобензенсульфоновою кислотою реалізований на функціоналізованій поверхні СВ-електрода в ацетонітрильному розчині [63].

Досить часто металоксидні поверхні, як от  $\text{IrO}_x$  [64] чи  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [65] використовують як жорсткі темплейти для ПД синтезу наноструктурованого ПАн. Потенціодинамічне окиснення Ан в першому циклі на Рb-електроді покритому плівкою  $\text{PbO}_2$  відбувається при потенціалах понад 1600 мВ [26]. В наступних циклах окиснення потенціал початку окиснення Ан суттєво зміщується в катодний бік.

Структуру полімерних плівок визначає також природа електрода, на якому проводиться полімеризація [66], оскільки перша стадія полімеризації полягає в утворенні адсорбційного шару на його поверхні. Електросинтез полімерів проходить по йон-радикальному механізму з одночасним допуванням, тому очевидним є факт, що на формування макромолекулярної структури плівок буде впливати також природа розчинника та електроліту [67, 68]. Очевидно, що різниця в поверхневих морфологіях плівок ПАн на різних боках  $\text{AlYNi}$  електрода зумовлена природою електрода та різницею в стадіях ініціювання процесу окиснення Ан [33], як і у випадку ІТО електрода [69].

Морфологія та структура плівок ЕПП має важливе значення при різних застосуваннях і є одним із основних чинників, що визначає величину відгуку плівок ПАн при детектуванні парів органічних розчинників [70]. В антикорозійних захисних покриттях важливими є стабільність, щільність і адгезивність покриття [71].

## 5. Висновки

Вибір способу електрохімічного окиснення аніліну (ГС, ПС, ПД, ППСМ, НПВАМ, МЕР), матеріалу електрода, швидкості розгортки потенціалу (при ПД окисненні аніліну), густини струму (ГС), величини потенціалу (ПС) процедури підготовки електрода для електроосадження, концентрації мономера, природи фонових електролітів (неорганічні та органічні кислоти), вмісту додатків (йонів металів, спиртів, тощо), наявності магнітного поля дає змогу отримувати плівки поліаніліну різної морфології та мікро- чи наноструктури з різною формою та розміром частинок полімеру. Важливим аспектом є адгезивність плівок ПАн до металевих поверхні, яка зростає у випадку утворення хемічних сполук йонів металу з аніоном кислоти, а також нуклеацією полімеру в пітингах оксидної поверхневої плівки, яка має місце на алюмінійвмісних субстратах.

## ЛІТЕРАТУРА

1. *Novak P., Müller K., Santhanam K.S.V., Haas O.* Electrochemically active polymers for rechargeable batteries // *Chem. Rev.* – 1997. – Vol. 97. – P. 207–281.
2. *Karami H., Mousavi M.F., Shamsipur M.* A novel dry bipolar rechargeable battery based on polyaniline // *J. Power Sources.* – 2003. – Vol. 124. – P. 303–308.
3. *Mortimer R.J.* Electrochromic materials // *Chem. Soc. Rev.* – 1997. – Vol. 26. – P. 147–156.

4. *Hechavarría L., Hu H., Rincon M.E.* Polyaniline–poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanosulfonic acid) composite thin films: structure and properties // *Thin Solid Films.* – 2003. – Vol. 441. – P. 56–62.
5. *Gupta V., Miura N.* High performance electrochemical supercapacitor from electrochemically synthesized nanostructured polyaniline // *Mater. Lett.* – 2006. – Vol. 60. – P. 1466–1469.
6. *Deshpande N.G., Gudage Y.G., Sharma R., Vyas J.C., Kim J.B., Lee Y.P.* Studies on tin oxide-intercalated polyaniline nanocomposite for ammonia gas sensing applications // *Sens. Actuators B.* – 2009. – Vol. 138. – P. 76–84.
7. *Tahir Z.M., Alocilja E.C., Grooms D.L.* Polyaniline synthesis and its biosensor application // *Biosens. Bioelectron.* – 2005. – Vol. 20. – P. 1690–1695.
8. *Jager E.W.H., Smela E., Inganäs O.* Microfabricating conjugated polymer actuators // *Science.* – 2000. – Vol. 290. – P. 1540–1545.
9. *Malinauskas A.* Chemical deposition of conducting polymers // *Polymer.* – 2001. – Vol. 42, Is. 9. – P. 3957–3972.
10. *Kumar K.K.S., Geetha S., Trivedi D.C.* Freestanding conducting polyaniline film for the control of electromagnetic radiations // *Curr. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 5. – P. 603–608.
11. *Cecchetto L., Ambat R., Davenport A.J., Delabouglise D., Petit J.-P., Neel O.* Emeraldine base as corrosion protective layer on aluminium alloy AA5182, effect of the surface microstructure // *Corr. Sci.* – 2007. – Vol. 49. – P. 818–829.
12. *Conroy K.G., Breslin C.B.* The electrochemical deposition of polyaniline at pure aluminium: electrochemical activity and corrosion protection properties // *Electrochim. Acta.* – 2003. – Vol. 48. – P. 721–732.
13. Ковальчук С.П., Аксиментьева Е.И., Томилов А.П. Электросинтез полимеров на поверхности металлов. М.: Химия, – 1991.
14. *Gurunathan K., Murugan A.V., Marimuthu R., Mulik U.P., Amalnerkar D.P.* Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices // *Mater. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 61. – P. 173–191.
15. *Biallozor S., Kupniewska A.* Conducting polymers electrodeposited on active metals // *Synth. Metal.* – 2005. – Vol. 155. – P. 443–449.
16. *Abalyaeva V.V., Efimov O.N.* Electrocatalytic Synthesis of Polyaniline on Non-noble Metal Electrodes // *Polym. Advan. Technol.* – 1997. – Vol. 8. – P. 517–524.
17. *Mondal S.K., Prasad K.R., Munichandraiah N.* Analysis of electrochemical impedance of polyaniline films prepared by galvanostatic, potentiostatic and potentiodynamic methods // *Synth. Met.* – 2005. – Vol. 148. – P. 275–286.
18. *Rajendran V., Gopalan A., Vasudevan T., Chen W.-C., Wen T.-C.* Growth behaviour of polyaniline films deposited by pulse potentiostatic method // *Mater. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 65. – P. 320–328.
19. *Guo X.W., Jiang Y.F., Zhai C.Q., Lu C., Ding W.J.* Preparation of Even Polyaniline Film on Magnesium Alloy by Pulse Potentiostatic Method // *Synth. Met.* – 2003. – Vol. 135–136. – P. 169–170.
20. *Ghanbari Kh., Mousavi M.F., Shamsipur M.* Preparation of polyaniline nanofibers and their use as a cathode of aqueous rechargeable batteries // *Electrochim. Acta.* – 2006. – Vol. 52. – P. 1514–1522.
21. *Mogi I., Watanabe K.* Electrocatalytic chirality on magneto-electropolymerized polyaniline electrodes. // *J. Sol. St. Electrochem.* – 2007. – Vol. 11. – P. 751–756.
22. *Zhang S., Tang R., Kan J.* Effects of Magnetic Field and Rare-Earth Ions on Properties of Polyaniline Nanoparticles // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2007. – Vol. 103. – P. 2286–2294.
23. *Chen Y., Kang E.T., Neoh K.G.* Electroless polymerization of aniline on platinum and palladium surfaces // *Appl. Surf. Sci.* – 2002. – Vol. 185. – P. 267–276.
24. *Hao Q., Lei W., Xia X., Yan Z., Yang X., Lu L., Wang X.* Exchange of counter anions in electropolymerized polyaniline films // *Electrochim. Acta.* – 2010. – Vol. 55. – P. 632–640.



25. Prasad K.R., Munichandraiah N. Potentiodynamic deposition of polyaniline on non-platinum metals and characterization // *Synth. Met.* – 2001. – Vol. 123. – P. 459–468.
26. Cheraghi B., Fakhari A.R., Borhani S., Entezami A.A. Chemical and electrochemical deposition of conducting polyaniline on lead // *J. Electroanal. Chem.* – 2009. – Vol. 626. – P. 116–122.
27. Prasad K.R., Munichandraiah N. Electrochemically deposited crystalline thin film of polyaniline on nickel for redox reactions at positive potentials // *Synth. Met.* – 2002. – Vol. 130. – P. 17–26.
28. Pournaghi-Azar M.H., Habibi B.A. Palladized aluminum as a novel substrate for electrosynthesis of polyaniline in sulfuric acid solutions // *J. Sol. St. Electrochem.* – 2007. – Vol. 11. – P. 505–513.
29. Özyılmaz A.T., Erbil M., Yazıcı B. The electrochemical synthesis of polyaniline on stainless steel and its corrosion performance // *Curr. Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 6. – P. 1–9.
30. Wang T., Tan Y.J. Understanding electrodeposition of polyaniline coatings for corrosion prevention applications using the wire beam electrode method // *Corr. Sci.* – 2006. – Vol. 48. – P. 2274–2290.
31. Kamaraj K., Sathiyarayanan S., Venkatachari G. Electropolymerised polyaniline films on AA 7075 alloy and its corrosion protection performance // *Progr. Org. Coat.* – 2009. – Vol. 64. – P. 67–73.
32. Iroh J.O., Zhua Y., Shah K., Levine K., Rajagopalan R., Uyar T., Donley M., Mantz R., Johnson J., Voevodin N.N., Balbyshev V.N., Khramov A.N. Electrochemical synthesis: a novel technique for processing multi-functional coatings // *Progr. Org. Coat.* – 2003. – Vol. 47. – P. 365–375.
33. Яцишин М.Н., Бойчичин Л.М., Демчина І.І., Носенко В.К. Електрохімічне окислення аніліна на поверхні аморфного металічного сплаву  $Al_{87}Ni_8Y_5$  // *Електрохімія*. – 2011. – № 10. (в друці).
34. Xu K., Zhu L., Zhang A., Jiang G., Tang H. A peculiar cyclic voltammetric behavior of polyaniline in acetonitrile and its application in ammonia vapor sensor // *J. Electroanal. Chem.* – 2007. – Vol. 608. – P. 141–147.
35. Mažeikienė R., Malinauskas A. Kinetic study of the electrochemical degradation of polyaniline // *Synth. Met.* – 2001. – Vol. 123. – P. 349–354.
36. Zhang A.Q., Cui C.Q., Lee J.Y. Electrochemical degradation of polyaniline in  $HClO_4$  and  $H_2SO_4$  // *Synth. Met.* – 1995. – Vol. 72. – P. 217–223.
37. Ковальчук Е.П., Томілов А.П., Остапович Б.Б., Яцишин М.Н. Електропровідні полімери. В кн. “Електрохімія органічних сполучень в началі ХХІ століття”. М., 2008. – С. 496–537.
38. Яцишин М., Ковальчук Є. Поліанілін: хемічний синтез, механізм синтезу, структура і властивості, легування // *Праці НТШ*. – 2008. – Т. 21. – С. 87–102.
39. Eftekhari A., Afshani R. Electrochemical Polymerization of Aniline in Phosphoric Acid // *J. Polymer Sci. A: Polymer Chem.* – 2006. – Vol. 44. – P. 3304–3311.
40. Pruneanu S., Veress E., Marian I., Oniciu L. Characterization of polyaniline by cyclic voltammetry and UV-Vis absorption spectroscopy // *J. Mater. Sci.* – 1999. – Vol. 34. – P. 2733–2739.
41. Borole D.D., Kapadi U.R., Kumbhar P.P., Hundiwale D.G. Effect of inorganic dopants (in presence of electrolyte) on the conductivity of polyaniline, poly(o-toluidine) and their copolymer thin films // *Mater. Lett.* – 2002. – Vol. 57. – P. 844–852.
42. Borole D.D., Kapadi U.R., Kumbhar P.P., Hundiwale D.G. Influence of inorganic and organic supporting electrolytes on the electrochemical synthesis of polyaniline, poly(o-toluidine) and their copolymer thin films // *Mater. Lett.* – 2002. – Vol. 56. – P. 685–691.
43. Abd-Elwahed A., Holze R. Ion size and size memory effects with electropolymerized polyaniline // *Synth. Met.* – 2002. – Vol. 109. – P. 61–70.
44. Hao Q., Lei W., Xia X., Yan Z., Yang X., Lu L., Wang X. Exchange of counter anions in electropolymerized polyaniline films // *Electrochim. Acta.* – 2010. – Vol. 55. – P. 632–640.

45. *Andrade G. de T., Aguirre M.E., Biaggio S.R.* Influence of the first potential scan on the morphology and electrical properties of potentiodynamically grown polyaniline films // *Electrochim. Acta.* – 1998. – Vol. 44. – P. 633–642.
46. *Mandić Z., Duić L., Kovačiček F.* The influence of counter-ions on nucleation and growth of electrochemically synthesized polyaniline film // *Electrochim. Acta.* – 1997. – Vol. 42, No 9. – P. 1389–1402.
47. *Zhou H., Chen H., Luo S., Lu G., Wei W., Kuang Y.* The effect of the polyaniline morphology on the performance of polyaniline supercapacitors // *J. Sol. St. Electrochem.* – 2005. – Vol. 9. – P. 574–580.
48. *Zhou S., Wu T., Kan J.* Effect of methanol on morphology of polyaniline // *Eur. Polymer J.* – 2007. – Vol. 43. – P. 395–402.
49. *Lv R., Zhang S., Shi Q., Kan J.* Electrochemical synthesis of polyaniline nanoparticles in the presence of magnetic field and erbium chloride // *Synth. Met.* – 2005. – Vol. 150. – P. 115–122.
50. *Martyak N.M.* Chronoamperometric studies during the polymerization of aniline from an oxalic acid solution // *Mater. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 81. – P. 143–151.
51. *Lacroix J.-C., Camalet J.-L., Aeiyaeh S., Chane-Ching K.I., Petitjean J., Chauveau E., Lacaze P.-C.* Aniline electropolymerization on mild steel and zinc in a two-step process // *J. Electroanal. Chem.* – 2000. – Vol. 481. – P. 76–81.
52. *Häring P., Kötz R., Repphun G., Haas O., Siegenthaler H.* In situ scanning probe microscopy investigations of electroactive films // *Appl. Phys. A.* – 1998. – Vol. 66. – P. 481–S486.
53. *Huang J., Kaner R.B.* A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126. – P. 851–855.
54. *Gupta V., Miura N.* Electrochemically Deposited Polyaniline Nanowire's Network // *Electrochem. Sol. St. Lett.* – 2005. – Vol. 8, Is. 12. – P. A630–A632.
55. *Yu X., Li Y., Zhu N., Yang Q., Kalantar-zadeh K.* Polyaniline nanofiber arrays and its application in a self-powered photoelectrochromic cells // *Nanotechnology.* – 2007. – Vol. 18. – P. 015201.
56. *Zhang L., Zhang J., Zhang C.* Electrochemical synthesis of polyaniline nano-network on  $\alpha$ -alanine functionalized glassy carbon electrode and its application for the direct electrochemistry of horse heart cytochrome *c* // *Biosens. Bioelectronics.* – 2009. – Vol. 24. – P. 2085–2090.
57. *Dhawale D.S., Salunkhe R.R., Jamadade V.S., Gujar T.P., Lokhande C.D.* An approach towards the growth of polyaniline nanograins by electrochemical route // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – Vol. 255. – P. 8213–8216.
58. *Giz M.J., de Albuquerque Maranhã S.L., Torresi R.M.* AFM morphological study of electropolymerised polyaniline films modified by surfactant and large anions // *Electrochem. Commun.* – 2000. – Vol. 2. – P. 377–381.
59. *Kanungo M., Kumar A., Contractor A.Q.* Studies on electropolymerization of aniline in the presence of sodium dodecyl sulfate and its application in sensing urea // *J. Electroanal. Chem.* – 2002. – Vol. 528. – P. 46–56.
60. *Zhang H., Wang J., Wang Z., Zhang F., Wang S.* Electrodeposition of polyaniline nanostructures: A lamellar structure // *Synth. Met.* – 2009. – Vol. 159. – P. 277–281.
61. *Guo R., Li Z., Liu E.* Electrochemical polymerization of aniline in SDS admicelles // *Colloid Polym. Sci.* – 2005. – Vol. 283. – P. 1063–1069.
62. *Liu C., Hayashi K., Toko K.* Electrochemical deposition of nanostructured polyaniline on an insulating substrate // *Electrochem. Commun.* – 2010. – Vol. 12. – P. 36–39.
63. *Zhang L., Lang Q., Shi Z.* Electrochemical Synthesis of Three- Dimensional Polyaniline Network on 3-Aminobenzenesulfonic Acid Functionalized Glassy Carbon Electrode and Its Application // *Am. J. Anal. Chem.* – 2010. – Vol. 1. – P. 102–112.
64. *Elzanowska H., Miasek E., Birss V.I.* Electrochemical formation of Ir oxide/polyaniline composite films // *Electrochim. Acta.* – 2008. – Vol. 53. – P. 2706–2715.

65. Wang Z., Chen M., Li H.-L. Preparation and characterization of uniform polyaniline nanofibrils using the anodic aluminum oxide template // Mater. Sci. Eng. A. – 2002. – Vol. 328. – P. 33–38.
66. Maia D.J., De Paoli M.-A., Alves O.L. Growth of linear polianiline chains in a layered tin (IV) phosphonate host // Synth. Met. – 1997. – Vol. 90. – P.37–40.
67. La Craix J.D., Diaz A.F. Electrolyte effects on the switching reaction of polyaniline // J. Electrochem. Soc. – 1988. – V. 135, №6 – P. 1475–1463.
68. Крылов В. А., Курьсь Я. И., Походенко В. Д. Влияние природы среды на электрохимическое поведение полианилина в апротонных электролитах // Теорет. и эксперим. химия. – 1993. – Т. 29, №3. – С. 226–232.
69. Venancio E.C., Costa C.A.R., Machado S.A.S., Motheo A.J. AFM study of the initial stages of polyaniline growth on ITO electrode // Electrochem. Commun. – 2001. – Vol. 3. – P. 229–233.
70. Посудієвський О.Ю., Походенко В.Д. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2004. – Т. 2, №3. – С. 1017–1036.
71. Kocherginsky N.M., Wang Z. Polyaniline membrane based potentiometric sensor for ascorbic acid, other redox active species and chloride // J. Electroanal. Chem. – 2007. – Vol. 611. – P. 162–168.

#### SUMMARY

Mykhaylo YATSHYSHYN, Ivanna DEMCHYNA, Eugen KOVAL'CHUK

#### ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF POLYANILINE ON THE METALLIC SUBSTRATES. FILM'S MORFOLOGY AND STRUCTURE

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

The short review sketches the electrochemical synthesis of the polyaniline films on the metallic electrodes. The influence of different factors, namely electrode nature, regime of aniline electrochemical oxidation, potential scanning rate, solvent, additives etc., on the morphology and structure of the polyaniline film synthesized on the various metallic surfaces was analyzed.

Key words: aniline, electrochemical oxidation, polyaniline films, metallic electrodes, morphology, structure.

#### РЕЗЮМЕ

Михаил ЯЦИШИН, Іванна ДЕМЧИНА, Євгеній КОВАЛЬЧУК

#### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПОЛИАНИЛИНА НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СУБСТРАТАХ. МОРФОЛОГИЯ И СТРУКТУРА ПЛЕНОК

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

Обзор посвящен электрохимическому синтезу полианилиновых пленок на металлических электродах. Проанализировано влияние различных факторов (природы электрода, режима электрохимического

окисления анилина, скорости развертки потенциала, растворителя, различных прибавлений) на морфологию и структуру полианилиновых пленок на разных металлических поверхностях.

Ключевые слова: анилин, электрохимическое окисление, полианилин, полианилиновые пленки, металлические электроды, морфология, структура.

Надійшла 05.05.2011.  
Доопрацювана 21.06.2011.  
Прийнята до друку 07.07.2011.