

УДК 544.6

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ОТКЛИК ПОЛИАНИЛИНОВОГО АКТУАТОРА, ДОПИРОВАННОГО РАЗЛИЧНЫМИ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ АНИОНАМИ

А.А. Крылов, С.С. Рясенский

Тверской государственной университет, Тверь

Изучено влияние неорганических допантов с разным радиусом аниона на электромеханические свойства полианилинового актуатора

Ключевые слова: полианилин, актуатор, допирование

Ранее было показано, что под действием окисления и восстановления пленка полианилина может изменять свои геометрические размеры [1]. Нами было предположено, что это связано с изменением конформации молекул полианилина. В литературе описаны также аналогичные изменения, однако в качестве одного из механизмов этого явления предполагалась диффузия допирующих ионов. Для того чтобы уточнить, какой из механизмов наиболее вероятен, было проведено исследование, цель которого – изучить влияние допирующих анионов с различным радиусом на электромеханический отклик актуатора.

Экспериментальная часть

Для изучения электромеханических свойств был изготовлен актуатор в соответствии с рекомендациями [2]. Установка позволяла фиксировать изменение положения актуатора в зависимости от потенциала подложки. В качестве допирующих анионов были выбраны: Cl^- $r = 0.181$ нм, Br^- $r = 0.196$ нм, PO_4^{3-} $r = 0.238$ нм, SO_4^{2-} $r = 0.258$ нм. Измерения производили при одинаковом значении $\text{pH} = 1$. Степень окисления полианилина контролировали по потенциалу подложки, подключенной по трехэлектродной схеме к потенциостату. Методика эксперимента заключалась в погружении ЭХА в оптическую кювету. На актуатор (рис. 1) подавали потенциал от -200 до $+1100$ мВ относительно хлорсеребряного электрода. Установка позволяла не только подавать фиксированный потенциал, но и производить его сканирование в указанном выше диапазоне. За изменением положения актуатора наблюдали при помощи микроскопа, подключенного к веб-камере.

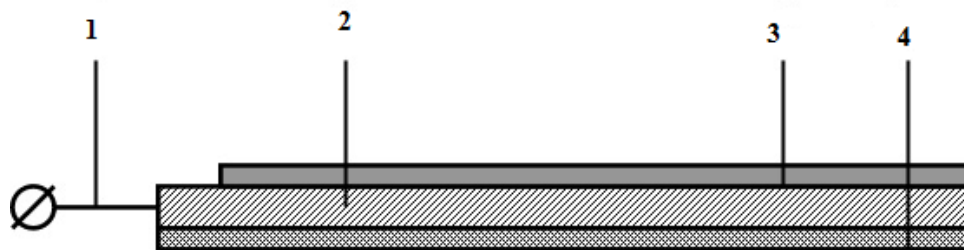


Рис. 1. Устройство актуатора: 1 – платиновая подложка; 2 – слой полианилина; 3 – сигнальный кабель; 4 – изоляционный лак

Обсуждение результатов

Эксперименты показали, что окисление и восстановление в присутствии допирующих анионов с различным радиусом происходит практически одинаково. На рис. 2 представлен график изменения геометрических размеров ЭХА в зависимости от потенциала подложки. Видно, что во всех случаях наблюдается практически одинаковый отклик ЭХА на величину потенциала. Эффективный радиус использованных в качестве допантов анионов существенно различается. Если бы основным механизмом изменения геометрических характеристик было внедрение допантов в структуру полимера, то можно было бы ожидать существенного различия 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 рис. 3 [1]. Как видно из рис. 3, 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 рис. 4. Как видно из рис. 4, 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 электрoхимического 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 актуатор выдержать некоторое время при потенциале -200 мВ, то он снова возвращается в исходное положение.

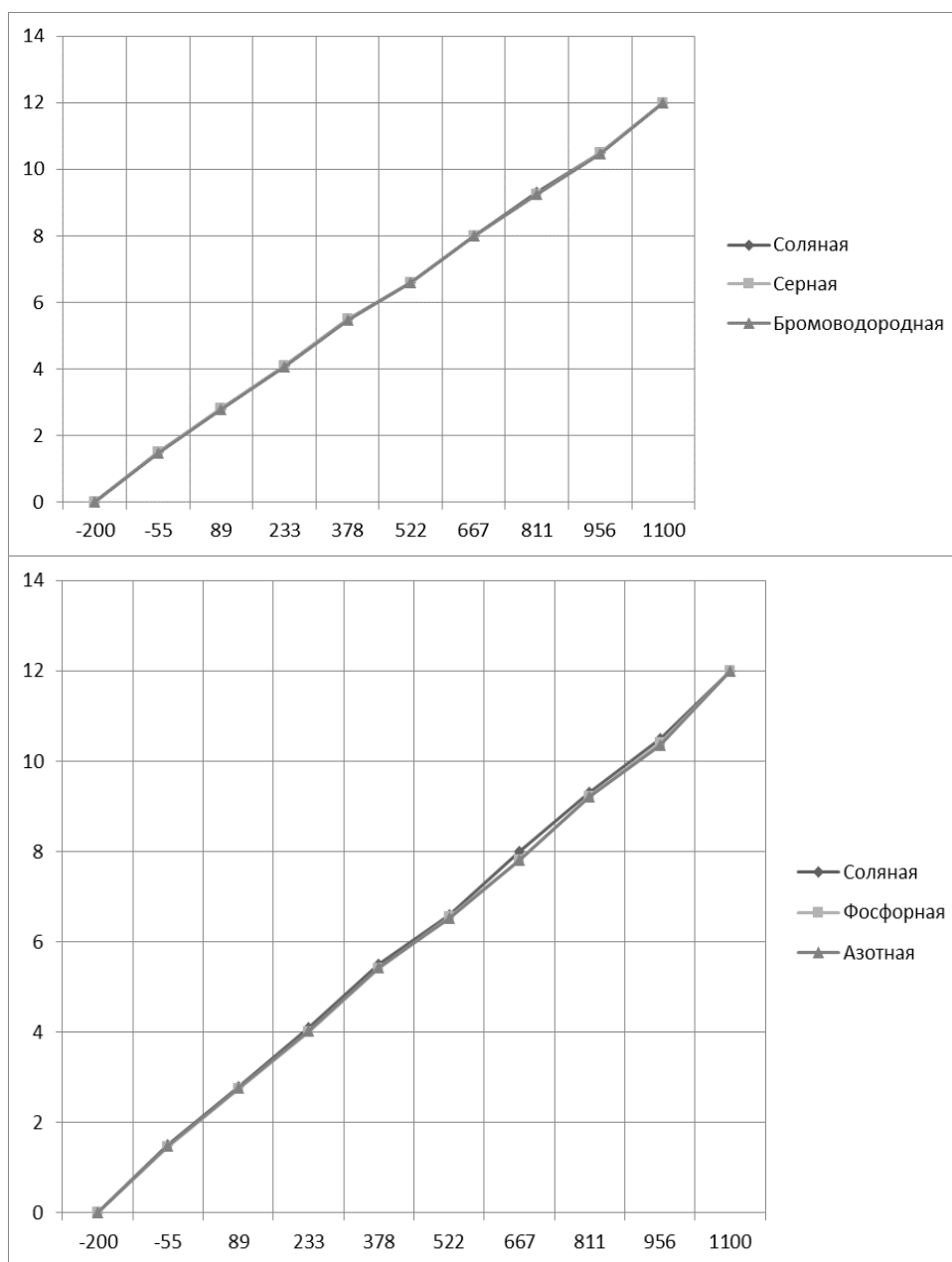


Рис. 2. Отклик актуатора в зависимости от потенциала подложки

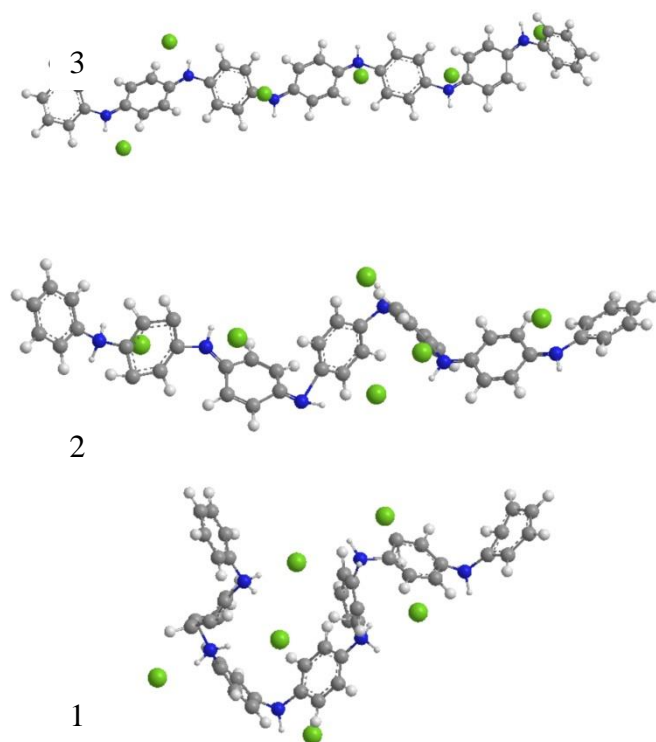


Рис. 3. Результаты расчета конформаций модельной молекулы полианилина в зависимости от степени окисленности. 1 – степень окисленности 1; 2 – степень окисленности 0.5; 3 – степень окисленности 0

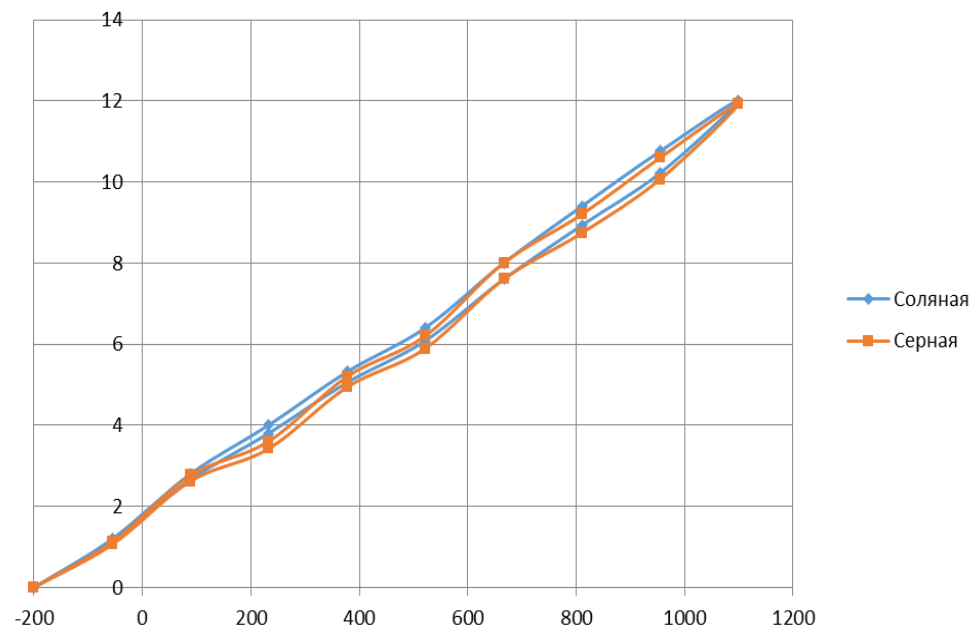


Рис. 4 Гистерезис

Список литературы

1. Рясенский С.С., Крылов А.А. // Вестник Тверского гос. ун-та. Серия: Химия. 2013. № 15. С. 9-13.
2. Рясенский С.С., Крылов А.А., Феофаова М.А., Баранова Н.В. // Высокомолек. соед. Сер. Б. 2015. Т. 57, № 4. С. 295–299.

ELECTROCHEMICAL RESPONSE OF A POLYANILINE ACTUATOR DOPED WITH VARIOUS INORGANIC ANIONS

A.A. Krylov, S.S. Ryasensky

Tver State University, Tver

The effect of doping anions of different radii on the electromechanical characteristics of polyaniline

Keywords: *polyaniline, actuator, doping*

Об авторах

КРЫЛОВ Анатолий Анатольевич - аспирант химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: tolya21@yandex.ru

РЯСЕНСКИЙ Сергей Станиславович – кандидат химических наук, доцент, декан химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: p000199@mail.ru

Поступила в редакцию 18 сентября 2017 г.