

УДК 543.424.2

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА СПЕКТРОЭЛЕКТРОХИМИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА ПОЛИАНИЛИНА В СРЕДЕ ПОЛИМЕРНЫХ КИСЛОТ¹

© 2019 г. А. А. Некрасов^а, *, О. Д. Якобсон^а, О. Л. Грибкова^а

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: secp@elchem.ac.ru

Поступила в редакцию 08.02.2019 г.

После доработки 04.05.2019 г.

Принята к публикации 20.05.2019 г.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) исследованы начальные стадии гальваностатической полимеризации анилина на платиновом электроде в водных растворах поли-2-акриламида-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты (ПАМПСК) и полистиролсульфонокислоты (ПССК). Возбуждение КР проводили лазером с длиной волны 532 нм. Показано, что наличие способных к люминесценции межмолекулярных ассоциатов в растворах поликислот (в случае ПССК) приводит к перегрузке фотоприемника КР-спектрометра при нормальном (угол 0°) падении луча лазера на электрод. Изменяя угол падения луча в диапазоне 0°–20°, можно исключить перегрузку фотоприемника КР-спектрометра без использования приемов, приводящих к снижению надежности регистрации исследуемых КР-полос (уменьшение времени интегрирования, интенсивности или энергии возбуждения). При сравнительном исследовании процесса электрополимеризации анилина в присутствии ПАМПСК, ПССК и HCl в КР-спектрах комплексов полианилин(ПАНИ)-поликислота обнаружены характеристические полосы полимерного остова поликислот в диапазоне частот КР 2000–3000 см⁻¹, отсутствующие в КР-спектре пленки ПАНИ-HCl. При сравнении динамики изменения вклада в интегральный спектр КР-полосы катион-радикалов (1330–1350 см⁻¹), характеризующих высокопроводящую эмеральдиновую форму ПАНИ, в ходе электросинтеза обнаружено, что скорость накопления этих фрагментов в пленке уменьшается в ряду ПАМПСК > HCl > ПССК.

Ключевые слова: проводящие полимеры, полианилин, полимерные кислоты, спектроскопия комбинационного рассеяния, электрохимическая полимеризация

DOI: 10.1134/S0424857019110124

ВВЕДЕНИЕ

Спектроэлектрохимия комбинационного рассеяния (КР) является современным и информативным методом исследования структурных превращений в электроактивных полимерах [1]. Среди них одним из наиболее известных является полианилин (ПАНИ), который сочетает в себе способность к химическому, электрохимическому и кислотному допированию/дедопированию, что широко используется для практических применений. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния КР можно оперативно контролировать *in situ* процессы электрохимического [2–6] и кислотного [4, 5] допирования ПАНИ, изучать особенности электрохимического синтеза [7–10] ПАНИ, в частно-

сти природы частиц, образующихся на начальных этапах полимеризации анилина [6], а также изменения в структуре ПАНИ при образовании комплексов с другими электроактивными соединениями [11].

В последнее время особый теоретический [12–16] и практический [17, 18] интерес представляет проведение электрохимического синтеза проводящих полимеров в присутствии полимерных электролитов. Это обусловлено тем, что включение полиэлектролита в состав пленки значительно улучшает ее механические характеристики, модифицирует электрохимические и оптические свойства и расширяет области практического применения.

Ранее [15] мы впервые использовали метод спектроскопии комбинационного рассеяния КР для исследования начальных стадий электросинтеза поли-3,4-этилендиокситиофена (ПЭДОТ) в присутствии поли-

¹ Статья посвящена 80-летию юбилею профессора В.В. Малова, внесшего большой вклад в развитие ряда современных направлений в электрохимии.

электролитов, что позволило установить особенности формирования начальных фрагментов цепей ПЭДОТ и влияние на этот процесс структуры полимерных электролитов. Однако нам не удалось зарегистрировать КР-спектры ПЭДОТ при синтезе в присутствии полистиролсульфокислоты (ПССК) из-за перегрузки фотоприемника КР-спектрометра. Анализ литературы по электролизу ПАНИ в среде полимерных кислот показал отсутствие публикаций по применению метода спектроскопии КР для изучения начальных стадий процесса формирования комплексов ПАНИ–полиоксидов. При этом для исследования структурных превращений комплекса ПАНИ–полимерная кислота, происходящих в процессе электрохимического окисления/восстановления его пленок, метод спектроскопии КР уже был использован нами ранее [19, 20] и сопровождался подробным анализом литературы для идентификации наблюдаемых полос. Исследования комплексов ПАНИ–полиоксидов других авторов ограничены применением метода спектроскопии комбинационного рассеяния для *ex situ* исследования химической структуры и состава комплексов ПАНИ только с полистиролсульфокислотой в качестве допанта и их композитов с графеном [21, 22].

Поэтому целью настоящей работы было исследование начальных стадий электрополимеризации анилина в среде полимерных кислот методом спектроскопии КР для выявления влияния строения полиоксидов на механизм формирования основных фрагментов структуры ПАНИ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Спектры КР регистрировали с помощью установки на основе оптоволоконного спектрофотометра Maya2000 Pro (Ocean Optics Inc., США), оборудованного соответствующей дифракционной решеткой, под управлением фирменной программы Spectra Suite, полупроводникового лазера DPSS-532 (Laserpath Technologies, США) с длиной волны 532 нм мощностью 50 мВт и оптоволоконного зонда RPB-532 (InPhotonics Inc., США), который обеспечивает сбор рассеиваемого в исследуемом образце излучения в направлении, обратном лучу лазера, возбуждающего КР (“back scattering”). Мощность лазерного излучения на выходе из зонда составляла около 14 мВт. Время записи одного спектра составляло 60 с (время интегрирования 4 с при усреднении по 15 спектрам). Вычитание базовой линии из спектров КР проводили с использованием ее аппроксимации полиномом 6-й степени в программе MS Excel, как это было подробно описано ранее [19]. Для регистрации спектров КР при изменяемом угле падения лазерного луча на электрод использовали специальную установку и спектроскопическую

ячейку (на основе стандартной 2 см спектрофотометрической кюветы), схема и описание которых были приведены в нашей предыдущей публикации [20]. В качестве рабочего электрода, на который осаждали пленки ПАНИ, использовали листы платиновой фольги 7 × 20 мм.

На рис. 1а (кривые 1–5) приведены КР-спектры Pt-электрода в растворе ПССК, содержащем анилин, при потенциале 0.3 В (для исключения начала самопроизвольного окисления анилина). Видно, что при нормальном падении лазерного луча на электрод (принимается за 0°) спектр значительно зашумлен, а интенсивность полосы в области 3440 см⁻¹ превышает верхний предел доверительного диапазона КР-спектрометра. Это связано с перегрузкой диодного приемника спектрофотометра. При этом, при визуальном наблюдении спектроскопической ячейки через фильтр (специальные очки), гасящий излучение в области 532 нм, наблюдается желто-оранжевое свечение на пути прохождения луча через тонкий (1 мм) слой раствора между стенкой кюветы и Pt-электродом. Подобное же желто-оранжевое свечение, природа которого будет обсуждена нами ниже, наблюдается по трассе лазерного луча в 2 см слое раствора ПССК.

Простое снижение интенсивности лазерного возбуждения или времени интегрирования может помочь снизить перегрузку фотоприемника, однако при последующем мониторинге роста пленки полимера это значительно снизит чувствительность, а значит и точность регистрации спектров КР. Другим способом избежать люминесценции раствора является увеличение длины волны возбуждающего излучения (например, до 750 или 1060 нм). Однако при низкоэнергетическом воздействии интенсивности КР-полос будут другими, а некоторые из них (в определенных диапазонах потенциалов) не будут проявляться вовсе [5]. Ранее нами было впервые на примере ПАНИ показано [20], что проведение КР-спектроскопических исследований при отличном от нормального угле падения лазерного луча на Pt-электрод не только не искажает заметно положения и интенсивностей характеристических КР-полос ПАНИ, но и позволяет снизить влияние сигналов подложки на интерпретацию результатов. Действительно (рис. 1а), при увеличении угла падения лазерного луча на электрод в диапазоне 0°–20° происходит снижение общей интенсивности КР-спектра, исчезает шум и перегрузка фотоприемника спектрометра, проявляются полосы в диапазоне 2000–4000 см⁻¹. Наиболее интенсивной из них является полоса в области 3440 см⁻¹, которую обычно относят к валентным колебаниям О–Н в воде [23]. Эта полоса сравнимой интенсивности также присутствует и в двух других полимеризационных средах на основе ПАМПСК и НСИ

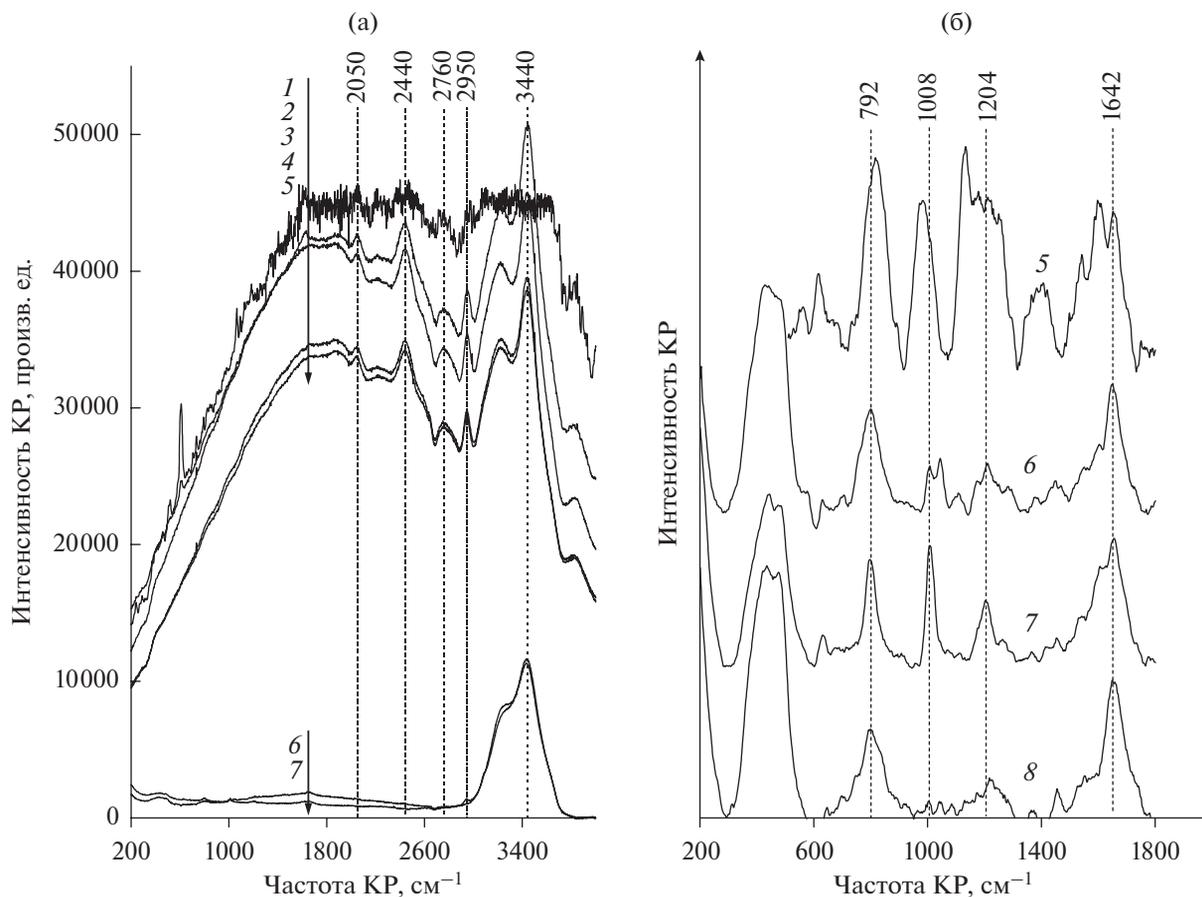


Рис. 1. Спектры КР платинового электрода при различных углах падения лазерного луча в области $200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ (а) и в области $200\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ (б) в водных растворах, содержащих 0.025 М анилина и 0.05 М ПССК (1 – 0° , 2 – 5° , 3 – 10° , 4 – 15° , 5 – 20°), 0.025 М анилина и 0.05 М ПАМПСК (6 – 20°), 0.1 М анилина и 1 М HCl (7 – 20°) и в деионированной воде (8 – 20°).

(рис. 1а, спектры 6, 7), однако, в них уровень фонового сигнала был значительно ниже, и вышеописанного желто-оранжевого свечения не наблюдалось. Для ПССК проявляются также характерные колебания в области $2000\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, которые, вероятно, относятся к ее полимерному остову.

Наблюдаемая угловая зависимость интенсивности фонового сигнала в случае ПССК, по нашему мнению, связана с тем, что в случае нормального падения лазерного луча на электрод происходит двукратная экспозиция слоя полимеризационного раствора перед Pt-электродом – падающим и отраженным лучами. По мере увеличения угла падения происходит снижение области наложения падающего и отраженного лучей в слое раствора, в результате чего снижается суммарная интенсивность лазерного возбуждения. Естественно, это явление будет тем более заметно, чем толще слой полимеризационного раствора перед Pt-электродом. Интересно заметить, что в случае раствора на основе ПАМПСК интенсив-

ность фонового сигнала значительно ниже (при сравнимой интенсивности полосы воды в области 3440 см^{-1}). В случае полимеризационной среды на основе HCl фоновый сигнал был еще немного ниже (рис. 1а, спектр 7). Согласно [24], в растворе ПССК за образование ассоциатов отвечают фенольные группы, которых нет в составе ПАМПСК. Был снят спектр возбуждения люминесценции, а также спектр излучения раствора ПССК в 1 см кювете при возбуждении светом с длиной волны 532 нм (спектры здесь не приводятся, поскольку природа явления требует отдельного исследования). Спектр возбуждения имеет ассиметричную форму с несколькими максимумами (наиболее интенсивные из них 349 , 366 , 399 нм), что предполагает наличие в растворе ПССК широкого набора межмолекулярных ассоциатов. Длина волны использованного нами лазера 532 нм попадает в область спада спектра возбуждения и вызывает свечение в области $550\text{--}650\text{ нм}$ с максимумом около 575 нм , что и соответствует оранжевому свечению.

Таким образом, для получения сопоставимых результатов дальнейшие эксперименты по регистрации спектров КР проводили при угле падения лазерного луча на электрод, равном 20° .

При рассмотрении увеличенной области КР-спектров $200\text{--}2000\text{ см}^{-1}$, представленной на рис. 1б, за вычетом фонового сигнала (см. методику эксперимента), и в которой будут происходить наиболее характерные изменения в результате роста пленки ПАНИ, следует выделить полосу в области 1640 см^{-1} . Данная полоса также принадлежит воде и отвечает деформационным колебаниям Н–О–Н [23, 25]. Следует подчеркнуть, что ее интенсивность примерно одинакова для Pt-электрода в деионированной воде (рис. 1б, спектр 8), что говорит об адекватности методики вычитания фонового сигнала. Интересным наблюдением является более высокая интенсивность полосы в области около 1008 см^{-1} (отсутствует в деионированной воде) в растворе на основе HCl по сравнению с раствором на основе ПАМПСК (в последнем случае с ней также соседствует полоса в области около 1050 см^{-1} , принадлежащая сульфокислотным группам [25]). Согласно [7, 26], полоса 1008 см^{-1} отвечает адсорбированному анилину. Наиболее вероятно, что в растворе на основе HCl адсорбция анилина на электроде происходит более интенсивно, чем в случае ПАМПСК, в присутствии которой анилин ассоциируется с сульфокислотными группами и локально концентрируется вблизи макромолекулы поликислоты [27]. Полосу в этой области для раствора на основе ПССК (рис. 1б, спектр 5) рассматривать с этой точки зрения мы не будем, поскольку данный спектр получен путем вычитания фонового сигнала очень высокой интенсивности с применением высокой степени сглаживания, что непременно приводит к накоплению ошибки измерения. Природу полос в областях около 800 и 1200 см^{-1} , которые также присутствуют и в деионированной воде (рис. 1б, спектр 8), пока установить не удалось, однако они, по всей видимости, принадлежат оптическим явлениям на границах воздух/кварц/раствор. Эти полосы наблюдаются и в отсутствие Pt-электрода в спектрах 2 см кюветы с воздухом и с деионированной водой (с меньшими интенсивностями) при угле падения лазерного луча 0° . При угле 20° в спектре остается только полоса в области около 800 см^{-1} . Такие зависимости от показателей преломления сред, окружающих кварцевую стенку кюветы, и от угла падения лазерного луча свидетельствуют в пользу оптической (преломление, отражение, интерференция), а не химической (КР) природы этих полос.

Перед началом гальваностатического электрохимического синтеза ПАНИ фоновый КР-сигнал

от Pt-электрода при потенциале разомкнутой цепи (нулевой ток) и раствора перед ним автоматически вычитали, записывая его в память программы управления спектрофотометром.

Для поляризации рабочего электрода в ходе КР-спектроэлектрохимических экспериментов использовали комбинацию потенциостата/гальваностата HA-501G (Hokuto Denko, Япония) и цифрового запоминающего осциллографа Nicolet 2090 (США), управляемых специальной компьютерной программой. В качестве противоэлектрода использовали платиновую проволоку, а электрода сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод (н. х. с. э.). Все значения потенциалов в работе приведены относительно этого электрода.

Электрохимический синтез ПАНИ проводили в гальваностатическом режиме в 0.05 М водных (в расчете на мономерное звено) растворах поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты (ПАМПСК, MW 2000000, 15% водный раствор, Aldrich) и ПССК (MW 1000000, 25% водный раствор, Aldrich). Свежеперегнаный анилин вводили в растворы поликислот в концентрации 0.025 М при соотношении 1 моль анилина на 2 г.-экв. сульфогрупп. Растворы готовили на деионированной воде 18 МОм. Для сравнения электрополимеризацию также проводили в традиционных условиях: 0.1 М анилина в 1 М водном растворе соляной кислоты. При проведении синтеза ПАНИ в среде HCl в сравнимом с поликислотами диапазоне концентраций теряется S-образный вид переходных токовых кривых, характерный для автокаталитического процесса, а образующаяся в таких условиях пленка ПАНИ обладает слабой и искаженной (форма ЦВ-кривой) электрохимической активностью [12]. Синтез в присутствии HCl (а не H_2SO_4) был выбран для сравнения с целью проследить за вышеупомянутой полосой адсорбированного мономерного анилина (1008 см^{-1}), которая частично перекрывается с полосой сульфокислотных групп (около 1050 см^{-1}).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена эволюция потенциала при гальваностатическом синтезе ПАНИ в водных растворах ПАМПСК, ПССК и HCl. Синтез в HCl проводили при вдвое большей плотности тока, поскольку при плотности $1 \times 10^{-5}\text{ А/см}^2$ синтез в низкомолекулярной кислоте практически не идет (за 1 ч на электроде в КР-спектре не было замечено образования характеристических полос ПАНИ). Это связано с тем, что электрополимеризация анилина со скоростью, сравнимой с синтезом в присутствии поликислот, в присутствии HCl происходит при более высоких анодных потенциалах [28].

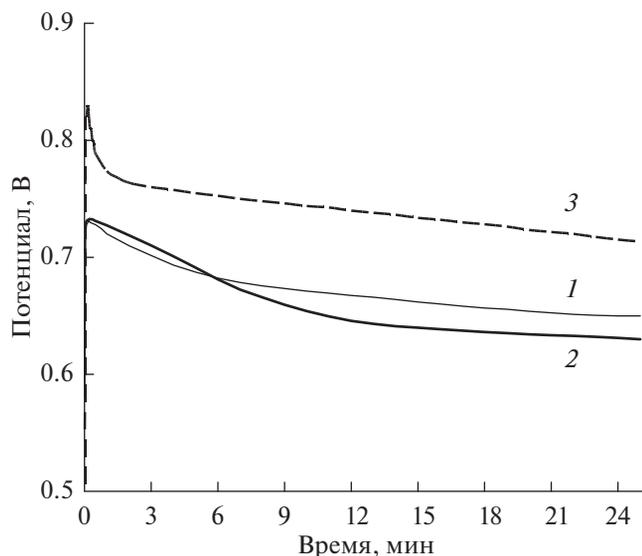


Рис. 2. Динамика изменения потенциала в ходе гальваностатического синтеза ПАНИ в присутствии: 1 – ПАМПСК (ток 1×10^{-5} А/см²); 2 – ПССК (ток 1×10^{-5} А/см²); 3 – HCl (ток 2×10^{-5} А/см²).

На рис. 3 представлены спектры КР в диапазоне 1600–4000 см⁻¹ пленок ПАНИ после 20 мин синтеза в растворах ПАМПСК, ПССК и HCl. На всех спектрах наблюдается “провал” в области

3200–3600 см⁻¹, связанный с вычитанием полосы КР воды (рис. 1а). Для поликислот максимум этого “провала” смещен в область более низких частот, что может быть связано как с присутствием в этой области дополнительных полос поликислоты, так и с изменением состояния воды (асимметрию пика около 3440 см⁻¹ иногда связывают [23] с наличием системы водородных связей в чистой воде) в присутствии поликислот.

По нашему мнению, появление “провала” может происходить по двум причинам. Во-первых, в процессе роста пленки ПАНИ, которая довольно интенсивно поглощает в области 532 нм при потенциалах синтеза, происходит постепенное снижение интенсивности отражения лазерного луча от Pt-электрода. Соответственно, снижается степень частичного суммирования интенсивностей падающего и отраженного лучей и снижается суммарная экспозиция полимеризационного раствора перед электродом. Во-вторых, молекулы воды в приэлектродном слое, который близок к фокусной плоскости КР-зонда, могут замещаться на макромолекулы поликислоты. Однако обе гипотезы нуждаются в экспериментальной проверке.

При сравнении спектров пленок, синтезированных в присутствии поликислот, со спектрами ПАНИ, синтезированного в неорганической кислоте, легко видеть присутствие КР-полос в обла-

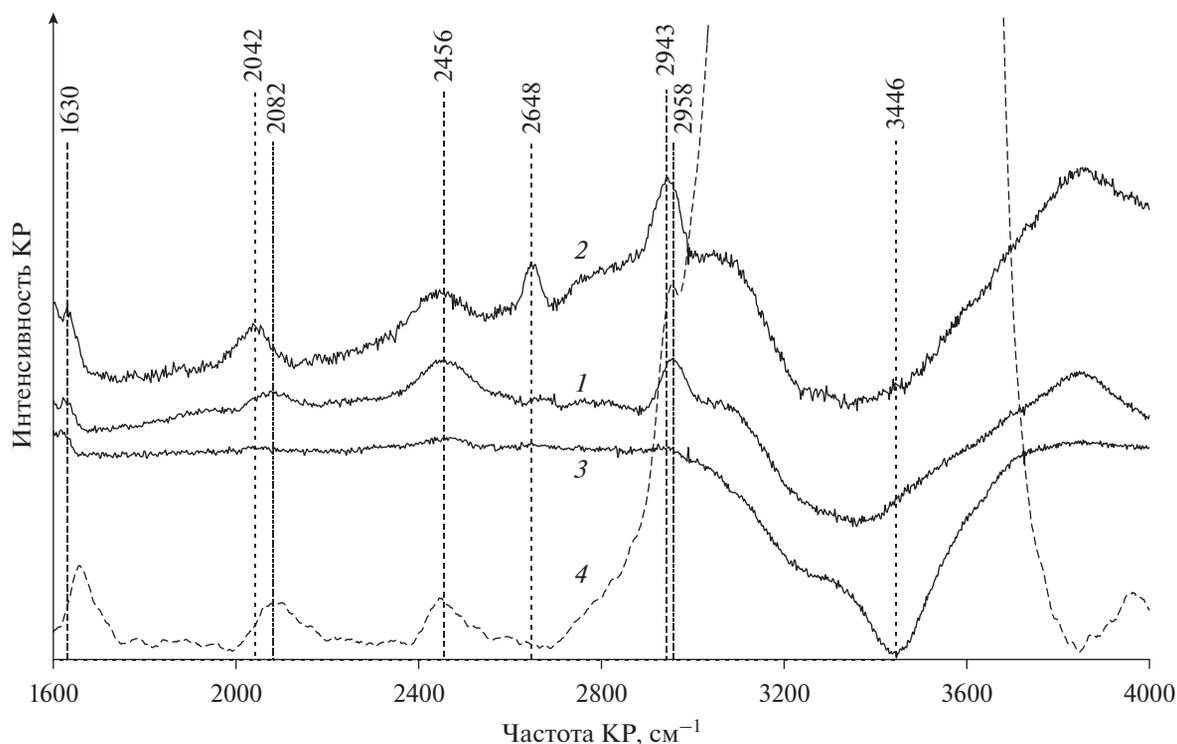


Рис. 3. Спектры КР в диапазоне 1600–4000 см⁻¹ пленок ПАНИ, снятые *in situ* в полимеризационном растворе в момент времени 20 мин электросинтеза в присутствии ПАМПСК (1), ПССК (2) и HCl (3). Спектр 0.05 М раствора ПАМПСК в 2 см кювете (4).

Таблица 1. Положение (см^{-1}) и отнесение (см. [19] и ссылки в этой работе) характеристических КР-полос ПАНИ, полученного в присутствии поликислот и неорганической кислоты. Величина сдвига по сравнению со спектром ПАНИ–НСI приведена в скобках

Колебания	Частота КР, см^{-1}		
	ПАНИ–ПАМПСК	ПАНИ–ПССК	ПАНИ–НСI
Копланарные изгибы связей С–Н в ароматическом кольце	1169 (+3)	1172 (+6)	1166
Валентные колебания С–N в аминных фрагментах	1262 1230	– 1224	1262
Валентные колебания С–N•+ в катион-радикальных фрагментах	1336 (+9)	1342 (+15)	1327
Валентные колебания С=N в хинониминных фрагментах	1489 (+7)	1495 (+13)	1482
Валентные колебания С=C в хинониминных фрагментах	1584 (+4)	1584 (+4)	1580
Валентные колебания С–С в аминных фрагментах	1630 (+12)	1630 (+12)	1618

сти 2000–3000 см^{-1} , совпадающих с полосами ПССК (рис. 1а, спектр 5) и ПАМПСК (рис. 3, кривая 4) и относящихся к полимерному остову поликислот [29, 30]. Таким образом, факт вхождения полимерных кислот в пленку комплекса с ПАНИ является доказанным.

На рис. 4а, 4в, 4д представлена эволюция спектров КР на начальной стадии гальваностатической полимеризации анилина в присутствии ПАМПСК, ПССК и НСI. При сравнении характера эволюции спектров при синтезе в присутствии поликислот и НСI обращает на себя внимание значительно большая интенсивность сигнала в области 1300–1650 см^{-1} , наблюдаемая для поликислот. В случае ПССК такое различие вполне оправдано наличием в ее составе фенильных колец. В случае же ПАМПСК единственными фрагментами ее макромолекулами, которые могут давать КР-сигнал в этой области, являются амидные азоты. Вместе с тем, мы провели контрольный эксперимент по регистрации КР-спектра пленки ПАМПСК, политой на Pt-электрод, высушенной и зашитой для предотвращения растворения катионами Са (в этом случае Са взаимодействует с двумя сульфогруппами, образуя внутримолекулярные и межмолекулярные “мостики”). Спектр такой пленки практически не отличается от спектра раствора ПАМПСК с анилином, представленного выше на рис. 1б, спектр б.

По нашему мнению, различия в интенсивностях сигнала КР в пленках свободной поликислоты и поликислоты в комплексе с ПАНИ могут быть связаны с тем, что при образовании пленки комплекса происходит значительное изменение ее диэлектрической проницаемости за счет вхождения в ее состав ПАНИ, обладающего электрон-

ной проводимостью. При этом, соответственно, происходит изменение показателя преломления, а значит и скорости света в среде, что влияет на наблюдаемые значения частот и амплитуд комбинационного рассеяния [31]. Подобная зависимость вида спектров КР от диэлектрической проницаемости наблюдалась, например, для полупроводников, поверхностно легированных методом ионной имплантации [32], в которых в результате легирования изменялась концентрация носителей заряда. Таким образом, в условиях изменившейся диэлектрической проницаемости в результате образования комплекса поликислоты с проводящим полимером взаимодействие лазерного излучения с элементами химической структуры поликислоты может вызывать колебания, которые были слишком слабы в спектре пленки чистой поликислоты.

Кроме того, при образовании комплекса ПАНИ–поликислота происходит образование дополнительных связей ионного и донорно-акцепторного характера, а также изменение свободных объемов каждого из полимеров. Все эти явления могут приводить к изменению частот и интенсивностей колебаний, проявляющихся в КР-спектре комплекса, по сравнению с КР-спектрами индивидуальных полимеров. В табл. 1 представлено сравнение положений характеристических КР-полос ПАНИ, полученного в присутствии поликислот и неорганической кислоты.

Из таблицы видно, что все характеристические частоты в пленках комплексов ПАНИ–поликислота сдвинуты гипсохромно, причем наибольшие сдвиги наблюдаются в комплексе ПАНИ–ПССК. Возможно, это связано с большей гибкостью ПАМПСК, в присутствии которой конфор-

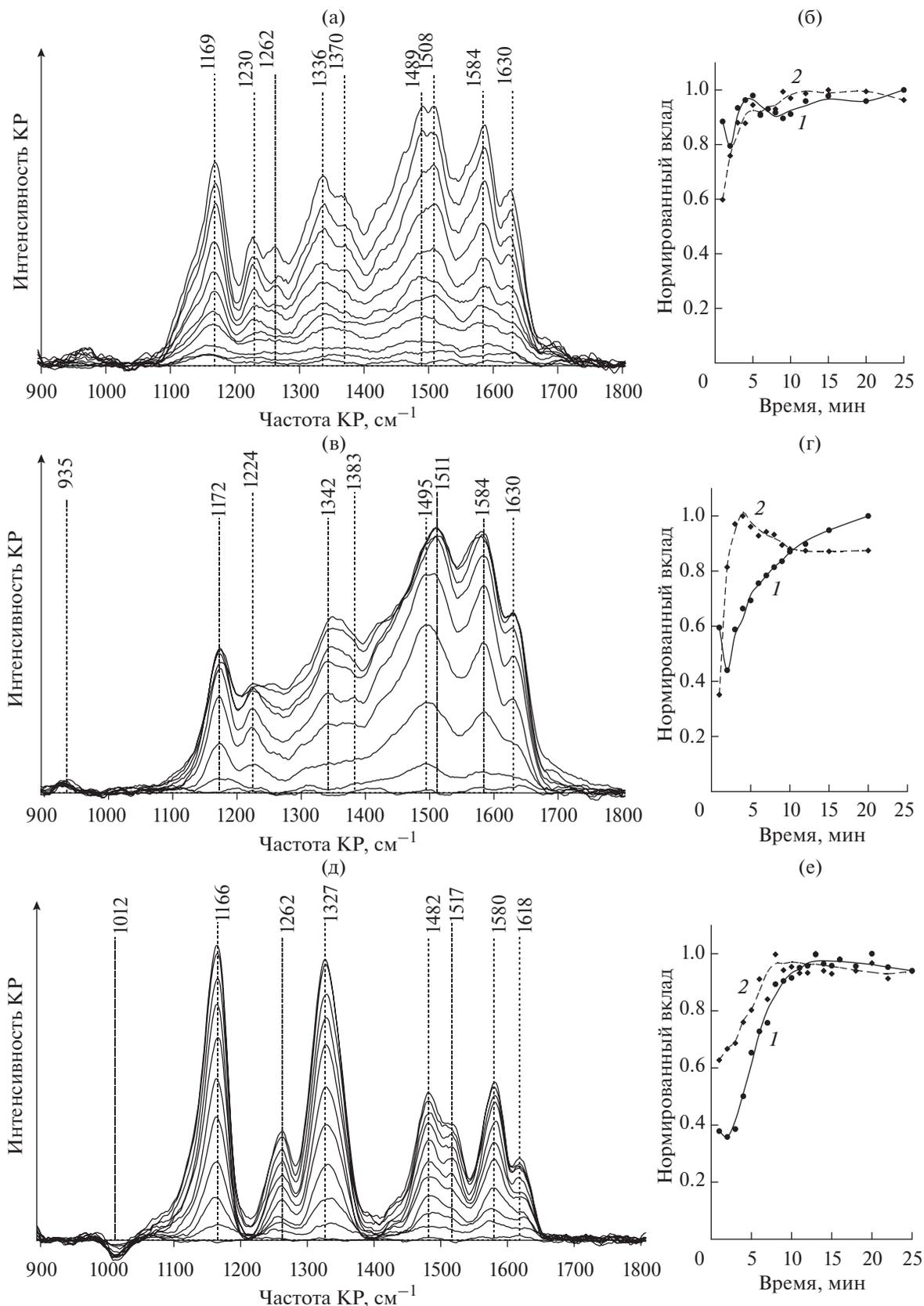


Рис. 4. Эволюция спектров КР (а), (в), (д) и динамика изменения вклада КР-полос (б), (г), (е) катион-радикальных (1) и хинониминных (2) фрагментов ПАНИ в ходе гальваностатической полимеризации анилина в присутствии ПАМПСК (а), (б), ПССК (в), (г) и НСІ (д), (е).

мазия молекулы ПАНИ претерпевает меньшие искажения. Если исключить из рассмотрения валентные колебания С—С в аминных фрагментах, являющихся “скелетом” ПАНИ, то интересно отметить, что максимальный сдвиг испытывают частоты катион-радикальных фрагментов, существование которых определяется наличием неспаренных электронов в системе. Это наблюдение коррелирует с вышеприведенным рассуждением о зависимости формы спектров КР от диэлектрической проницаемости среды.

Нами также был проведен анализ соотношения интенсивностей полос, отвечающих азоту в катион-радикальной (1325–1345 см⁻¹) и хинониминной (1480–1495 см⁻¹) формах. Последняя доминирует на начальных стадиях электросинтеза и характеризует короткие перекисленные олигомеры ПАНИ. Изменение этого соотношения в пользу катион-радикальных фрагментов свидетельствует о начале образования системы сопряжения в полимере. На рис. 4б, 4г, 4е представлена динамика изменения нормированного вклада КР-полос, отвечающих азоту в катион-радикальных и хинониминных фрагментах ПАНИ в течение гальваностатической полимеризации. Нормирование производили путем вычисления отношения интенсивности полосы к интегральной интенсивности спектра, после чего значения, полученные в различные моменты синтеза, нормировали на максимальный вклад. Для традиционного электросинтеза в HCl (рис. 4е) вклад полосы катион-радикалов с запаздыванием, но достаточно быстро выходит на значения, сравнимые со вкладом хинониминной формы. Вместе с тем при синтезе в присутствии ПАМПСК катион-радикалы начинают накапливаться в пленке практически одновременно с хинониминами, что объясняется вхождением в пленку поликислоты, которая увеличивает локальную концентрацию протонов, необходимую для оптимальных условий электросинтеза ПАНИ. Напротив, в присутствии ПССК накопление катион-радикалов в пленке на начальном этапе происходит постепенно. Наиболее вероятной причиной этого являются стерические затруднения при взаимной ориентации отрицательно заряженных сульфогрупп поликислоты и положительно заряженных катион-радикальных фрагментов ПАНИ. Препятствием к изгибу основной цепи ПССК для образования оптимальной конформации ее комплекса с ПАНИ могут являться фенилсодержащие боковые фрагменты на достаточно короткой подвеске [25].

Такое медленное нарастание концентрации катион-радикальных фрагментов, напрямую связанных с проводимостью пленки, является наиболее вероятной причиной неавтокаталитическо-

го характера потенциостатической электрополимеризации анилина в присутствии ПССК [27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом *in situ* спектроскопии комбинационного рассеяния нами впервые была исследована электрохимическая полимеризация анилина в присутствии полимерных сульфокислот. Обнаруженные в области 2000–3000 см⁻¹ вибрационные моды полимерного остова поликислот подтверждают факт их вхождения в состав комплекса с ПАНИ. Используя зависимость интенсивности люминесценции межмолекулярных агрегатов в растворе ПССК от угла падения лазерного луча на электрод, нам удалось преодолеть перегрузку фотоприемника спектрофотометра и значительно увеличить точность регистрации спектров комбинационного рассеяния в этих условиях. При сравнении динамики изменения вклада в интегральный спектр КР-полосы катион-радикалов в диапазоне 1330–1350 см⁻¹, характеризующих высокопроводящую эмеральдиновую форму ПАНИ, в ходе электросинтеза обнаружено, что скорость накопления этих фрагментов в пленке уменьшается в ряду ПАМПСК > HCl > ПССК. Это является наиболее вероятной причиной ускорения потенциостатической электрополимеризации анилина в присутствии ПАМПСК и ее замедления в присутствии ПССК по сравнению с традиционным синтезом в HCl.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность ст. н. с. Позину С.И. за измерение спектров люминесценции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-53-18009 Болг_а) и Минобрнауки РФ (разработка методики и установки регистрации спектров КР при изменяемом угле падения лазерного луча на электрод).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inzelt, G., *Conducting Polymers: A New Era of Electrochemistry*. Second Edition. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. 85–86 p.
2. Lapkowski, M., Berrada, K., Quillard, S., Louarn, G., Lefrant, S., and Pron, A., *Electrochemical Oxidation*

- of Polyaniline in Nonaqueous Electrolytes: "In Situ" Raman Spectroscopic Studies, *Macromolecules*, 1995, vol., 28, no. 4, p. 1233.
- Shah, A.-H.A. and Holze, R., Spectroelectrochemistry of two-layered composites of polyaniline and poly(o-aminophenol), *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, no. 14, p. 4642.
 - Mažeikienė, R., Niaura, G., and Malinauskas, A., Raman spectroelectrochemical study of polyaniline at UV, blue, and green laser line excitation in solutions of different pH, *Synth. Met.*, 2018, vol. 243, p. 97.
 - Mažeikienė, R., Niaura, G., and Malinauskas, A., Red and NIR laser line excited Raman spectroscopy of polyaniline in electrochemical system, *Synth. Met.*, 2019, vol. 248, p. 35.
 - Morávková, Z. and Dmitrieva, E., Structural changes in polyaniline near the middle oxidation peak studied by in situ Raman spectroelectrochemistry, *J. Raman Spectrosc.*, 2017, vol. 48, p. 1229.
 - Holze, R., Raman spectroscopic investigation of aniline: adsorption and polymerisation, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1987, vol. 224, no. 1–2, p. 253.
 - Efremova, A., Regis, A., and Arsov, L., Electrochemical formation and deposition of polyaniline on electrode surface; In situ raman spectroscopical study, *Electrochim. Acta*, 1994, vol. 39, no. 6, p. 839.
 - Saçak, M., Akbulut, U., and Batchelder, D.N., Monitoring of electroinitiated polymerization of aniline by Raman microprobe spectroscopy, *Polymer*, 1998, vol. 40, no. 1, p. 21.
 - Mažeikienė, R., Niaura, G., and Malinauskas, A., In situ time-resolved Raman spectroelectrochemical study of aniline polymerization at platinum and gold electrodes, *Chemija*, 2018, vol. 29, no. 2, p. 81.
 - Mažeikienė, R., Niaura, G., and Malinauskas, A., Raman spectroelectrochemical study of electrode processes at hybrid polyaniline – copper hexacyanoferrate modified electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 2018, vol. 808, p. 228.
 - Грибкова, О.Л., Некрасов, А.А., Исакова, А.А., Иванов, В.Ф., Ванников, А.В. Особенности электрохимического синтеза полианилина в присутствии поли-(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфокислоты) и спектроэлектрохимические характеристики получаемых пленок. *Электрохимия*. 2006. Т. 42. № 10. С. 1208. [Gribkova, O.L., Nekrasov, A.A., Isakova, A.A., Ivanov, V.F., and Vannikov, A.V., Specific features characterizing electrochemical synthesis of polyaniline conducted in the presence of poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) and the spectroelectrochemical characteristics of the obtained films, *Russ. J. Electrochem.*, 2006, vol. 42, no. 10, p. 1085.]
 - Lyutov, V., Georgiev, G., and Tsakova, V., Comparative study on the electrochemical synthesis of polyaniline in the presence of mono- and poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid), *Thin Solid Films*, 2009, vol. 517, no. 24, p. 6681.
 - Nakova, A., Ilieva, M., Boiadjieva-Scherzer, T., and Tsakova, V., High-density Pd nanoparticles distribution on PEDOT obtained through electroless metal deposition on pre-reduced polymer layers, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 253, p. 128.
 - Gribkova, O.L., Iakobson, O.D., Nekrasov, A.A., Cabanova, V.A., Tverskoy, V.A., Tameev, A.R., and Vannikov, A.V., Ultraviolet-Visible-Near Infrared and Raman spectroelectrochemistry of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) complexes with sulfonated polyelectrolytes. The role of inter- and intra-molecular interactions in polyelectrolyte, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 222, p. 409.
 - Якобсон, О.Д., Грибкова, О.Л., Некрасов, А.А., Ванников, А.В. Влияние противоиона полимерного сульфоната на синтез и свойства поли-3,4-этилендиокситиофена. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. № 12. С. 1333. [Iakobson, O.D., Gribkova, O.L., Nekrasov, A.A., and Vannikov, A.V., The effect of counterion in polymer sulfonates on the synthesis and properties of poly-3,4-ethylenedioxythiophene, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, no. 12, p. 1191.]
 - Nekrasov, A.A., Gribkova, O.L., Ivanov, V.F., and Vannikov, A.V., Electroactive films of interpolymer complexes of polyaniline with polyamidodisulfonic acids: advantageous features in some possible applications, *J. Solid State Electrochem.*, 2010, vol. 14, no. 11, p. 1975.
 - Кондратьев, В.В., Малев, В.В., Елисеева, С.Н. Композитные электродные материалы на основе проводящих полимеров с включениями наноструктур металлов. *Успехи химии*. 2016. Т. 85. № 1. С. 14. [Kondratiev, V.V., Malev, V.V., and Eliseeva, S.N., Composite electrode materials based on conducting polymers loaded with metal nanostructures, *Russ. Chem. Rev.*, 2016, vol. 85, no. 1, p. 14.]
 - Nekrasov, A.A., Gribkova, O.L., Iakobson, O.D., Ardabievskii, I.N., Ivanov, V.F., and Vannikov, A.V., Raman spectroelectrochemical study of electrodeposited polyaniline doped with polymeric sulfonic acids of different structures, *Chem. Pap.*, 2017, vol. 71, no. 2, p. 449.
 - Некрасов, А.А., Якобсон, О.Д., Грибкова, О.Л., Иванов, В.Ф., Цакова, В. Угловая зависимость спектров комбинационного рассеяния для пленок электроактивных полимеров на платиновом электроде. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. № 3. С. 308. [Nekrasov, A.A., Iakobson, O.D., Gribkova, O.L., Ivanov, V.F., and Tsakova, V., Angular dependence of the Raman spectra for electroactive polymer films on a platinum electrode. *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, no. 3, p. 175].
 - Luo, J., Jiang, S., Liu, R., Zhang, Y., and Liu, X., Synthesis of water dispersible polyaniline/poly(styrenesulfonic acid) modified graphene composite and its electrochemical properties, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 96, p. 103.
 - Meriga, V., Valligatla, S., Sundaresan, S., Cahill, C., Dhanak, V.R., Chakraborty, A.K., Optical, electrical, and electrochemical properties of graphene based water soluble polyaniline composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2015, vol. 132, no. 45, p. 42766.
 - Wang, Z., Pakoulev, A., Pang, Y., and Dlott, D.D., Vibrational Substructure in the OH Stretching Transition of Water and HOD, *J. Phys. Chem. A*, 2004, vol. 108, no. 42, p. 9054.

24. Tan, J.S., and Marcus, P.R., Ion binding in sulfonate-containing polyelectrolytes, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1976, vol. 14, no. 2, p. 239.
25. Laurinavichute, V.K., Vassiliev, Yu.S., Khokhlov, A.A., Plyasova, L., Molina, I.Y., and Tsirlina, G.A., Electrodeposited oxotungstate films: Towards the molecular nature of recharging processes, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, no. 10, p. 3530.
26. Qi, Y., Hu, Y., Xie, M., Xing, D., and Gu, H., Adsorption of aniline on silver mirror studied by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy and density functional theory calculations, *J. Raman Spectrosc.*, 2011, vol. 42, no. 6, p. 1287.
27. Gribkova, O.L., Nekrasov, A.A., Ivanov, V.F., Zolotarevsky, V.I., and Vannikov, A.V., Templating effect of polymeric sulfonic acids on electropolymerization of aniline, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 122, p. 150.
28. Некрасов, А.А., Грибкова, О.Л., Золотаревский, В.И., Исакова, А.А., Иванов, В.Ф., Ванников, А.В. Влияние полимерных сульфокислот с различной жесткостью цепи на процесс зародышеобразования их интерполимерных комплексов с полианилином при электрополимеризации на высоко-ориентированном графите. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. № 12. С. 1235. [Nekrasov, A.A., Gribkova, O.L., Zolotarevskii, V.I., Isakova, A.A., Ivanov, V.F., and Vannikov, A.V., Effect of polymer sulfoacids with varying chain rigidity on the nucleation of their interpolymer complexes with polyaniline during electropolymerization on highly orientated pyrolytic graphite, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, no. 12, p. 1105.]
29. Cui, W.-W., Tang, D.-Y., Lu, Y.-S., Zhang, N., Liu, L.-Z., and Mu, J.-L., Shape stability enhancement of PVDF electrospun polymer electrolyte membranes blended with poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid lithium), *Iran. Polym. J.*, 2017, vol. 26, no. 3, p. 179.
30. Estrela-Lopis, I., Iturri Ramos, J.J., Donath, E., and Moya, S.E., Spectroscopic Studies on the Competitive Interaction between Polystyrene Sodium Sulfonate with Polycations and the N-Tetradecyl Trimethyl Ammonium Bromide Surfactant, *J. Phys. Chem. B*, 2010, vol. 114, no. 1, p. 84.
31. Larkin, P., *Infrared and Raman Spectroscopy*, Elsevier, 2011, 239 p.
32. Авакянц, Л.П., Горелик, В.С., Темпер, Э.М., Шербина, С.М. Комбинационное рассеяние света в приповерхностном слое *n*-GaAs при имплантации ионов бора. *Физика твердого тела*. 1999. Т. 41. № 8. С. 1495. [Avakyants, L.P., Gorelik, V.S., Temper, É.M., and Shcherbina, S.M., Raman scattering in a near-surface *n*-GaAs layer implanted with boron ions, *Physics of the Solid State*, 1999, vol. 41, no. 8, p. 1369.]