

УДК 544.463:544.526.5

МОРФОЛОГІЯ ПЛІВОК ПОЛІАНІЛІНУ НА ПОВЕРХНІ АМОΡФНОГО МЕТАЛЕВОГО СПЛАВУ $Al_{87}Ni_8Y_5$

М.М. Яцишин*, Л.М. Бойчишин, Є.П. Ковальчук, І.І. Демчина,
Р.Я. Серкіз, П.Ю. Демченко

Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна

Досліджена морфологія поліанілінових плівок на початкових стадіях їх формування методом потенціодинамічного окиснення 0.1 M аніліну у водному середовищі $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ на різних боках електрода із стрічкового аморфного металевго сплаву складу $Al_{87}Ni_8Y_5$. За допомогою растрової електронної мікроскопії показано, що на контактному боці електрода утворюється товста плівка гранульного характеру, а на зовнішньому боці тонка плівка гладкої структури. Відмінність у поверхневих морфологіях плівок поліаніліну на різних боках електрода зумовлена його аморфною природою, а також аморфною структурою та товщиною поверхневого оксидного шару електрода та відмінністю в стадіях ініціювання процесу окиснення аніліну і росту полімерної плівки. Характер плівок поліаніліну на обох боках електрода дає підставу стверджувати, що на початкових стадіях формування плівки полімеру відбувається переважаючий її 2-D ріст на зовнішньому боці та 3-D – на контактному боці електрода зі сплаву складу $Al_{87}Ni_8Y_5$. Агрегативна мікрогранульна структура утворень поліаніліну засвідчує нуклеацію полімерних молекул у делокалізованих чи локалізованих пітингах на окремих ділянках поверхневого оксидного шару $Al_{87}Ni_8Y_5$ електрода. Аналіз дифрактограм та спектрів енергії дисперсії електронів показав, що структура плівки поліаніліну на контактному боці електрода є в основному аморфною і містить продукти розчинення оксидної плівки та металів (Al, Ni, Y) поверхні сплаву.

ВСТУП

Поліанілін – один із представників електропровідних полімерів (органічних металів), який активно досліджують у різних лабораторіях. Можливість набуття поліаніліном при легуванні різноманітних форм з характерними властивостями, поєднання високих фізико-хімічних характеристик, зокрема високої питомої електропровідності, хімічної і термічної стійкості, обмеженої розчинності, високої спорідненості до поверхонь різних мінеральних оксидів, металевих субстратів, природних, штучних та синтетичних полімерів, хімічна чутливість і багатобарвний електрохромізм визначає його використання в сучасних технологіях [1].

Серед методів синтезу поліаніліну (ПАН) основними є хімічний та електрохімічний способи окиснення аніліну (Ан) [1, 2]. Найпоширенішими електрохімічними методами осадження ПАН є гальваностатичний,

потенціодинамічний та потенціостатичний, [3, 4]. Робочими електродами (РЕ) слугують метали: неактивні – Pt, Pd, Au, Ag, [5–7], активні – Ti, Cr, Ni, Al, In, Fe, Pb [3, 8], сплави на основі заліза, в тому числі і нержавіючі сталі, наприклад, марки 316L [9], алюмінієві сплави, серед яких AA 1100 [10], AA 2024-T3 [11] та інші, магнієвий сплав марки AZ91D [12].

Залежно від вибору методу електрохімічного окиснення Ан, середовища, умов проведення процесу, отримують плівки ПАН різної морфології та структури, наприклад, нанонитки [13], нанозерна [13, 14], нанодропки [15], мікротрубки [16] тощо. На морфологію плівок впливає також розчинник [2], густина струму [14], швидкість розгортки потенціалу в першому та наступних циклах [17], тривалість полімеризації [18], природа аніона кислоти-електроліту [7], присутність у розчині катіонів металів, наприклад, Na^+ , Cs^+ [17], La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} [5], наявність спирту в розчині [19],

* контактний автор m_yatsyshyn@franko.lviv.ua

оксидної плівки на поверхні PE [20], магнітного поля [21] тощо. Плівки PAN, сформовані в однакових середовищах в гальваностатичному режимі, є гладкими і більш однорідними ніж осаджені потенціодинамічно [4, 22, 23].

Морфологія та структура плівок електропровідних полімерів має важливе значення при різних застосуваннях і є одним із основних факторів в хемо- та біосенсорах, що визначає величину відгуку плівок PAN при детектуванні парів органічних розчинників [24]. В антикорозійних захисних покриттях важливими є стабільність, щільність та адгезивність покриття [22]. Природа кислоти – фонового електроліту, концентрація мономера, швидкість розгортки потенціалу чи сила струму при гальваностатичному осадженні, впливає на стадію нуклеації полімерного ланцюга та його подальший ріст [25]. Отже, використання різних електрохімічних методів осадження PAN, матеріалів PE, природи легуючих іонів (фонового електроліту), наявності іонів металів, швидкості розгортки потенціалу, тощо визначає морфологію поверхні отриманих плівок PAN, форму та розмір полімерних частинок. Важливим фактором, що впливатиме на морфологію плівки, може бути початковий період осадження полімеру.

В літературі відсутні дані по електрохімічному осадженню плівок PAN на поверхнях аморфних металевих сплавів і відповідно аналізу морфології та структури таких утворень, тому відповідні дослідження є на часі.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Реактиви. Розчини сульфатної кислоти готували з фіксаналів виробництва Черкаського державного заводу хімічних реактивів. Розчинником слугувала дистильована вода. Анілін (99.5 %) фірми „Aldrich” переганяли у вакуумі. Етиловий спирт перегнаний за звичайних умов.

Матеріали. Робочими електродами слугували зразки аморфного металевого сплаву (АМС) на основі алюмінію складу $Al_{87}Ni_8Y_5$ (AlNiY-електрод) у вигляді пластинок товщиною 40 мкм, розміром 2.0×0.2 см з активною поверхнею 2×0.1 см².

Обладнання. Осадження поліанілінових плівок проводили потенціодинамічним методом на установці ЕСВ-1 для електрохімічних

вимірювань за триелектродною схемою з хлорсрібним електродом порівняння марки ЭВЛ-1М4. Протиелектродом була платинова пластинка (99.9 %) 1×1 см.

Для дослідження морфології PAN шарів на AlNiY електродах використовували оптичний мікроскоп МБС-10 з комп'ютерною реєстрацією мікрофотографій і растровий електронний мікроскоп-мікроаналізатор РЕММА-102-02. Спектри енергії дисперсії електронів (ЕД-спектри) отримували за допомогою растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЕММА-102-02.

Дифрактограми зразків реєстрували на дифрактометрії марки STOE Powder Diffraction System з $CuK\alpha$ випромінюванням ($\lambda=1.54060$ Å).

Методика експерименту. Робочий електрод промивали етиловим спиртом і сушили на повітрі протягом 5 хв. Електроосадження PAN проводили з 0.1 М водного розчину An в 0.5 М H_2SO_4 одночасно на обох боках AlNiY-електрода при швидкості розгортки потенціалу 50 мВ/с в межах -200–1600 мВ. Електрохімічне окиснення An здійснювали в розчинах, деаерированих аргонном протягом 10 хв. Електроди з нанесеними плівками PAN промивали дистильованою водою і сушили при кімнатній температурі.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Аналіз потенціодинамічних кривих окиснення An та окисно-відновних перетворень PAN [26, 27] на поверхні AlNiY-електрода виявив значну відмінність у характері піка окиснення An та циклічних вольтамперних кривих окисно-відновних перетворень PAN на Pt, Au, Al та інших електродах. Для встановлення механізму нуклеації полімерного ланцюга, впливу боку стрічки АМС електрода на морфологію, структуру та склад полімерного шару необхідно детально дослідити плівки PAN на обох боках AlNiY-електрода.

В стрічкоподібних АМС розділяють два боки – контактний (прилягаючий до охолоджуючого барабана) і зовнішній (контактуючий з атмосферою гелію) в процесі одержання. Зовнішній бік (ЗБ) АМС стрічки – блискучий, контактний (КБ) – матовий.

На рис. 1 зображені мікрофотографії боків AlNiY-електрода після осадження ПАН.

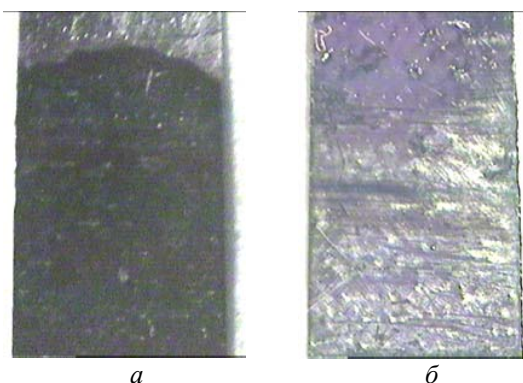
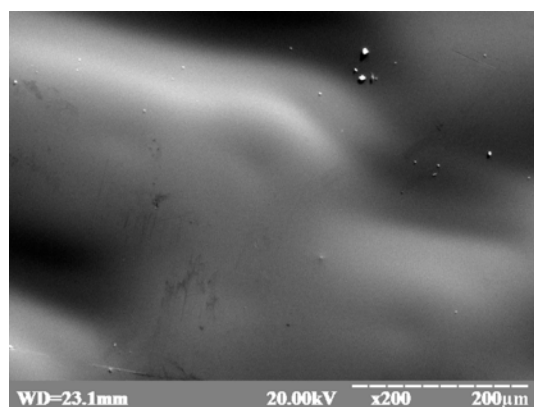
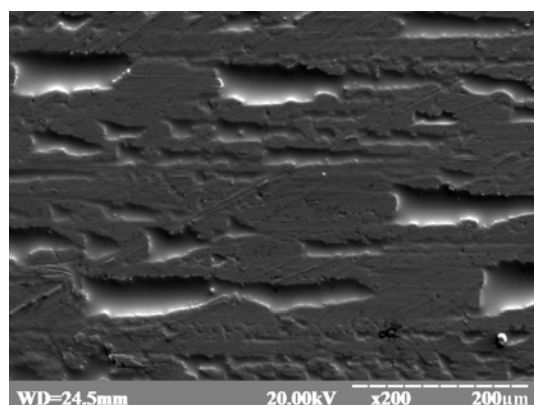


Рис. 1. Мікрофотографії боків AlNiY-електрода після нанесення ПАН: *a* – контактний і *б* – зовнішній. Збільшення ~15 разів



a

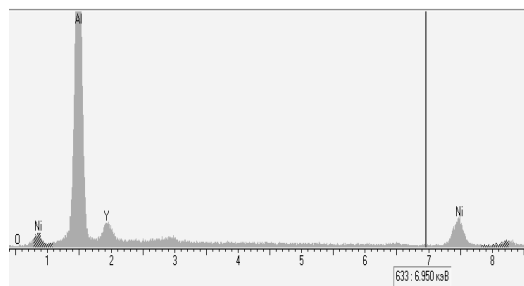


б

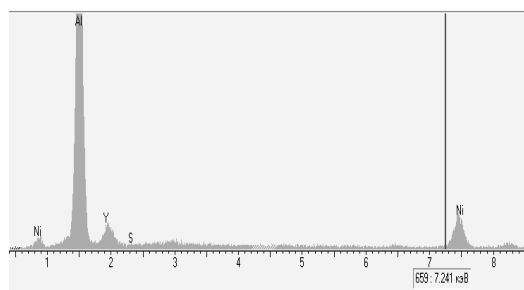
Рис. 2. РЕМ – зображення боків AlNiY-електрода: *a* – зовнішнього і *б* – контактного. Збільшення 200 разів

Як видно з рис. 1, поверхня боків РЕ після окиснення Ан до ПАН суттєво відрізняються. На КБ електрода площа ділянок, покритих ПАН, становить ~75–80 % тоді, як на ЗБ ~10–15 %.

На поверхні електрода видно світлі непокриті полімером ділянки. Поверхня зовнішнього боку електрода є більш однорідною і гладкою на відміну від розвиненої поверхні контактного боку AlNiY-електрода(рис. 2).



a



б

Рис. 3. ЕД-спектри ділянок AlNiY-електрода *a* – зовнішній бік, *б* – контактний бік

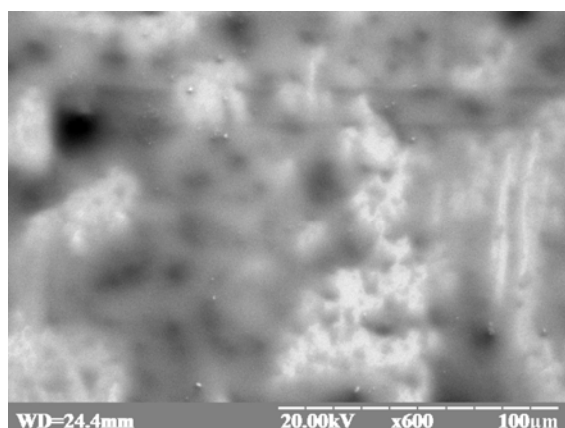
Деяка відмінність у хімічному складі боків електрода (рис. 3 та таблиця 1) зумовлена способом їх виготовлення. Відсутність кисню на контактному боці AlNiY-електрода обумовлена тонкою оксидною плівкою менше 100 нм, яка не дозволяє зафіксувати його за допомогою мікроаналізатора. В процесі формування аморфного сплаву рельєф поверхні КБ (рис. 2 *б*) є дуже розвиненим і неоднорідним, що спричинює дещо вищий вміст кисню в оксидній плівці, яка самочинно формується на КБ стрічки АМС після виготовлення.

Таблиця 1. Результати ЕД-спектрального аналізу поверхонь AlNiY-електрода

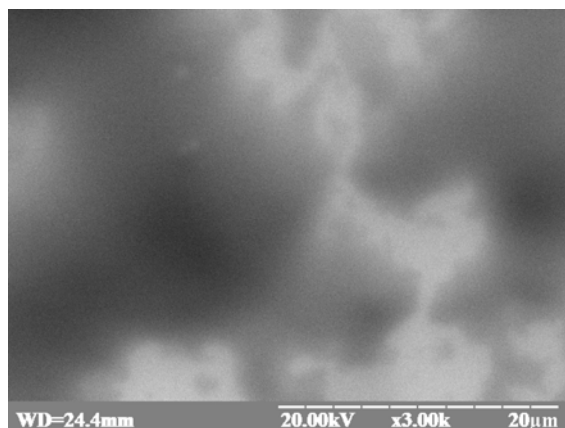
Елемент	Вміст елементів на поверхні електрода, % ат.	
	зовнішній	контактний
O	6.036	-
Al	84.486	86.297
Ni	3.227	10.406
Y	6.256	3.297
сумарний % ат.	100.000	100.000

З рис. 4 видно, що плівка ПАН є відносно гладкою і локалізованою на окремих ділянках

ЗБ електрода і має достатньо високу однорідність за товщиною в місцях локалізації. Такий характер плівок ПАН є властивим для Al та сплавів на його основі [4, 10, 23]. Полімерна плівка на поверхні ЗБ електрода є тонкою і гладкою. Така поверхнева морфологія ПАН плівки зумовлена станом поверхні стрічки АМС. Гладкий характер плівки полімера на ЗБ може засвідчувати зародження полімерного ланцюга у досить малих за розміром пітингах співмірних з перерізом декількох макромолекул і розташованих на малих один від одного відстанях. Пітинги утворюються рівномірно по локальних ділянках ЗБ електрода в процесі потенціодинамічного сканування потенціалу та впливу кислотного середовища. Зароджені полімерні ланцюги при виході на поверхню оксидної плівки ростуть переважно у двовимірному просторі (2-D), зливаючись у тонку плівку ПАН.

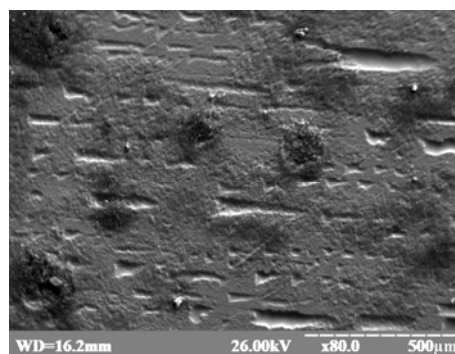


a

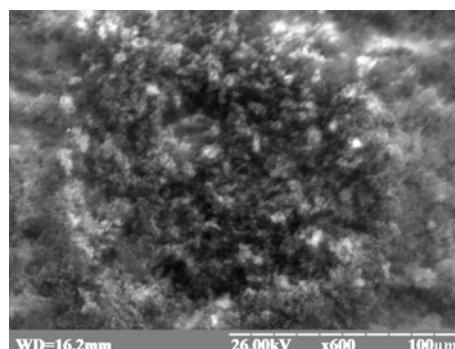


б

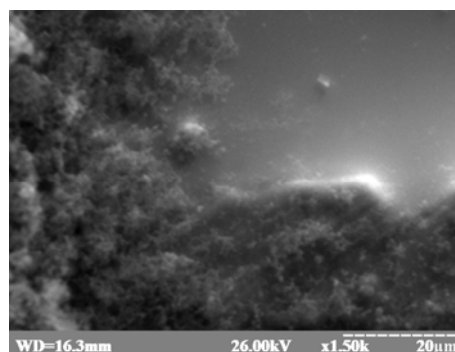
Рис. 4. REM – зображення зовнішнього боку $AlNiY$ -електрода із шаром ПАН (темний колір): *a* – $\times 600$; *б* – $\times 3000$



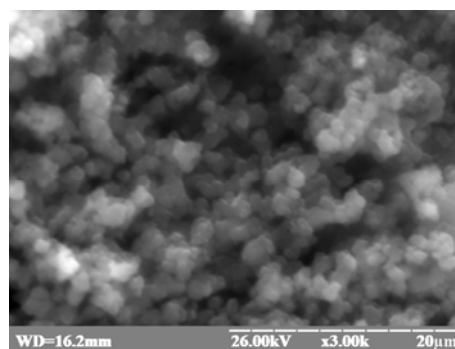
a



б



в



г

Рис. 5. REM – зображення контактного боку $AlNiY$ -електрода – із локальними утвореннями ПАН та збільшенням: *a* – $\times 80$, *б* – $\times 600$, *в* – $\times 1500$, *г* – $\times 3000$

З рис. 5 *a* видно, що розташування та щільність ПАН утворень на окремих ділянках є різною. На поверхні електрода наявні ділянки з розсіяними ПАН утвореннями. На окремих, різних за площею, ділянках поверхні електрода знаходяться щільні майже однорідні утворення ПАН (рис. 5 *б, в*), що зумовлено локальними властивостями цих ділянок поверхні AlNiY-електрода. З рис. 5 *г* видно, що ці утворення ПАН мають агрегативний характер і складаються з гранул практично однакового розміру. Різна щільність ПАН утворень засвідчує різний фізико-хімічний стан поверхні РЕ.

З рис. 5 видно, що характер плівки ПАН на поверхні контактного боку AlNiY-електрода є відмінним від характеру плівки ПАН на зовнішньому боці цього електрода (рис. 4). Структура ПАН має агрегативний мікрогранульний характер типу “грона винограду” з розміром гранул 1–2 мкм, що засвідчує нуклеацію полімерних молекул у делокалізованих чи локалізованих пітингах на окремих ділянках поверхневого оксидного шару AlNiY-електрода (рис. 5 *a*). Після нуклеації полімерного ланцюга, яка на початкових стадіях відбувається в пітингах, що утворюються під дією потенціалу та кислоти на різного роду неоднорідностях наявних на поверхні КБ електрода і нерівномірно розподілених по поверхні, ріст полімерної плівки відбувається у тривимірному просторі (3-*D*).

Пітинги на КБ, очевидно, мають значно вищі розміри ніж на ЗБ електрода, що і визначає відмінності морфології плівок ПАН на цих поверхнях.

На рис. 6 зображено ЕД-спектри, а в табл. 2 наведені результати ЕД-спектрального аналізу покритих (темна – +1) та непокритих (світла – +2) ПАН ділянок ЗБ AlNiY-електрода.

Цифрові позначення 1, 2 ЗБ (рис. 4 *б*) та 1, 2 та 3 КБ (рис. 5 *в*) у таблиці 2 відповідають певним точкам (1, 2 та 1, 2, 3) на РЕМ – зображеннях ділянок ЗБ та КБ AlNiY-електрода (рис. 4 та 5). Вміст карбону підтверджує наявність плівки ПАН на темних ділянках (рис. 4 *б*), незначний же вміст карбону на світлих ділянках зумовлений наявністю незначних кількостей полімеру в пітингах оксидної плівки, що підтверджує

пітингоутворення в процесі електрохімічного осадження ПАН на AlNiY-електроді. Вміст сульфуру в плівці ПАН на ділянках 2 і 3 рис. 5 *в* засвідчує наявність сполук взаємодії продуктів розчинення оксидної плівки з поверхні електрода і, очевидно, частково поверхні електрода з аніонами HSO_4^- чи SO_4^{2-} , а також аніона HSO_4^- як іона, легуючого поліанілін.

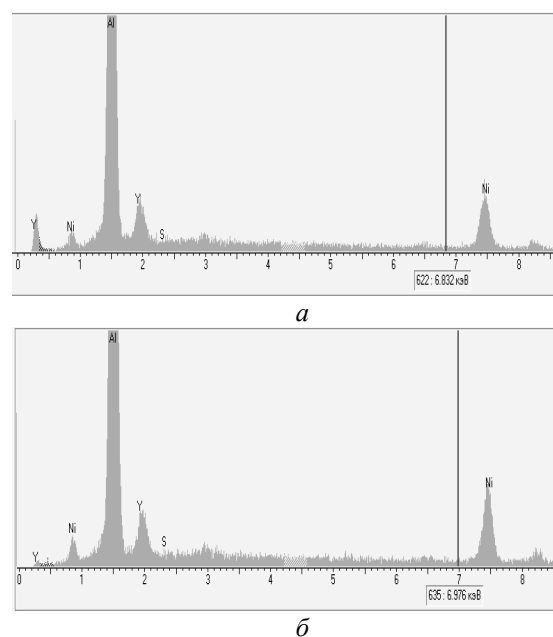


Рис. 6. ЕД-спектри ділянок AlNiY-електрода: *a* – шар ПАН (темна), *б* – поверхня електрода без ПАН (світла)

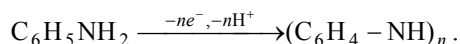
Таблиця 2. Результати ЕД-спектрального аналізу поверхонь AlNiY-електрода

Елемент	Вміст елементів на ділянках поверхонь електрода, % ат.				
	Зовнішній бік		Контактний бік		
	1	2	1	2	3
O	25.73	14.74	–	–	–
Al	65.478	73.170	84.908	47.534	37.964
Ni	7.323	8.465	11.251	7.610	2.997
S	–	–	–	43.969	50.039
Y	1.471	3.626	3.841	0.887	8.999
сумарн. % ат.	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

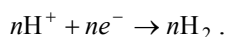
Ці результати засвідчують, що на ділянках ЗБ поверхні AlNiY-електрода, покритих тонкою плівкою ПАН, наявні включення оксидів із сумарним вмістом кисню, рівним 25.73 %, тоді як на ділянках, умовно вільних від ПАН, оксидним шаром з вмістом кисню 14.74 %. Вищий вміст

оксигену (25.73 %) вказує на наявність у полімері продуктів розчинення оксидної плівки електрода в процесі потенціодинамічного синтезу ПАН.

Електрохімічне окиснення аніліну на різних електродах відбувається при потенціалах вищих за 700 мВ [3–8]. Загалом процес електрохімічного окиснення Ан на різних електродах є двоелектронним і його можна зобразити наступною схемою:



На катоді відбувається реакція:



В межах анодних потенціалів ~ 700 – 1300 мВ (пік окиснення Ан) на різних електродах відбувається утворення димерів, тримерів, тетрамерів і т.д. аж до утворення полімера [28]. При потенціодинамічному окисненні Ан ці процеси відбуваються при перебігу анодної розгортки потенціалу.

На рис. 7 зображені дифрактограми плівки ПАН, осадженої на РЕ (відзнято безпосередньо на поверхні електрода по лінії, що майже співпадає із позначеннями 1, 2, 3 на рис. 5 в) та непокритого полімером $AlNiY$ -електрода. Відсутність характерного для емеральдинової солі ПАН характерного широкого піку при $2\theta \sim 25^\circ$ вказує на те, що сполуки сульфору, наявні у складі плівки ПАН, належать до її сполук із металами, які входять до складу електрода.

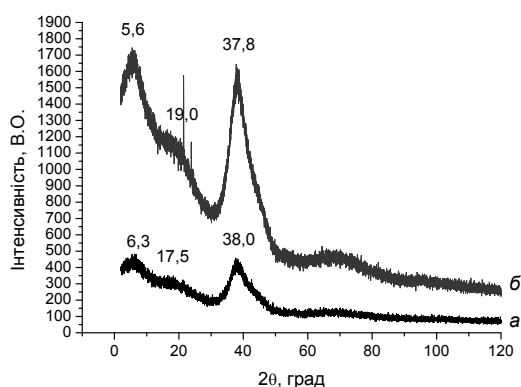


Рис. 7. Дифрактограми $AlNiY$ -електрода: а – без плівки ПАН; б – з плівкою ПАН

Як видно з рис. 7 б, в межах $2\theta = 15$ – 22° наявний невеликий максимум з піком при 19.0° , що відповідає поліаніліну, зокрема його емеральдиновій основі [28]. Аморфне

гало в межах $2\theta = 30$ – 50° з піком при $\sim 38^\circ$ відповідає $AlNiY$ -електроду (рис. 7 а, б). Гало, яке знаходиться в межах $2\theta = 5$ – 12° з максимумом $2\theta = \sim 6^\circ$, є характерним для оксидів на поверхні металу, зокрема оксидів із аморфною структурою, що є властивою для оксидної плівки на АМС складу $Al_{87}Ni_8Y_5$. Аналіз дифрактограм кристалічних сульфатів Al, Ni, Y та їх кристалогідратів свідчить про відсутність таких сполук у полімерній плівці на поверхні електрода.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gurunathan K., Murugan A. V., Marimuthu R. et al. Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices // Mater. Chem. Phys. – 1999. – V. 61. – P. 173–191.
2. Biallozor S., Kupniewska A. Conducting polymers electrodeposited on active metals // Synth. Met. – 2005. – V. 155. – P. 443–449.
3. Abalyaeva V.V., Efimov O.N. Electrocatalytic Synthesis of Polyaniline on Non-noble Metal Electrodes // Polym. Advan. Technol. – 1997. – V. 8. – P. 517–524.
4. 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. – V. 148. – P. 275–286.
5. Zhang S., Tang R., Kan J. Effects of magnetic field and rare-earth ions on properties of polyaniline nanoparticles // J. Appl. Polym. Sci. – 2007. – V. 103. – P. 2286–2294.
6. Chen Y., Kang E.T., Neoh K.G. Electroless polymerization of aniline on platinum and palladium surfaces // Appl. Surf. Sci. – 2002. – V. 185. – P. 267–276.
7. Hao Q., Lei W., Xia X. et al. Exchange of counter anions in electropolymerized polyaniline films // Electrochim. Acta. – 2010. – V. 55. – P. 632–640.
8. Prasad K.R., Munichandraiah N. Potentiodynamic deposition of polyaniline on non-platinum metals and characterization // Synth. Met. – 2001. – V. 123. – P. 459–468.
9. Özyilmaz A.T., Erbil M., Yazıcı B. The electrochemical synthesis of polyaniline on stainless steel and its corrosion performance // Curr. Appl. Phys. – 2006. – V. 6. – P. 1–9.

10. Wang T., Tan Y.J. Understanding electro-deposition of polyaniline coatings for corrosion prevention applications using the wire beam electrode method // *Corr. Sci.* – 2006. – V. 48. – P. 2274–2290.
11. Iroh J.O., Zhua Y., Shah K. et al. Electrochemical synthesis: a novel technique for processing multi-functional coatings // *Progr. Org. Coat.* – 2003. – V. 47. – P. 365–375.
12. Guo X.W., Jiang Y.F., Zhai C.Q. et al. Preparation of even polyaniline film on magnesium alloy by pulse potentiostatic method // *Synth. Met.* – 2003. – V. 135–136. P. 169–170.
13. 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. – V. 11. – P. 505–513.
14. Zhou H., Chen H., Luo S. et al. The effect of the polyaniline morphology on the performance of polyaniline supercapacitors // *J. Sol. St. Electrochem.* – 2005. – V. 9. – P. 574–580.
15. Gupta V., Miura N. High performance electrochemical supercapacitor from electrochemically synthesized nanostructured polyaniline // *Mater. Lett.* – 2006. – V. 60. – P. 1466–1469.
16. 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. – V. 528. – P. 46–56.
17. 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. – V. 44. – P. 633–642.
18. Liu C., Hayashi K., Toko K. Electrochemical deposition of nanostructured polyaniline on an insulating substrate // *Electrochem. Commun.* – 2010. – V. 12. – P. 36–39.
19. Zhou S., Wu T., Kan J. Effect of methanol on morphology of polyaniline // *Eur. Polymer J.* – 2007. – V. 43. – P. 395–402.
20. Häring P., Kötz R., Repphun G. et al. In situ scanning probe microscopy investigations of electroactive films // *Appl. Phys. A.* – 1998. – V. 66. – P. 481–S486.
21. Lv R., Zhang S., Shi Q. et al. Electrochemical synthesis of polyaniline nanoparticles in the presence of magnetic field and erbium chloride // *Synth. Met.* – 2005. – V. 150. – P. 115–122.
22. Kamaraj K., Sathiyarayanan S., Venkatachari G. Electropolymerised polyaniline films on AA 7075 alloy and its corrosion protection performance // *Progr. Org. Coat.* – 2009. – V. 64. – P. 67–73.
23. Martyak N.M. Chronoamperometric studies during the polymerization of aniline from an oxalic acid solution // *Mater. Chem. Phys.* – 2003. – V. 81. – P. 143–151.
24. Посудієвський О.Ю., Походенко В.Д. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – Київ: Академперіодика – 2004. – Т. 2, № 3. – С. 1017–1036.
25. Mandić Z., Duić L., Kovačićek F. The influence of counter-ions on nucleation and growth of electrochemically synthesized polyaniline film // *Electrochim. Acta.* – 1997. – V. 42, N. 9. – P. 1389–1402.
26. Яцишин М.Н., Демчина И.И., Пандяк Н.Л. и др. Особенности электрохимического осаждения полианилина на аморфном сплаве на основе алюминия // *Новости электрохимии органических соединений 2010. XVII Всерос. совещ. по электрохимии орг. соед. с международным участием: тез. докл. / Ред. кол. В.П. Гультия и др. – Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ. – 2010. – С. 128.*
27. Яцишин М.Н., Бойчишин Л.М., Демчина И.И. и др. Электрохимическое окисление анилина на поверхности аморфного металлического сплава $Al_{87}Ni_8Y_5$ // *Электрохимия.* – 2012. – Т. 48, № 5. – С. 1–8.
28. Bhadra S., Singha N.K., Khastgir D. Electrochemical synthesis of polyaniline and its comparison with chemically synthesized polyaniline // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2007. – V. 104. – P. 1900–1904.

Надійшла 18.04.2011, прийнята 27.10.2011

Морфология пленок полианилина на поверхности аморфного металлического сплава $Al_{87}Ni_8Y_5$

М.Н. Яцишин, Л.М. Бойчишин, Е.П. Ковальчук, И.И. Демчина, Р.Я. Серкиз, П.Ю. Демченко

Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия, 6, Львов, 79005, Украина, m_yatsyshyn@franko.lviv.ua

Исследована морфология полианилиновых пленок на начальных стадиях их формирования методом потенциодинамического окисления 0.1 М анилина в водном растворе 0.5 М H_2SO_4 на разных сторонах электрода из ленточного аморфного металлического сплава состава $Al_{87}Ni_8Y_5$ ($AlNiY$). С помощью растровой электронной микроскопии показано, что на контактной стороне электрода образуется толстая пленка гранульного характера, а на внешней стороне тонкая пленка гладкой структуры. Отличие в поверхностных морфологиях пленок полианилина на разных сторонах электрода обусловлено его аморфной природой, а также аморфной структурой и толщиной поверхностного оксидного слоя электрода и отличием в стадиях иницирования процесса окисления анилина и роста полимерной пленки. Структура пленок полианилина на обеих сторонах электрода дает основание утверждать, что на начальных стадиях формирования пленки полимера происходит превалирующий ее 2-D рост на внешней стороне и 3-D рост – на внутренней стороне $AlNiY$ -электрода. Агрегативная микрогранульная структура образований полианилина свидетельствует о нуклеации полимерных молекул в делокализованных или локализованных пittingах на разного размера отдельных участках поверхностного оксидного слоя $AlNiY$ электрода. Анализ дифрактограмм и ЭД-спектров показал, что структура пленки полианилина на контактной стороне $AlNiY$ -электрода в основном аморфная и содержит продукты растворения оксидной пленки и металлов (Al , Ni , Y) поверхности сплава состава $Al_{87}Ni_8Y_5$.

Morphology of polyaniline films on the surface of $Al_{87}Ni_8Y_5$ amorphous metallic alloy

M.M. Yatsyshyn, L.M. Boichyshyn, E.P. Koval'chuk,
I.I. Demchyna, R.Ya. Serkiz, P.Yu. Demchenko

Ivan Franko National University of L'viv
6 Kyryla & Mefodiya Str., L'viv, 79005, Ukraine, m_yatsyshyn@franko.lviv.ua

The morphology of polyaniline films, which were produced under the potentiodynamic conditions during 0.1 M aniline oxidation in the 0.5 M H_2SO_4 aqueous solutions on the different sides of $Al_{87}Ni_8Y_5$ amorphous metallic alloy electrode, has been studied on the initial stages of polymer formation. It was shown by scanning electron microscopy that thick granular film and thin smooth film forms on the contact and outer side of electrode respectively. Differences in the morphology of the polyaniline films on the different sides of electrode are conditioned by its amorphous nature, by the amorphous structure and thickness of oxide on the surface of working electrode and by stages of the initiation of aniline oxidation and growth of polymeric film. The character of the polyaniline films on the both electrode sides gives basis to assert that preferred 2D-growth of films takes place on the outer side of the $Al_{87}Ni_8Y_5$ electrode while the 3D-growth observes on the contact side on the initial stages of polymeric film formation. Aggregative micrograin structure of polyaniline confirms the nucleation of polymeric molecules in the delocalized or localized pittings in the oxide layer on the surface of amorphous electrode. The analysis of X-ray diffractogramms and electron diffraction spectra argues that the structure of polyaniline films on the contact side of electrode is an amorphous generally and polymer contains the products of the dissolution of both surface oxide film and amorphous metallic alloy.