

PACS numbers: 68.37.Hk, 68.37.Ps, 68.55.am, 73.61.Ph, 78.30.Jw, 81.15.Pq, 82.45.Qr

Формування функціональних покриттів при окиснювальній полімеризації похідних аніліну

Ю. П. Вишневська, І. В. Бражник

*Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна*

Запропоновано спосіб одержання полімерних покриттів, що базується на окиснювальній полімеризації похідних аніліну за участю катіонів Fe^{3+} у стаціонарних умовах безпосередньо на підложжі. Показано, що спільне введення в систему $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ і KI дає змогу підвищити швидкість формування полімерних покриттів внаслідок як безпосередньої каталітичної дії йонів Fe^{3+} , так і через функціонування редокс-системи Γ/I_2 . Встановлено, що присутність Γ сприяє підвищенню електропровідності ПДФА за рахунок делокалізації електронів внаслідок перерозподілу електронної густини, що дає змогу контролювати швидкість полімеризації і електропровідність одержаних покриттів шляхом оптимізації їх концентрації. Запропонований спосіб одержання покриттів безпосередньо на підложжі уможливорює контролювати процес осадження і керувати характеристиками полімерних плівок для формування покриттів різного функціонального призначення.

The polymeric-coating deposition method based on the oxidizing polymerization of aniline derivatives directly on substrate in presence of Fe^{3+} ions under galvanostatic conditions is demonstrated. As shown, the infusion of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ and KI into the system leads to greatly-accelerated polymeric-film formation process due to direct participation of added Fe^{3+} ions and formation of two-stage Γ/I_2 redox system. As revealed, the presence of Γ ions influences on the conductivity of PDPA due to the electrons' delocalization at the nascent redistribution of electron density. Thus, KI is dopant that allows controlling DPA polymerization rate and conductivity of such coatings. The proposed method of polymeric-film formation directly on substrate allows the fine-grained deposition and property control for obtaining coatings, which are tuned for specific application area.

Предложен способ получения полимерных покрытий путём окислительной полимеризации производных анилина при участии катионов Fe^{3+} в

стационарных условиях непосредственно на подложке. Показано, что введение в систему $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и KI позволяет значительно повысить скорость формирования покрытия, что обусловлено как каталитическим влиянием Fe^{3+} , так и функционированием редокс-системы I^-/I_2 . Также установлено, что присутствие ионов I^- оказывает существенное влияние на электропроводность ПДФА за счёт делокализации электронов при возникающем перераспределении электронной плотности. Таким образом, KI является допантом, позволяющим контролировать как скорость полимеризации, так и электропроводность получаемых покрытий. Предложенный способ получения покрытий непосредственно на подложке предоставляет широкие возможности по контролю осаждения и управлению характеристиками полимерных плёнок с целью формирования покрытий различного функционального назначения.

Ключові слова: анілін, дифеніламін, окиснювальна полімеризація, функціональні покриття.

(Отримано 20 листопада 2013 р.)

1. ВСТУП

Створення нових наноструктурованих матеріалів та функціональних покриттів на їх основі для фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії, іоністорів, електрохімічних і оптичних сенсорів, напівпровідникових та оптоелектронних приладів вимагає виконання системних досліджень, спрямованих на встановлення основних закономірностей впливу геометричних, морфологічних і структурних параметрів таких покриттів на їх фізико-хімічні і функціональні властивості. Перспективним напрямком досліджень є розроблення способів одержання гібридних матеріалів та нанокомпозитів, що базуються на осадженні тонких плівок органічних полімерів на основу, з попередньо сформованими масивами неорганічних наноструктур.

Застосування таких матеріалів при створенні сенсibilізованих барвниками фотоелектрохімічних перетворювачів дає змогу значно підвищити їх ефективність за рахунок зниження рекомбінації на міжфазній роздільчій межі та в об'ємі напівпровідника, яка є основним джерелом втрат фотогенерованих носіїв заряду в системі напівпровідник–електроліт [1]. Використання поліаніліну для модифікування наноструктурованих неорганічних напівпровідникових матеріалів дає змогу значно підвищити коефіцієнт перетворення та стабільність характеристик перетворювачів даного типу [2]. У більшості робіт формування таких плівок здійснюється під час електрополімеризації введених мономерів або шляхом нанесення розчину попередньо синтезованого полімеру з подальшою термічною фіксацією на підкладці.

Розроблення способів нанесення таких покриттів, що базуються на полімеризації введених мономерів безпосередньо на підкладці, дозволяє в широких межах контролювати властивості та функціональні параметри таких полімерних плівок [3]. У даній роботі одержані покриття на основі аніліну та дифеніламіну як в стаціонарних умовах, так і при циклічній поляризації, а також виконана оцінка впливу галогенідних йонів та катіонів Fe^{3+} на процес полімеризації та властивості сформованих покриттів.

2. МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Дослідження морфології, структури та механізму формування покриттів виконано з використанням SEM, AFM, Раманової та ІЧ-спектроскопій, а також методів обчислювальної хімії.

Визначення поляризаційних характеристик виконували за допомогою потенціостату ПИ-50.1 в потенціостатичному та потенціодинамічному режимах, швидкість розгортки потенціалу складала 1 мВ/с. Як електроліт використовували 0,5 М розчин сульфатної кислоти. Електрохімічні вимірювання виконували за стандартною триелектродною схемою в скляній комірці з розділеним катодним та анодним просторами. Як електрод порівняння використовували насичений хлор-срібний електрод, як допоміжний електрод використовували платину. В роботі значення потенціалів наведено відносно потенціалу нормального водневого електрода. Вивчення будови та визначення елементного складу одержаних полімерних покриттів виконувалось з використанням методів ІЧ-спектроскопії (прилад Avatar 370 FT-IR Thermo Nicolet) та рентгенофлуоресцентної спектрометрії.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Одним з поширених способів одержання покриттів на основі похідних аніліну є електрополімеризація введених мономерів в умовах циклічної поляризації (рис. 1). При цьому контроль товщини та морфології полімерної плівки здійснюється шляхом варіювання діапазону та швидкості розгортки потенціалу, а також кількості циклів поляризації.

Встановлено, що при накладанні циклічної поляризації в присутності аніліну, помітне зниження густини струму, обумовлене формуванням полімерної плівки, спостерігається вже при повторному скануванні в анодну область (рис. 1, крива 2). Серед переваг *in situ* полімеризації є можливість керованого модифікування електродів різної природи, включаючи благородні метали та наноструктуровані вуглецеві матеріали [4, 5]. Окрім використання циклічної поля-

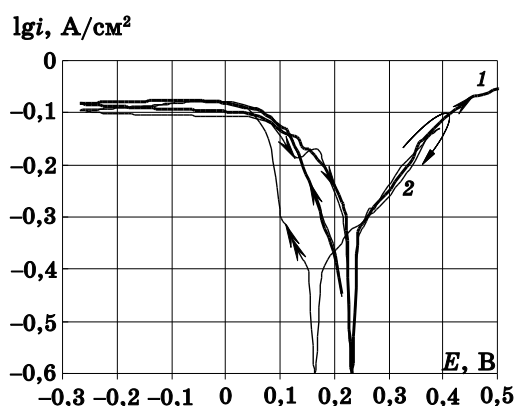
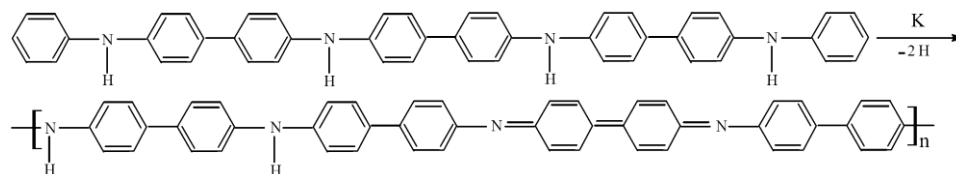


Рис. 1.

ризації, формування покриттів шляхом *in situ* полімеризації введених мономерів також може бути досягнуто в стаціонарних умовах при застосуванні каталізатора. Зокрема, для похідних аніліну як каталізатор окиснювальної полімеризації можуть виступати катіони Fe^{3+} (рис. 2, а).

Враховуючи значний вплив, який можуть виявляти галогенідні йони на фізичні властивості полімерних матеріалів на основі похідних аніліну, а також перспективність їх спільного використання при створенні фотоелектричних перетворювачів та органічних напівпровідникових приладів [2, 6], в роботі також виконано оцінку впливу йонів Cl^- , Br^- , I^- на процес полімеризації та властивості одержаних покриттів (рис. 2, б).

Механізм формування полімерної плівки в такій системі вперше запропоновано нами в роботі [7]. Він передбачає полімеризацію ДФА в присутності йонів Fe^{3+} з подальшим осадженням ПДФА на поверхні металу:



Встановлено, що введення в систему $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ дозволяє ініціювати процес полімеризації дифеніламіну в стаціонарних умовах (рис. 2, а, крива 2). Показано, що спільне введення $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ і KI (рис. 2, а, крива 3) дозволяє значно підвищити швидкість формування покриття, що обумовлено як безпосередньою участю введених йонів Fe^{3+} , так і функціонуванням редокс-системи I^-/I_2 [7]. Зниження густини анодних струмів, яке спостерігається при формуванні полі-

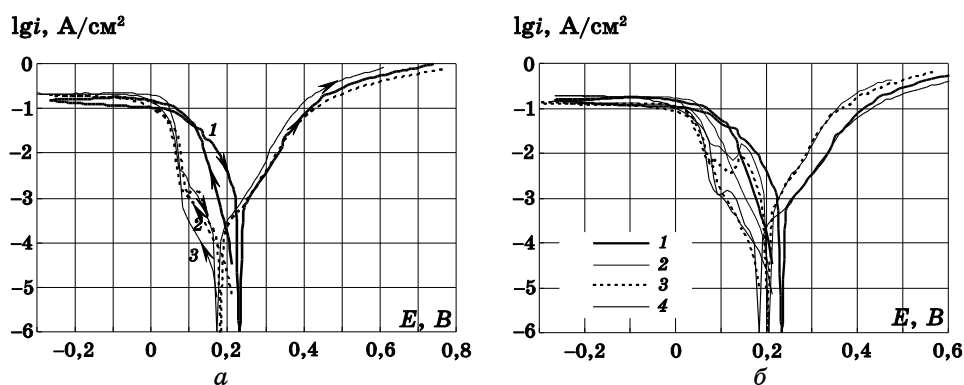


Рис. 2.

мерних плівок на основі похідних аніліну, також пов'язане з накопиченням у макромолекулах імінохіноїдних фрагментів, що зумовлює суттєве зниження електропровідності одержаних покриттів. Крім того, підвищення частки окисненої пернігранлінової форми супроводжується зміною забарвлення плівок та відповідним зміщенням максимумів спектрів поглинання, що також узгоджується з [8].

При дослідженні впливу галогенідних йонів на кінетику електродних процесів та динаміку формування полімерних покриттів в присутності похідних аніліну встановлено (рис. 2, б), що в ряду $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$ найбільш значний вплив на процеси полімеризації в таких системах виявляють йони I^- .

Таким чином було показано, що процес формування полімерних покриттів може бути ініційований в стаціонарних умовах шляхом введення йонів Fe^{3+} і I^- внаслідок безпосередньої каталітичної дії катіонів Fe^{3+} , а також функціонування редокс-системи I^-/I_2 , де йодид-йони виконують роль медіатора. Також встановлено, що присутність йонів I^- суттєво впливає на електропровідність ПДФА за рахунок делокалізації електронної густини, що також узгоджується з [6]. Таким чином, KI виступає допантом, що дозволяє контролювати як швидкість полімеризації, так і електропровідність одержаних покриттів. Треба також зазначити, що використання катіонів Fe^{3+} у формі $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ спричиняє збільшення концентрації аніонів сульфату, що окрім підвищення швидкості полімеризації також сприятиме самовільному допуванню полімерів і підвищенню електропровідності одержаних покриттів.

Оскільки залежно від умов полімеризації, рН середовища та аніонного складу електроліту можуть бути одержані різні форми полідифеніламіну, фактична структура полімерів визначалася з використанням ІЧ-спектроскопії (рис. 3).

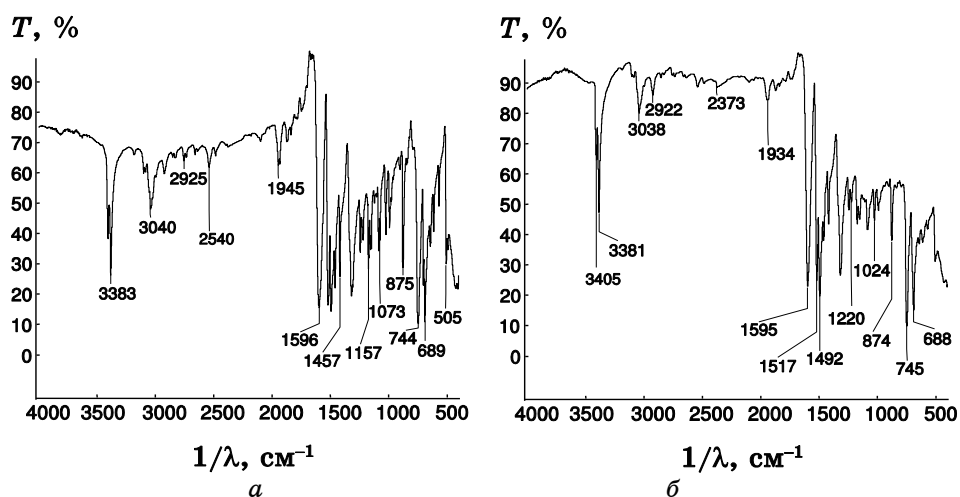


Рис. 3.

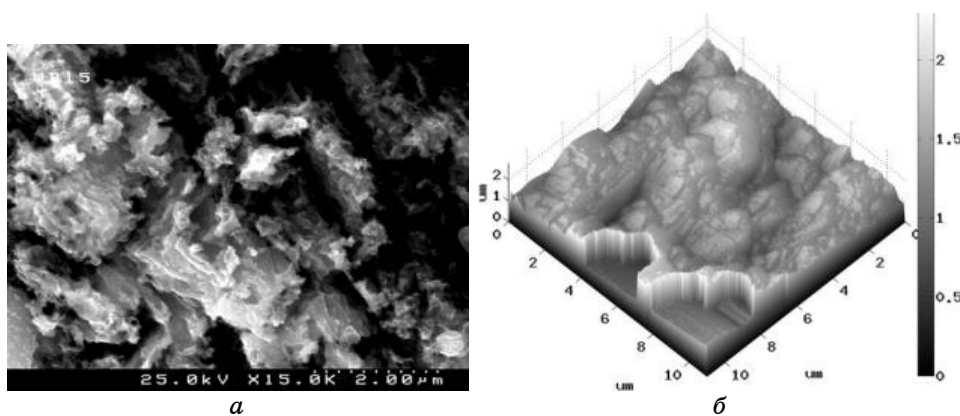


Рис. 4.

На спектрах ПДФА в області 3381 см^{-1} спостерігається інтенсивна смуга поглинання, що відповідає валентним коливанням зв'язків $\nu_{\text{N-H}}$. Пік поглинання при 784 см^{-1} відображає непласкі деформаційні коливання $\delta_{\text{N-H}}$. Смуга поглинання при 745 см^{-1} відповідає непласким деформаційним коливанням $\delta_{\text{C-H}}$ монозаміщеного ароматичного кільця. Аналіз FTIR-спектрограм також вказує на наявність ефектів самодопування полімеру присутніми в розчині аніонами сульфату, що також узгоджується з [9].

Дослідження морфології, топографії та товщини сформованих полімерних покриттів, виконане з використанням методів РЕМ та АСМ, свідчать про утворення суцільних плівок, що характеризу-

ються значною амплітудою нерівностей (рис. 4).

В порівнянні з електрополімеризацією, де контроль за товщиною і морфологією покриттів здійснюється шляхом оптимізації кількості циклів поляризації з урахуванням заряду Q , витраченого на електрохімічний процес [8], осадження за участю каталізатора дозволяє керувати морфологічними і структурними параметрами покриттів за рахунок варіювання концентрацій введених мономерів, каталізатора і медіатора, а також часу експозиції.

Таким чином, запропонований спосіб одержання покриттів внаслідок полімеризації введених мономерів за участю каталізатора в поєднанні з осадженням в умовах електрополімеризації, а також перспективними методами формування покриттів під дією сонохімічних чинників, розширює підходи до одержання покриттів з заданим спектром фізико-хімічних і функціональних властивостей.

4. ВИСНОВКИ

Виконано дослідження процесів формування полімерних плівок на основі аніліну та дифеніламіну внаслідок окиснювальної полімеризації за участю катіонів Fe^{3+} безпосередньо на підкладці, а також виконано оцінку впливу галогенідних йонів на швидкість полімеризації та властивості одержаних покриттів. Встановлено, що введення в систему $Fe_2(SO_4)_3$ дозволяє ініціювати процес полімеризації дифеніламіну в стаціонарних умовах, тоді як спільне введення $Fe_2(SO_4)_3$ і KI дозволяє значно підвищити швидкість формування покриття, що обумовлено як безпосередньою участю введених йонів Fe^{3+} , так і функціонуванням редокс-системи Γ/I_2 . Також встановлено, що присутність йонів Γ суттєво впливає на електропровідність ПДФА за рахунок делокалізації електронів внаслідок перерозподілу електронної густини, що дає змогу шляхом варіювання їх концентрації контролювати як швидкість полімеризації, так і електропровідність одержаних покриттів. Таким чином, запропонований спосіб одержання покриттів безпосередньо на підкладці дає змогу контролювати процес осадження і керувати характеристиками полімерних плівок для формування покриттів різного функціонального призначення.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. G. Ya. Kolbasov and A. V. Gorodysskiy, *Protsessy Fotostimulirovaniya Perenosa Zaryada v Sisteme Poluprovodnik-Elektrolit* (The Photoinduced Charge Transfer Processes in Semiconductor-Electrolyte System) (Kiev: Naukova Dumka: 1993) (in Russian).
2. Sh. Zhu, W. Wei, X. Chen, M. Jiang, and Z. Zhou, *Journal of Solid State Chemistry*, No. 190: 174 (2012).

3. N. A. Karaseva, *Sorbtsionnyye i Khromatograficheskie Protsessy*, **11**, No. 1: 56 (2011) (in Russian).
4. Y. Li, X. Zhao, P. Yu, and Q. Zhang, *Langmuir*, **29**, No. 1: 493 (2013).
5. L. Li, A.-R. O. Raji, H. Fei, Y. Yang, E. L. G. Samuel, and J. M. Tour, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, No. 14: 6622 (2013).
6. Y.-J. Lin, Y.-Ch. Li, Ch.-Ch. Yeh, Sh.-F. Chung, L.-M. Huang, T.-Ch. Wen, and Y.-H. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, No. 89: 223518 (2006).
7. Yu. P. Vishnevskaya, *57th Annual Meeting International Society of Electrochemistry (Aug. 27–Sept. 01, 2006, Edinburgh)* (Edinburgh: 2006), p.116.
8. D. O. Poliovyi, *Syntezy i Optychni Vlastyvoli Spryazhenykh Poliareniv u Tonkomu Shari* (Synthesis and Optical Properties of the Conjugated Polyarene in Thin Layers) (Thesis of Dissert. ... Cand. Chem. Sci.) (Lviv: Ivan Franko National University of Lviv: 2009) (in Ukrainian).
9. S. Zh. Ozkan, *Okislitel'naya Polimerizatsiya Difenilamina* (Oxidizing Polymerization of Diphenylamine) (Thesis of Dissert. ... Cand. Chem. Sci.) (Moscow: A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, R.A.S.: 2006) (in Russian).