

УДК 541.64;539.2;546.26

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИАНИЛИНА ПОД ВЛИЯНИЕМ СМЕНЫ ДОПИРУЮЩИХ АНИОНОВ

© 2019 г. В. В. Абляева<sup>а</sup>, \*, О. Н. Ефимов<sup>а</sup>, \*\*

<sup>а</sup>Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН  
просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*e-mail: avva@icp.ac.ru

\*\*e-mail: efimor@mail.ru

Поступила в редакцию 19.10.2018 г.

После доработки 28.01.2019 г.

Принята к публикации 30.03.2019 г.

Проведено электрохимическое циклирование образцов полианилина (ПАни), полученного из анилин-сульфата (АС) в LiCl, LiClO<sub>4</sub> и LiTЦХМ, сопровождающееся сменой электролита. Показано, что при смене электролита и аниона-допанта ПАни сохраняет электрохимическую активность во всех исследованных случаях. Электрохимическая активность для таких допантов как, Cl<sup>-</sup> и ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, при смене электролита падает в первых циклах, но в последующих циклах это снижение уменьшается. При возвращении испытуемого электрода в “родной” электролит электрохимическая активность и электрохимическая емкость возрастают, восстанавливаясь до первоначальных значений. В случае допирования ПАни анионом тетрацианохинодиметана (ТЦХМ) каждая последующая серия циклирований показывает увеличение электрохимической активности, что выражается в увеличении площади ЦВА и также увеличении от серии к серии электрохимической емкости.

*Ключевые слова:* электрохимическое допирование, электроактивный анион, электрохимическая емкость, нанокристаллическая структура

DOI: 10.1134/S0424857019100025

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Для практических применений ПАни требуется изменение его проводимости, растворимости, морфологии и др. Одним из удобных методов влияния на свойства ПАни является возможность замещения ионов-допантов на ионы из электролита при потенциодинамическом циклировании (редопировании).

Исследования показали, что введенные в состав полианилиновой матрицы объемные полианионы на основе поликислот стерически удерживаются в матрице полимера, что приводит к изменению механизма электрохимического допирования — дедопирования с участием транспорта анионов на более быстрый транспорт протонов [1]. При использовании полистиролсульфоновой и полиакриловой кислот [2] между частично допированными цепями полианилина (поликатиона) и отрицательно заряженными цепями полианиона возникает гребнеобразная, двунитиевая структура. Такие матричные структуры растворимы в воде и метаноле и сохраняют электрохимическую активность до pH 7–8 в отличие от простых солевых форм ПАни

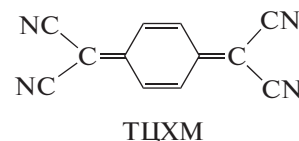
[3, 4]. Это позволяет использовать их при изготовлении биосенсоров для биологических систем.

Второй путь уменьшить миграцию анионов из полимера может заключаться в использовании электрохимически активных анионов (ЭАА), образующих химические или координационные связи с матрицей ПАни и одновременно обладающих собственной электроактивностью. Это приводит к расширению области потенциалов, в которых электродный материал сохраняет электроактивность (“электрохимическое окно потенциалов”). Например, было показано, что использование в качестве ЭАА представителей класса хинонов позволило значительно расширить спектральный диапазон электрохромных устройств на основе ПАни [5]. Для создания нового класса высокоэффективных сенсоров использовались гетерополианионы, содержащие различные металлы [6, 7], фталотианиды меди [8], феррицианиды [9], представители о- и п-хинонов и гетероциклических соединений (например, индиготетрасульфонат) [10].

Существенно, что в присутствии ЭАА электро-синтез (ЭС) ПАни проходит при более низких потенциалах и с незначительным индукционным периодом, чем в отсутствие ЭАА [11, 12]. С этой точки зрения, наиболее эффективным и поэтому более изученным оказался гексахлоририд-анион (ГХИ)  $\text{IrCl}_6^{2-}$  [13], который инициирует полимеризацию алифатических и ароматических аминов и диаминов независимо от природы материала электрода и способа ЭС. Считается [14], что сильные окислительные свойства ГХИ обеспечивают легкое окисление ряда алифатических и ароматических аминов и диаминов. Известно [15, 16], что при электрохимическом и химическом синтезах ПАни лимитирующей стадией является окисление Ан до катион-радикала, после чего реакция становится автокаталитической.

Способность акцепторных молекул (например, тетрацианохинодиметана (ТЦХМ), хлоранила и т.д.) образовывать стабильные комплексы с ароматическими аминами известна давно [17]. Например, ТЦХМ – сильная  $\pi$ -кислота – легко образует комплексы с донорными соединениями. Образование такого комплекса описывается как взаимодействие бедных электронами  $\pi$ -орбиталей хинона ( $\pi$ -кислоты или  $\pi$ -акцептора) с богатыми электронами  $\pi$ -орбиталями амина ( $\pi$ -основания или  $\pi$ -донора) [18]. Задача данного исследования заключалась в том, чтобы изучить возможность многократного ре-допирования полимера в условиях, когда окислительно-восстановительные процессы в полимере затруднены из-за отсутствия протонов в электролите. Такая необходимость может возникнуть, если анион, который необходимо ввести в состав полимера, например, не существует в кислой среде или плохо растворим в ней. При замене аниона, отвечающего за механизм компенсации заряда, инжектированного в ходе электрохимического процесса, при де-допировании/редопировании образуется полимер, который будет обладать свойствами, отличными от исходного [19–21]. Известно также [22], что изменение механизма компенсации заряда происходит в процессе дедопирования/редопирования в растворах кислот, анионы которых крупнее тех, что были использованы при синтезе. Подробно образование, выделение и изучение комплекса Ан с ТЦХМ нами было описано в [23]. В настоящей работе мы постарались выяснить, насколько возможно в процессе многократной смены такого сложного и объемного аниона в полимере, как ТЦХМ, в ходе дедопирования/редопирования сохранить электрохимическую активность полимера, учитывая что в составе изучаемых солей, согласно литературным данным, имеются как нейтральные молекулы, так и анион-радика-

лы ТЦХМ, а в некоторых своих комплексах ТЦХМ имеет заряд  $-2/3$  и  $-1/2$  [24].



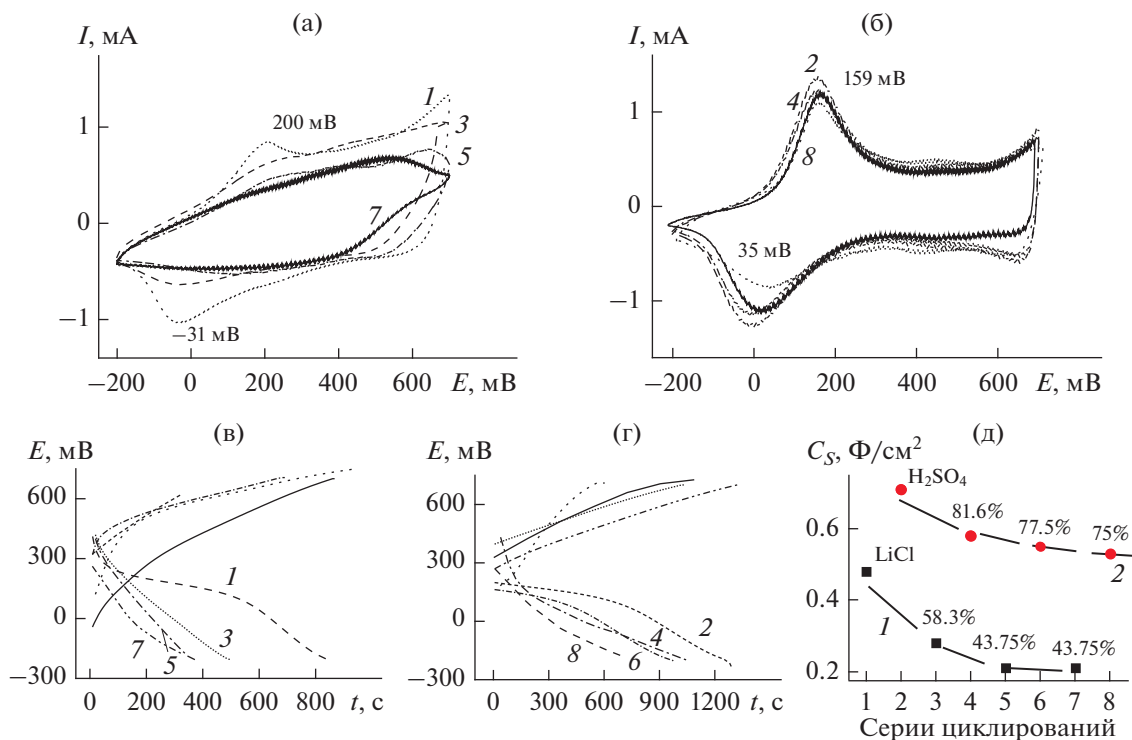
## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. ЭС ПАни

ЭС ПАни проводился в потенциодинамическом режиме в интервале потенциалов  $-0.2...+0.7$  В (относительно  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) в трехкамерной стеклянной электрохимической ячейке (используемый объем электролита 15 мл) при комнатной температуре ( $21-22^\circ\text{C}$ ). Все потенциалы в данной работе приведены относительно этого электрода сравнения. Пространства рабочего и вспомогательного электродов были разделены пористой стеклянной перегородкой. Рабочим раствором являлся 0.2 М раствор анилинсульфата (АС) в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Полученный из АС образец обозначен **ПАни-сульфо**. Рабочим электродом являлась поверхность стеклоуглеродного стержня (СУ) диаметром 5 мм ( $S = 0.2 \text{ см}^2$ ), впаянного в стеклянную трубку. Вспомогательным электродом служила СУ-пластина  $1 \times 5$  см. Нарботка продукта для физико-химических исследований проводилась на СУ-пластинах размером  $1 \times 5$  см.

### 2.2. Электрохимические исследования

Электролитами, используемыми для электрохимического циклирования, являлись 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Э0), 1 М раствор  $\text{LiCl}$  (Э1) с рН4, 1 М раствор  $\text{LiClO}_4$  (Э2) с рН 4.2 и 0.2 М раствор  $\text{LiTCQM}$  (Э3) с рН 7.5 в дистиллированной воде. Для измерения рН подготовленных электролитов использовали портативный рН-метр “Cheker” фирмы Hanna (Португалия). После проведения ЭС в Э0 электрод (ПАни-сульфо) вынимали из электрохимической ячейки с рабочим раствором, тщательно промывали в дистиллированной воде и выдерживали в ней в течение 5 мин, затем помещали в электрохимическую ячейку с исследуемым электролитом, например Э1, и циклировали в нем в течение 30 циклов в интервале потенциалов  $-0.2...+0.7$  В. Полученный образец обозначался **ПАни-LiCl**. Затем в этом же электролите снимали зарядно-разрядные характеристики при рабочем токе 100 мкА. После этого электрод вынимали из электролита, промывали в воде, выдерживали в ней, помещали электрод в Э0 и проводили в этом электролите те же испытания (циклирование и зарядно-разрядные процессы). Для одного электрода электролиты менялись таким образом четырежды. Аналогично электрод после ЭС, про-



**Рис. 1.** (а) ЦВА ПАни-сульфо в электролите Э1 сразу после ЭС (ЦВА 1), далее поочередно после циклирования в электролите Э0 (ЦВА 3, 5, 7); (б) ЦВА ПАни в электролите Э0 поочередно после циклирования в Э1; 50 мВ/с; Ag/AgCl. (в, г) Зарядно-разрядные кривые в аналогичной последовательности, как и ЦВА, в Э1 (в) и в Э0 (г) при  $i = 0.1$  мА. (д) Рассчитанные по зарядно-разрядным кривым  $C_S$  для электролитов Э1 и Э0 в четырех сериях циклирования в каждом электролите.

циклированный в Э2, обозначался ПАни-LiClO<sub>4</sub>. Электрод, проциклированный в Э3, обозначался ПАни-LiTClXМ. Удельная электрохимическая емкость ПАни ( $C_S$ ) была вычислена согласно уравнению  $C_S = It/S\Delta V$ , где  $I$  – постоянный ток разряда (А),  $t$  – время разряда (с) и  $\Delta V$  – интервал потенциалов зарядно-разрядного процесса (В),  $S$  – площадь микроэлектрода (см<sup>2</sup>) или  $C_m$ , где  $m$  – масса ПАни (г).

Электрохимические испытания всех полученных материалов были проведены с помощью циклической вольтамперометрии и зарядно-разрядных циклирования на потенциостате PS-7 (фирма Элинс, Россия) с компьютерным программированием. Электрохимические данные в цифровой форме обрабатывали на компьютере. Цикловольтамперметрические испытания проводились в интервале  $-0.2...+0.7$  В.

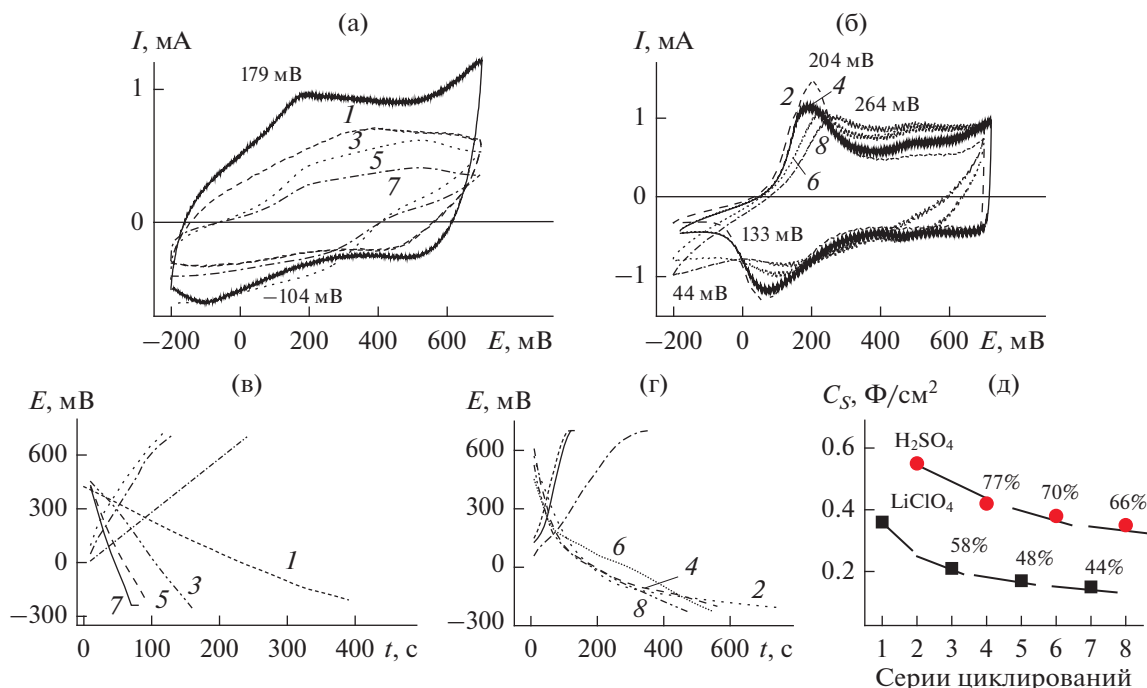
Электронно-микроскопические исследования осуществляли на растровом электронном автоэмиссионном микроскопе Supra 25 производства Zeiss с рентгеноспектральной энергодисперсионной приставкой INCA Energy производства Oxford Instruments для определения элементного состава образцов. Разрешение на получаемых изображениях составляет величину 1–2 нм.

ИК-спектры снимали на инфракрасном фурье-спектрометре Perkin Elmer Spectrum 100, оснащенный приставкой многократного нарушения полного внутреннего отражения с германиевой призмой в диапазоне  $4000-675$  см<sup>-1</sup>. Сухие образцы помещали на призму приставки и прижимали с помощью механического прижимного устройства.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходным для исследований всегда был ПАни, полученный по стандартной методике в потенциодинамическом режиме в интервале потенциалов  $-0.2...+0.7$  В в 0.2 М растворе АС в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, т.е. ПАни-сульфо. Описанные в п. 2.2 операции со сменой электролитов, проведенные четырежды для каждого электрода, в водных электролитах серии Э1, Э2 и Э3 проходили под номерами 1, 3, 5, 7, соответственно те, что шли сразу после них каждый раз в Э0 – под номерами 2, 4, 6, 8.

При помещении электрода ПАни-сульфо в электролит Э1 после 30 циклов в этом электролите конечная ЦВА выглядела так, как показано на рис. 1а, ЦВА 1. Частично просматриваются пики  $E_a = 200$  мВ и  $E_k = -31$  мВ, которые свидетель-



**Рис. 2.** (а) ЦВА ПАни-сульфо в электролите Э2 сразу после ЭС (ЦВА 1), далее поочередно после циклирования в электролите Э0 (ЦВА 3, 5, 7); (б) ЦВА ПАни в электролите Э0 поочередно после циклирования в Э2; 50 мВ/с; Ag/AgCl. (в), (г) Зарядно-разрядные кривые в аналогичной последовательности, как и ЦВА, в Э2 (в) и в Э0 (г) при  $i = 0.1$  мА. (д) Рассчитанные по зарядно-разрядным кривым  $C_S$  для электролитов Э2 и Э0 в четырех сериях циклирования в каждом электролите.

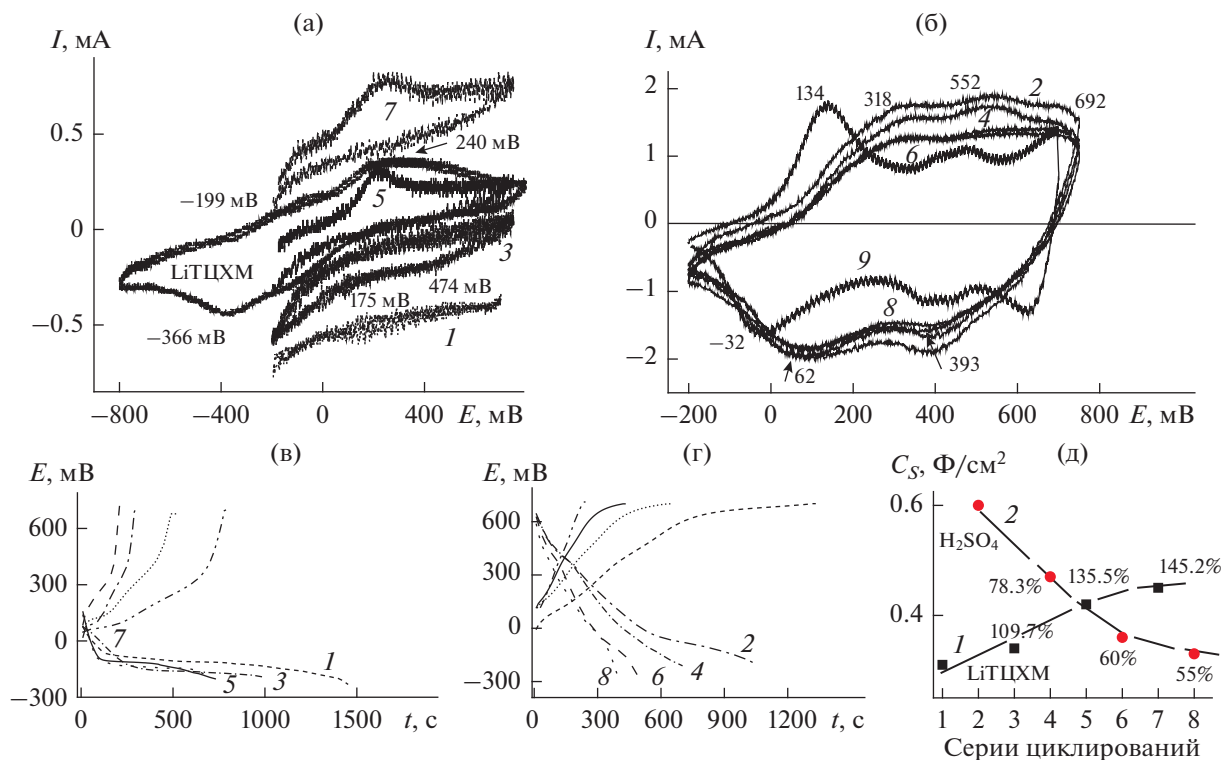
ствуют о процессах окисления–восстановления в ПАни и обратимых редокс-переходах.

Следующее за описанным циклирование электрода в Э0 показывает ЦВА, характерную для ПАни, циклируемого в кислой среде с  $E_a = 159$  мВ и  $E_k = -9$  мВ (рис. 16, ЦВА 2). Для данного электрода все последующие переносы ПАни из Э1 в Э0 показывали практически неизменную ЦВА с одинаковыми значениями анодного и катодного потенциалов ПАни (рис. 16, ЦВА 2, 4, 6, 8). Поочередные циклирования ПАни в Э1 каждый раз значительно меняли вид ЦВА (рис. 1а, ЦВА 1, 3, 5, 7). Начиная с 3-й серии циклирования в Э1 уже не прослеживается окислительно-восстановительных превращений ПАни и соответствующих им пиков на ЦВА. После каждой серии циклирования поочередно в электролитах Э1 и Э0 были проведены зарядно-разрядные процессы в каждом электролите (рис. 1в в электролите Э1 и 1г в электролите Э0) и рассчитаны  $C_S$  (рис. 1д).

Исходя из хода кривых изменения  $C_S$  в каждом электролите, можно сделать вывод о том, что после первого резкого уменьшения емкости при переходе к повторным циклированиям в каждом электролите кривые практически не показывают принципиальных изменений, и четырех серий та-

кого рода смены электролита достаточно для выяснения общей картины и практически наступления равновесия. При разряде ПАни в Э1 после 4-й серии остается 44% первоначального значения удельной емкости, аналогичный разряд в Э0 показывает, что ПАни сохранил 75% своей первоначальной емкости. Также следует отметить, что резкий скачок уменьшения емкости следовал при первом повторном возвращении в данный электролит, и далее изменения были менее значительны.

На рис. 2 показаны аналогичные характеристики ПАни-сульфо, который циклировался в Э2 (водный раствор LiClO<sub>4</sub>). В 1-й серии циклирования, так же как и в случае с Э1, после 30 циклов в Э2 на конечной ЦВА (рис. 2а, ЦВА 1) наблюдаются окислительно-восстановительные переходы на анодной ветке ЦВА при 179 мВ и обратный переход на катодной ветке при -104 мВ. При этом величина  $\Delta E$  составляет 283 мВ, что на 50 мВ больше  $\Delta E$ , показанного в первой серии опытов в LiCl. Дальнейшие возвращения ПАни в Э2 после циклирования в Э0 приводят к тому, что окислительно-восстановительные переходы в ПАни становятся практически незаметными. ЦВА 3, 5 и 7 показывают, что в величине емкости данного



**Рис. 3.** (а) ЦВА ПАни-сульфо в электролите Э3 сразу после ЭС (ЦВА 1), далее поочередно после циклирования в электролите Э0 (ЦВА 3, 5, 7), ЦВА LiTClM (0.2 M в H<sub>2</sub>O) на СУ-электроде; (б) ЦВА ПАни в электролите Э0 поочередно после циклирования в Э3; 50 мВ/с; Ag/AgCl. (в), (г) Зарядно-разрядные кривые в аналогичной последовательности, как и ЦВА, в Э3 (в) и в Э0 (г) при  $i = 0.06$  мА. (д) Рассчитанные по зарядно-разрядным кривым  $C_s$  для электролитов Э3 и Э0 в четырех сериях циклирования в каждом электролите.

электрода при циклировании в Э2, так же как и в случае Э1, основу составляет емкость двойного слоя. При возвращении ПАни в Э0 и последующем циклировании в этом электролите (рис. 2б, ЦВА 2, 4, 6, 8) наблюдается восстановление окислительно-восстановительных переходов в полимере с той лишь разницей, что в полностью восстановленном состоянии лейкоэмеральдина при  $E = -200$  мВ величина тока имеет отрицательное значение и по абсолютной величине увеличивается от 2-й к 8-й серии циклирования. В отличие от Cl<sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-анионов, как доказано спектральными исследованиями [25], анион ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> по отношению к ПАни ведет себя как донор электронов. Интеркаляция этого аниона в структуру ПАни может изменить соотношение бензоидных и хиноидных колец в цепи, морфологию и, соответственно, электрохимические свойства полимера [26, 27]. ПАни имеет электронную проводимость дырочного типа (р-полупроводник) [28]. Анион, являющийся донором электронов, может изменить не только морфологию полимера, но и увеличить количество бензоидных фрагментов в цепи ПАни. При циклировании этого полимера в Э0 окисление большего количества бензоидных

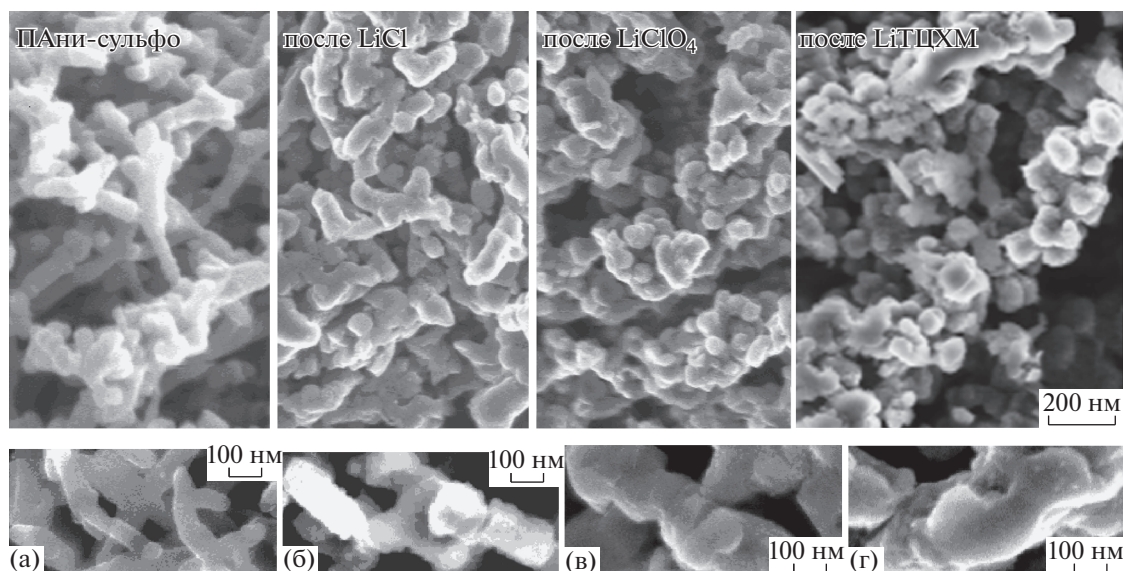
фрагментов приведет к сдвигу анодного потенциала к более высоким значениям, что и наблюдается на рис. 2б.

После каждой серии циклирования поочередно в электролитах Э2 и Э0 были проведены зарядно-разрядные процессы в каждом электролите (рис. 2в, 2г) и рассчитаны  $C_s$  (рис. 2д). При разряде ПАни в Э2 после 4-й серии остается 44% первоначального значения удельной емкости, аналогичный разряд в Э0 показывает, что ПАни сохранил 66% своей первоначальной емкости. Также следует отметить, что резкий скачок уменьшения емкости, так же как и в случае Э1, следовал при первом повторном возвращении в данный электролит и далее изменения были менее значительны.

На рис. 3 показан ход электрохимических исследований в электролите Э3 (водный раствор LiTClM). Первое циклирование ПАни-сульфо в электролите Э3 (рис. 3а, ЦВА 1) показывает очень слабую электрохимическую активность электрода. Следующее циклирование этого электрода в электролите Э0 (рис. 3б, ЦВА 2) восстанавливает электрохимическую активность полимера, что выражено в появлении анодных и катодных пи-

ков ПАни, соответственно, 318, 552 и 692 мВ при анодной развертке и 393 и 62 мВ при катодной развертке. Дальнейшее попеременное циклирование этого электрода в Э3 и Э0 приведено на рис. 3а, ЦВА 3, 5, 7, и рис. 3б, ЦВА 4, 6, 8. Каждое последующее циклирование в электролите Э3 (рис. 3а, ЦВА 3, 5, 7) показывает увеличение анодного пика. Возможно, это связано с постепенным внедрением при продолжительном циклировании аниона ТЦХМ в состав полимерной матрицы. При потенциале 240 мВ происходит окисление аниона ТЦХМ до анион-радикала, и это хорошо видно на ЦВА LiTЦХМ, приведенной на этом же рисунке. При помещении такого электрода в Э0 анион ТЦХМ, замещаясь на анион  $\text{SO}_4^{2-}$ , восстанавливает стандартные процессы окисления–восстановления ПАни. Вид ЦВА ПАни при циклировании в Э0 (после Э3) значительно отличается от ЦВА ПАни на рис. 1б и 2б. Основное отличие – в значительно большем количестве окислительно-восстановительных превращений в полимере. Значения  $E_a$  и  $E_k$  на ЦВА во всех последующих сериях циклирований в Э0 остаются практически постоянными, лишь незначительно уменьшается площадь каждой последующей ЦВА. Если такой электрод выдержать в течение двух суток в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , восстанавливается стандартная ЦВА ПАни с  $E_a = 134$  мВ и  $E_k = -32$  мВ (рис. 3б, ЦВА 9). Разрядно-зарядные кривые для этого электрода в электролите Э3 показаны на рис. 3в. Изломы, которые присутствуют на зарядных и разрядных частях кривых, находятся в интервале потенциалов от  $-100$  до  $300$  мВ. В исследуемом нами интервале потенциалов изучения ПАни наблюдаются (рис. 3а, ЦВА LiTЦХМ) окислительно-восстановительные волны аниона ТЦХМ, одна из которых ( $E_a = 240$  мВ) практически совпадает с  $E_a$  на ЦВА ПАни, проциклированного в Э3. Выше уже говорилось об образовании комплексов при взаимодействии бедных электронами орбиталей хинонов ( $\pi$ -кислот или акцепторов) с богатыми электронами аминами ( $\pi$ -основаниями или донорами) [18]. Этот факт, вероятно, играет определенную роль при образовании комплекса между азотным центром ПАни и новым ЭАА – анионом тетрацианохинодимера (ТЦХМ) в образующемся комплексе. В этом комплексе ТЦХМ может находиться в состоянии дробного или неопределенного [24] заряда. В пользу этого говорят несколько окислительно-восстановительных волн на ЦВА LiTЦХМ на рис. 3а. Участие такого ЭАА в зарядно-разрядном процессе, вероятно, накладывает свой отпечаток на ход окислительно-восстановительных превращений в полимере. Часть анионов ТЦХМ может в результате донорно-акцепторного взаимодей-

ствия с аминными центрами, адсорбироваться на поверхности полимера, создавая отрицательный заряд (образование двойного слоя). Дальнейшая интеркаляция ТЦХМ из-за электростатического отталкивания затрудняется. С этого момента продолжающееся окисление полимерной матрицы ПАни приводит к резкому подъему напряжения, что и наблюдается в виде излома на кривой зарядки. При обратном процессе происходит падение напряжения при разряде такого электрода, связанное с десорбцией с поверхности анионов ТЦХМ. После этого наблюдается процесс очень медленного снижения напряжения во времени (рис. 3в). Причем, после каждой следующей серии циклирований в Э3 время такого разряда увеличивается. Соответственно, увеличивается и значение  $C_s$ , которое пропорционально времени разряда электрода. Таким образом, в отличие от разряда электрода в электролитах Э1 и Э2, в электролите Э3 наблюдается увеличение  $C_s$  с каждой последующей серией циклирования (рис. 3д, кривая 1). В стандартном электролите Э0 наблюдается обычный ход кривых разрядки, при этом, как и во всех предыдущих случаях в Э1 и Э2 происходит медленное, но стабильное уменьшение значения  $C_s$  (рис. 3д, кривая 2) с каждой последующей серией. Возможно, увеличение количества ТЦХМ в составе ПАни, которое мы наблюдаем в процессе длительного циклирования и о котором было сказано выше, позволяет при циклировании в Э3 сохранять высокую активность образующегося композитного материала. Важно отметить, что при разряде непокрытого ПАни СУ-электрода различными токами в Э3 происходит резкое падение напряжения, а наблюдаемый для допированного этим анионом ПАни процесс медленного и длительного падения напряжения является свойством композитного покрытия на электроде, т.е. ПАни, допированного ТЦХМ. В результате такого поведения этого материала к четвертой серии испытаний мы имеем практически в полтора раза увеличенное значение емкости, которое показывает этот электрод в Э3 (рис. 3а, ЦВА 7). В процессе электрохимического допирования, которым является вход–выход или замена анионов и, соответственно, протонов или катионов, важную роль играет возможность таких изменений, которая во многом определяется структурой полимерного материала и его морфологией. На рис. 4 приведены микрофотографии 4 образцов исследованных полимеров ПАни-сульфо (а), ПАни- $\text{Cl}^-$  (б), ПАни- $\text{ClO}_4^-$  (в) и ПАни- $\text{TЦХМ}^-$  (г). Микрофотографии сделаны для всех образцов сразу после четырех циклирований и прохождения зарядно-разрядных процессов в соответствующих электролитах: (а) после ЭС,



**Рис. 4.** СЭМ-фотографии в разных масштабах различных образцов ПАНИ, полученных после четырех серий циклирования и прохождения зарядно-разрядных процессов в соответствующих электролитах ПАни-сульфо (а), в LiCl (б), LiClO<sub>4</sub> (в) и LiTЦХМ (г).

(б) после четырех серий в Э1–Э0, (в) после четырех серий в Э2–Э0 и (г) после четырех серий в Э3–Э0. В одинаковых масштабах изображения видно, что первоначальный материал ПАни-сульфо в процессах окислительно-восстановительных превращений в вышеперечисленных электролитах претерпевает изменения в размерах микрочастиц. Первоначально полученный в ЭС ПАни-сульфо представляет однородную массу в виде стержней диаметром не выше 100 нм. При замене аниона SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> на анион Cl<sup>-</sup> наблюдается увеличение диаметра стержней до 120 нм, дальнейшее увеличение диаметра стержней до 150 нм с анионом ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, и далее для частиц полимера с введенным анионом TЦХМ<sup>-</sup> уже становятся заметны не только значительные увеличения размеров частиц, но и заметен процесс расслоения “одежды” стержня, хотя трубчатая структура стержня сохранена. В последнем случае диаметр частиц уже приближается к 200 нм. И хотя размеры частиц увеличиваются в процессе замены аниона SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (родной анион) → Cl<sup>-</sup> → ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> → TЦХМ<sup>-</sup>, из микрофотографий видно, что частицы расположены свободно, сохраняя форму стержней, и между ними достаточно места для нахождения электролита. Наконец, важно было понять, при замене аниона в водном электролите при pH, близком к нейтральному, смогут ли катионы электролита участвовать в окислительно-восстановительных превращениях полимера во время зарядно-разрядных испытаний.

Для этого был сделан элементный анализ и рассчитан возможный состав полимеров, прошедших полный зарядно-разрядный цикл в электролитах Э2 и Э3 и после этого выдержанных при  $E = +0.5$  В. Результаты проведенных расчетов приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 можно сделать вывод о том, что при вхождении анионов ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> и TЦХМ<sup>-</sup> в состав полимера вместе с ними входят и катионы Li, что очень важно для прохождения полноценных окислительно-восстановительных процессов в обсуждаемых электролитах. Согласно элементному анализу, в состав полимера после циклирования в указанных электролитах входят микроколичества сульфат-аниона. Возможно, полная замена анионов при циклировании требует более медленных скоростей.

ИК-спектры полимерных образцов приведены на рис. 5. Во всех полученных полимерах присутствуют полосы, характерные для обычного проводящего ПАни. Например, в области колебаний бензольного (В) и хиноидного (Q) колец во всех спектрах имеются полосы 1496–1493 и 1580–1587 см<sup>-1</sup>, хотя соотношение интенсивностей этих пиков в образцах разное. В своем равновесном состоянии количество окисленных (хиноидных) и восстановленных (бензольных) фрагментов приблизительно равно. На спектрах рис. 5 наблюдается тенденция к увеличению соотношения Q/V от ПАни-сульфо (спектр 1) к ПАни-TЦХМ (спектры 3 и 4). При длительном циклировании ПАни-LiTЦХМ в Э3 (LiTЦХМ) отношение Q/V (спектр 4) превышает 1 (так как возрастает количе-

ство ТЦХМ единиц, содержащих хиноидные кольца). В области С–N колебаний на всех четырех спектрах наблюдается одинаковая картина. Достаточно широкие полосы 1000–1100 см<sup>-1</sup> на спектрах 1 (ПАни-сульфо) и 2 (ПАни-ClO<sub>4</sub>) относятся, согласно литературным данным, к нахождению в составе полимера сульфо- [29] и перхлоратных [30] групп. В ПАни-ТЦХМ в этих областях отсутствуют указанные пики поглощения. В области 730 см<sup>-1</sup> у всех образцов имеются полосы С–Н колебаний монозамещенных ароматических колец, каким является молекула анилина во всех представленных на спектрах соединениях. Область С–Н колебаний 1,4-дизамещенного ароматического кольца обозначена только для комплексов, содержащих в своем составе молекулу ТЦХМ. Пик 860 см<sup>-1</sup> (спектр 3 и 4) подтверждает появление в составе ПАни после ЦВА 3 и 4 фрагмента ТЦХМ [29].

Изложенные экспериментальные факты позволяют предположить, что в действительности при вхождении аниона ТЦХМ в полимерную матрицу и последующем циклировании с переменной его степени окисления ТЦХМ координационно связывается с ПАни, в результате чего происходит накопление этого аниона от 1-го к 4-му циклированию. Возможно, что реализуется схема присоединения, предложенная в [31], согласно которой ТЦХМ образует ковалентную связь с

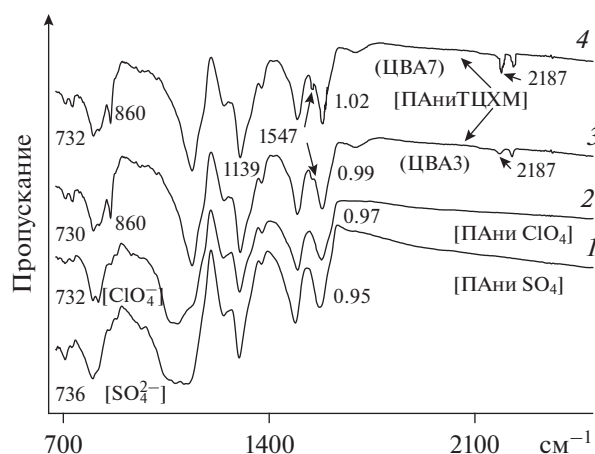


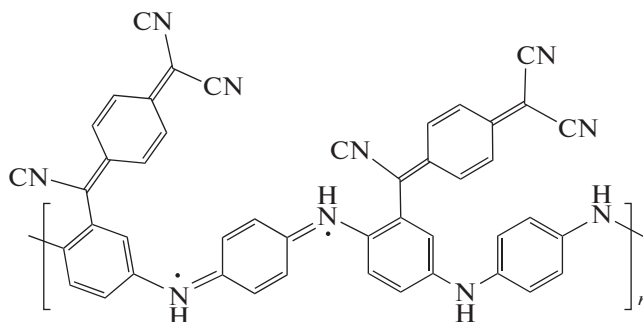
Рис. 5. ИК-спектры электрода с ПАни-сульфо, ПАни-ClO<sub>4</sub> (спектры 1 и 2) и ПАни-LiTCCM после ЦВА 3 и ЦВА 7 в ЭЗ (спектры 3 и 4).

ПАни: при этом авторы [31, 32] приписывают поглощение в ИК-спектрах при 2185–2210 см<sup>-1</sup> именно ТЦХМ, ковалентно связанному с фенильным кольцом [31] или с высокой степенью переноса заряда [32], причем, согласно нашим данным (рис. 5), пик при 2185 см<sup>-1</sup> значительно увеличивается к 4-му циклированию в LiTCCM, подтверждая накопление ТЦХМ в образце от первого к четвертому циклированию.

Таблица 1. Элементный состав и формула композитных материалов после серии зарядно-разрядных процессов в электролитах Э2 и Э3

Элементный состав ПАни после зар.-разр. в Э2		Рассчитанная формула
C	61.6	$C_{6.4}H_5N(ClO_4)_{0.26}Li_{0.125}(SO_4)_{0.04}(H_2O)_{0.1}$
H	3.92	
N	11.2	
S	1	
Cl	7.61	
O	13.93	
Li	0.64	
Элементный состав ПАни после зар.-разр. в Э3		Рассчитанная формула
C	74.7	$C_6H_5N(C_{12}H_4N_4)_{0.11}Li_{0.11}(SO_4)_{0.04}(H_2O)_{0.2}$
H	4.57	
N	14.28	
O	4.73	
S	0.97	
Li	0.74	





После серии циклирований ПАни в ЭЗ появляется слабый пик  $1547\text{ см}^{-1}$ , который исследователями [33] был отнесен к хиноидной форме кольца, возникающей при появлении дробных валентностей ТЦХМ. Такая нестандартная форма хиноидного кольца (основной пик которого находится при  $1540\text{ см}^{-1}$ ) может образоваться с появлением химического взаимодействия между ТЦХМ и ПАни. Присоединение ТЦХМ к полианилиновому остову должно приводить к изменению расстояния между полимерными цепями и, соответственно, увеличению геометрических размеров частиц, что согласуется с данными СЭМ. Наконец, как видно из рис. 6, только на дифрактограммах образцов, содержащих ТЦХМ, наблюдается появление новых пиков (интенсивность которых также увеличивается от циклирования к циклированию в ЭЗ) при углах, больших  $20^\circ$ . Это может указывать на образование новых микро-

кристаллических участков по мере увеличения содержания ТЦХМ. Детализация механизма реакции в условиях электрохимического синтеза потребует дальнейших исследований.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

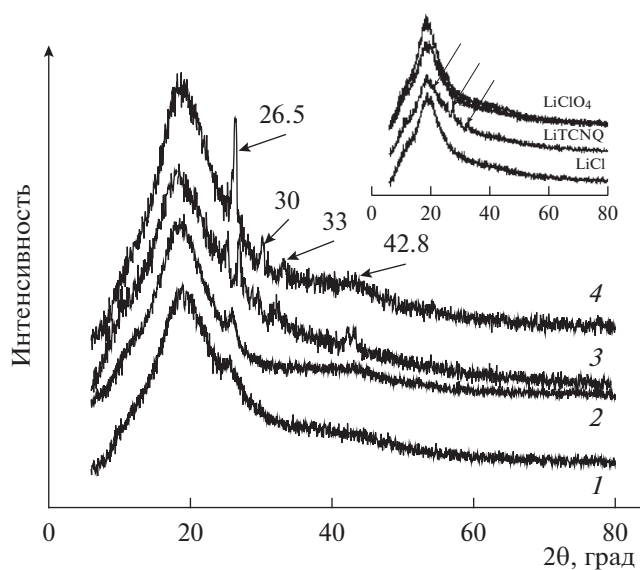
Многочисленная смена электролитов показала, что ПАни сохраняет электрохимическую активность во всех исследованных случаях. Электрохимическая активность для водных электролитов с анионами  $\text{Cl}^-$  и  $\text{ClO}_4^-$  уменьшается с увеличением количества циклирований, но после первых циклов это снижение замедляется. При возвращении испытываемого электрода в “родной” электролит электрохимическая активность и электрохимическая емкость возрастают. В случае допирования ПАни анионом ТЦХМ каждая последующая серия циклирований показывает увеличение электрохимической активности, что выражается в увеличении площади ЦВА и также увеличении от серии к серии электрохимической емкости. Можно предположить, что ЭАА ТЦХМ прочно связывается с матрицей ПАни, сохраняя при этом собственную электрохимическую активность и увеличивая емкость электродного материала в целом. В литературе уже отмечалась возможность создания органических магнитов на основе химического [31] или координационного взаимодействия ПАни с ТЦХМ. Важным является обнаруженный факт сохранения электрохимической активности в нейтральных средах. В этом случае роль противоионов при допировании и редопировании выполняют катионы. При низких pH это преимущественно протоны, а в нейтральных средах  $\text{Li}^+$ .

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации 0089-2019-0010 и № 0089-2014-0022 (Институт проблем химической физики РАН).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.



**Рис. 6.** Дифрактограммы ПАни, допированных в электролите LiTCNQ после 2, 4, 6 и 8 циклов, согласно описанию эксперимента. На вкладке сравнительные дифрактограммы ПАни, проциклированных по одному циклу в указанных электролитах.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Отсутствует.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдуллин, Т.И., Никитина, Н.И., Евтюгин, Г.А., Будников, Г.К., Мананова, Л.З. Электрохимические свойства двухкомпонентной пленки DNA-полианилин на поверхности стеклоуглеродного электрода. *Электрохимия*. 2007. Т. 41. С. 1355. [Abdullin, T.I., Nikitina, N.I., Evtugin, G.A., Budnikov, G.K., and Mananova, L.Z., Electrochemical properties of a two-component DNA-polyaniline film at the surface of glassy carbon electrode, *Russ. J. Electrochem.*, 2007, vol. 41, p. 1284.
2. Sun, L., Liu, H., Clark, R., and Yang, S.C., Double-Strand Polyaniline, *Synth. Met.*, 1997, vol. 84, p. 67.
3. Liu, W., Anagnostopoulos, A., Bruno, F.F., Senecal, K., Kumar, J., Tripathy, S., and Samuelson, L., Biologically derived water soluble conducting polyaniline, *Synth. Met.*, 1999, vol. 101, p. 738.
4. Kausaite, A. and Ramanaviciene, A., Polyaniline synthesis catalysed by glucose oxidase, *Polymer*, 2009, vol. 50, no. 8, p. 1846.
5. Yano, J., Electrochromism of Polyaniline Film Incorporating a Red Quinone 1-Amino 4-bromoanthraquinone 2-sulfonate, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, p. 477.
6. Ohtsuka, T., Wakabayashi, T., and Einaga, H., Optical characterization of polypyrrole-polytungstate anion composite films, *Synth. Met.*, 1996, vol. 79, p. 235.
7. Sung, H. and Paik, W.K., Polypyrrole doped with heteropolytungstate anions, *Electrochim. Acta.*, 1994, vol. 39, p. 645.
8. Reynolds, J.R., Pyo, M., and Qin, Y.J., Charge and Ion Transport in Poly(pyrrole copper phthalocyanine tetrasulfonate) during Redox Switching, *Electrochem. Soc.*, 1994, vol. 141, p. 35.
9. Tolgyesi, M., Szues, A. Visy, C., and Novak, M., Redox anion doped polypyrrole films; electrochemical behaviour of polypyrrole prepared in  $\text{Fe}(\text{CN})_6$ , *Electrochim. Acta*, 1995, vol. 40, p. 1127.
10. Mazeikiene, R. and Malinauskas, A., Doping of polyaniline by some redox active organic anions, *Europ. Polymer J.*, 2000, vol. 36, p. 1347.
11. Абаляева, В.В., Ефимов, О.Н. Синтез и электрохимическое поведение полианилина допированного электроактивными анионами. *Электрохимия*. 2011. Т. 47. С. 1388. [Abalyaeva, V.V. and Efimov, O.N., Synthesis and electrochemical behavior of polyaniline doped by electroactive anions, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 1299.]
12. Абаляева, В.В., Ефимов, О.Н. Особенности электрохимического поведения полианилина допированного электроактивными анионами. *Электрохимия*. 2011. Т. 47. С. 1397. [Abalyaeva, V.V. and Efimov, O.N., Regularities of electrochemical behavior of polyaniline doped by electroactive anions, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 1307].
13. Абаляева, В.В., Куликов, А.В., Ефимов, О.Н. Комплекс анилина с хлоририд-анионом как катализатор электрохимического синтеза полианилина. *Высокомолекуляр. соед.* 1997. Т. 39. С. 216. [Abalyaeva, V.V., Kulikov, A.V., and Efimov, O.N., The aniline complex with the chloromide anion as a catalyst for the electrochemical synthesis of polyaniline, *High-molecular compounds*, 1997, vol. 39, p. 216.]
14. Berman, S.S., Beamish, F.E., and McBry de W.A.E., The colorimetric determination of iridium by O-dianisidine, *Analyt. Chim. Acta*, 1956, vol. 15, p. 363.
15. Yang, H. and Bard, A.J., The application of fast scan cyclic voltammetry. Mechanistic study of the initial stage of electropolymerization of aniline in aqueous solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, vol. 339, nos. 1–2, p. 423.
16. Shim, Y-B., Won, M-S., and Park, S-M., Spectroelectrochemical Studies of Polyaniline Growth Mechanisms, *Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137, no. 2, p. 538.
17. Wang, Z.H., Li, C., Scherr, E.M., MacDiarmid, A.G., and Epstein, A.J., Three Dimensionality of "Metallic" States in Conducting Polymers: Polyaniline, *Phys. Rev. Letters*, 1991. vol. 66, no. 13, p. 1745.
18. Melby, L.R., Harder, R.J., Hertler, W.R., Manler, W., Benson, R.E., and Mochel, W.E., Substituted Quinodimethans. II. Anion-radical Derivatives and Complexes of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, vol. 84, p. 3374.
19. Dominis, A.J., Spinks, G.M., Kane-Maguire, L.A.P., and Wallace, G.G., A de-doping/re-doping study of organic soluble polyaniline, *Synth. Met.*, 2002, vol. 129, no. 2, p. 165.
20. Abd-Elwahed, A. and Holze, R. Ion size and size memory effects with electropolymerized polyaniline, *Synth. Met.*, 2002, vol. 131, p. 61.
21. Абд-Эльвахед, А., Хольце, Р. In situ Near-Infrared спектроскопическое исследование окислительно-восстановительных состояний полианилина в процессе роста и легирования. *Электрохимия*. 2003. Т. 39. С. 431. [Abd-Elwahed A. and Holze, R., In situ Near-Infrared Spectroelectrochemical Investigation of Redox States of Polyaniline during Growth and Doping, *Russ. J. Electrochem.*, 2003, vol. 39, p. 391.]
22. Nekrasov, A.A., Ivanov, V.F., Gribkova, O.I., and Vannikov, A.V., Voltabsorptometric study of "structural memory" effects in polyaniline, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, p. 1605.
23. Абаляева, В.В., Дремова, Н.Н. Электрохимическое допирование полианилина анионом тетрацианохинодиметана. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 834. [Abalyaeva, V.V. and Dremova, N.N., Electrochemical doping of polyaniline with the tetracyanoquinodimethane anion, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 746.]
24. Стародуб, В.А., Стародуб, Т.Н. Анион-радикальные соли и комплексы с переносом заряда на основе тетрацианохинодиметана и других сильных  $\pi$ -электронных акцепторов. *Успехи химии*. 2014. Т. 83. С. 391. [Starodub, V.A. and Starodub, T.N., Anion-radical salts and charge-transfer complexes based on tetracyanoquinodimethane and other strong  $\pi$ -electron acceptors, *Adv. in Chem.*, 2014, vol. 83, p. 391.]
25. Hatchett, D.W., Josowicz, M., and Janata, J., Acid Doping of Polyaniline: Spectroscopic and Electro-

- chemical Studies, *J. Phys. Chem. B.*, 1999, vol. 103, p. 10992.
26. Zeng, X.-R. and Ko, T.-M., Structures and properties of chemically reduced polyanilines, *Polymer*, 1998, vol. 39, p. 1187.
27. Wey, Y., Hsueh, K.F., and Jang, G-W., A study of leucoemeraldine and effect of redox reactions on molecular weight of chemically prepared polyaniline, *Macromolecules*, 1994, vol. 27, p. 518.
28. Bhadra, S., Khastgir, D., Singha, N.K., and Lee, J.H., Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, *Prog. Polym. Sci.*, 2009, vol. 34, p. 783.
29. Abdiryim, T., Xiao-Gang, Z., and Jamal, R.J., Synthesis and characterization of poly(o-toluidine) doped with organic sulfonic acid by solid-state polymerization, *Appl. Polym. Sci.*, 2005, vol. 96, p. 1630.
30. Lizarraga, L., Andrade, E.M., and Molina, F.V., Anion exchange influence on the electrochemomechanical properties of polyaniline, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 53, p. 538.
31. Zaidi, N.A., Giblin, S.R., Terri, I., and Monkman, A.P., Room temperature magnetic order in an organic magnet derived from polyaniline, *Polymer*, 2004, vol. 45, p. 5683.
32. Martin, R. Bryce, M.R., Lay, A.K., Chesney, A., Bat-sanov, A.S., Gerson, A., and Merstetter, P., The X-ray crystal structures of 8,9-bis(methylsulfanyl)-acenaphtho[1,2-b][1,4]dithiine and its complexes with 7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane (TCNQ), 2,5-dibromo-TCNQ and iodine, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1999, vol. 2, p. 755.
33. Bigoli, F., Deplano, P., Devillanova, F.A., Girlando, A., Lippolis, V., Mercuri, M.-L., Pellinghella, M.-A., and Troguc, E.-F., New semiconductors obtained by reaction of 4-imidazolone-2-selone derivatives with TCNQ. Characterization and X-ray structure of  $(C_9H_{12}N_4Se)^{2+} (TCNQ)_3^{2-}$ , *J. Mater. Chem.*, 1998, vol. 8(5), p. 1145.