

ВЛИЯНИЕ ДОПИРУЮЩИХ АНИОНОВ НА ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОИАНИЛИНА

Крылов А.А.

Тверской государственной университет, г. Тверь, Россия, E-mail: tolya21@yandex.ru

Известно, что под действием окисления и восстановления пленка полианилина может изменять свои геометрические размеры. Авторы предположили, что это связано с изменением конформации молекул полианилина. В литературе описано также аналогичные изменения, однако, в качестве одного из механизмов этого явления предполагалось за счет диффузии допирующих ионов. Для того, чтобы уточнить какой из механизмов наиболее вероятен было проведено исследование, целью которого было изучить влияние различных допирующих анионов на электромеханический отклик актуатора.

Для изучения электромеханических свойств был изготовлен актуатор в соответствии с рекомендациями. Установка позволяла фиксировать изменение положения актуатора в зависимости от потенциала подложки. В качестве допирующих анионов были выбрана: Cl^- , Br^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} . Измерение производились при одинаковом значении pH 1-1,1. Степень окисления полианилина контролировали по потенциалу подложки подключенной по 3-хэлектродной схеме подключенной к потенциостату. Методика эксперимента заключалась в погружении ЭХА в оптическую кювету.



Рисунок 1 – Устройство актуатора: 1 – платиновая подложка, 2 – слой полианилина, 3 – сигнальный кабель, 4 – изоляционный лак

На актуатор подавался потенциал от -200 до 1100 мВ относительно хлорсеребряного электрода. Установка позволяла подавать не только фиксированный потенциал, но и производить его сканирование в указанном выше диапазоне. За изменением положения актуатора наблюдали при помощи микроскопа, подключенного к веб камере.

Эксперименты показали, что окисление и восстановление в присутствии различных допирующих анионов происходит практически одинаково. На рисунке 1 представлен график изменения геометрических размеров ЭХА в зависимости от потенциала подложки.

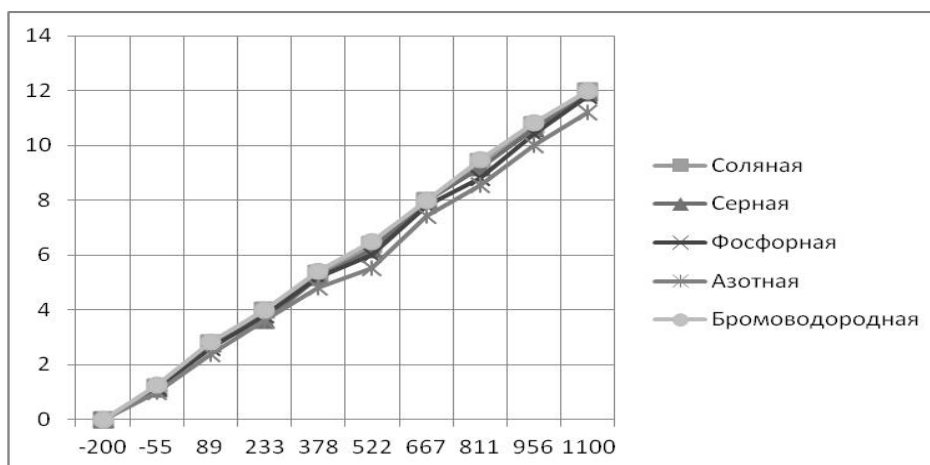


Рисунок 2 – Отклик актуатора в зависимости от потенциала подложки

Из рисунка видно, что во всех случаях наблюдается практически одинаковый отклик ЭХА на величину потенциала. Учитывая, что эффективный радиус использованных анионов в качестве допантов существенно различается, то если бы основным механизмом изменения геометрических характеристик было бы внедрение допантов в структуру полимера, то следовало бы наблюдать существенное различие отклика в зависимости от ионного радиуса аниона. Поскольку, такая зависимость не обнаружена, можно считать, что основной причиной изменения электромеханического отклика является изменение конформации полимерной цепи, представленной на рисунке ниже.

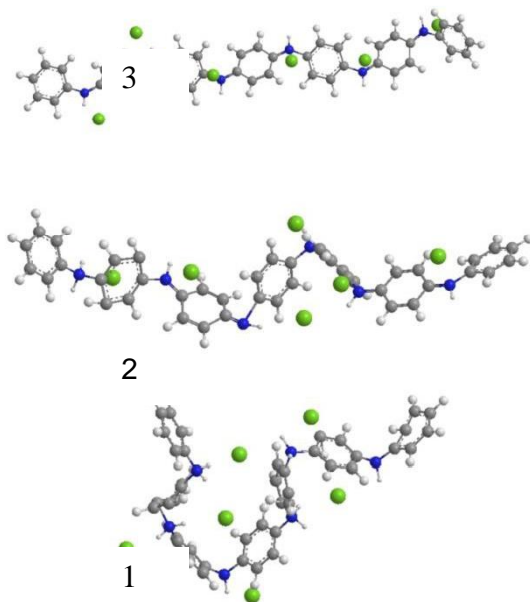


Рисунок 3 – Результаты расчета конформаций модельной молекулы полианилина в зависимости от степени окисленности

1. Степень окисленности 1
2. Степень окисленности 0,5
3. Степень окисленности 0

Как видно из рисунка, окисленная форма имеет зигзагообразную конформацию, а восстановленная – более линейную. Допирующие ионы в данной схеме играют второстепенную роль и служат лишь для компенсации избыточного положительного заряда на азоте. Информацию о сравнительной скорости диффузии при допировании полианилина вероятно можно получить изучая циклическое допирование/дедопирование пани с одновременным наблюдением за электромеханическим поведением актуатора. Результаты этих исследований представлены на рисунке. Как видно из рисунка, нами зафиксирован своеобразный гистерезис, который заключается в том, что процесс окисления происходит быстро, а процесс восстановления замедлен. Эксперимент также показал, что величина «гистерезиса» практически не зависит от допирующего аниона. Таким образом, диаметр аниона практически не влияет на величину гистерезиса. Это ещё раз подтверждает предложенный нами механизм электрохимического отклика полианилина.

Интересно отметить, что величина гистерезиса зависит от скорости сканирования потенциала в прямом и обратном направлении.

Для остальных анионов были получены аналогичные зависимости. Если скорость сканирования превышает 140 мВ/с, то актуатор не успевает вернуться в исходное состояние и наблюдается постепенное смещение его до максимального искривления. Однако, если выдержать некоторое время при потенциале -200 мВ, то он снова возвращается в исходное положение.