УДК 543.424.2

УГЛОВАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ ПЛЕНОК ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

© 2019 г. А. А. Некрасов^{а, *}, О. Д. Якобсон^а, О. Л. Грибкова^а, В. Ф. Иванов^а, В. Цакова^b

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия ^bИнститут физической химии им. Р. Каишева, Болгарской академии наук ул. акад. Г. Бончева, Бл. 11, София, 1113 Болгария *e-mail: secp@elchem.ac.ru Поступила в редакцию 21.06.2018 г.

После доработки 14.09.2018 г. Принята к публикации 12.10.2018 г.

Методом спектроэлектрохимии комбинационного рассеяния (КР) при фиксированных потенциалах исследованы редокс-превращения в пленке проводящего полимера на платиновом электроде в зависимости от угла падения лазерного луча, возбуждающего КР. Возбуждение КР проводили лазером с длиной волны 532 нм, в качестве проводящего полимера использовали полианилин (ПАНИ) и его комплекс с поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислотой (ПАМПСК), пленки которых были нанесены методом потенциостатической электрополимеризации. Показано, что, изменяя угол падения луча, можно добиться полного исчезновения в спектре КР полос подложки, перекрывающихся с характеристическими полосами исследуемого полимера, что позволяет минимизировать влияние подложки на интерпретацию результатов. При сравнительном исследовании процесса электрохимического окисления/восстановления пленок ПАНИ с учетом обнаруженной угловой зависимости установлено, что в отличие от пленок ПАНИ, полученных в присутствии соляной кислоты, для пленок комплекса ПАНИ–ПАМПСК наблюдается сохранение катион-радикального состояния ПАНИ в области катодных потенциалов. Причиной этого является наличие в пленке ПАНИ–ПАМПСК непроводящей фазы полимерной кислоты, в результате чего порог перколяции проводящих доменов ПАНИ наступает при менее катодных потенциалах, препятствуя дальнейшей экстракции положительного заряда в процессе восстановления пленки. Кроме того, использование данного подхода позволяет значительно повысить точность определения порогового потенциала перехода лейкоэмеральдин-эмеральдин.

Ключевые слова: проводящие полимеры, спектроэлектрохимия, комбинационное рассеяние, электрохимическая полимеризация, электрохимическое допирование/дедопирование, окислительновосстановительные превращения

DOI: 10.1134/S0424857019020063

введение

Спектроэлектрохимия комбинационного рассеяния (КР) является современным и информативным методом исследования структурных преврашений в электроактивных полимерах [1]. Последние зарекомендовали себя в качестве перспективных материалов для разработки электрохромных [2–7], электролюминесцентных [3, 8, 9] и фотовольтаических [3, 6, 9] устройств. химических [2, 3, 6, 10–12] и биологических [2, 3, 6, 13] сенсоров. В процессе функционирования всех перечисленных устройств электроактивные полимеры претерпевают структурные превращения, как целевые (в электрохромных и сенсорных системах), так и деградационные (в электролюминесцентных и фотовольтаических устройствах).

При этом в таких системах электроактивные полимеры, как правило, контактируют с электродами различной природы, и их спектроэлектрохимию следует также изучать на этих электродах.

Существует несколько вариантов проведения КР-спектроэлектрохимического эксперимента: 1) возбуждение КР в пленке полимера, нанесенного на оптически прозрачную проводящую подложку, при облучении лазером со стороны подложки; 2) возбуждение КР в пленке полимера, нанесенного на любую проводящую подложку, при облучении лазером со стороны контактирующего с полимером электролита. Недостатком первого варианта является тот факт, что в первую очередь исследуется химическая структура слоев контактирующих с подложкой. Это снижает информа-

тивность метода в случае исследования функционирования электроактивного полимера в сенсорных устройствах. Кроме того, этот вариант не применим для непрозрачных металлических подложек. Осложняющими моментами при использовании второго, наиболее распространенного [14–19], варианта является тот факт, что луч лазера проходит через многочисленные границы раздела: воздух/стекло (стенка спектроэлектрохимической ячейки); стекло/раствор электролита; раствор/пленка (электроактивного полимера); пленка/электрод. На всех перечисленных границах раздела и во всех перечисленных слоях происходят процессы поглощения, преломления и отражения падающего лазерного луча. Характерной особенностью пленок большинства электроактивных, и, прежде всего, проводящих полимеров является изменение в процессе электрохимического окисления/восстановления их оптического поглощения [20], показателя преломления [21], толщины [22]. В случае, если длина волны лазера, возбуждающего КР, находится в области оптического поглощения одной из редокс-форм полимера при изменении потенциала электрода изменяется также и глубина проникновения лазерного луча в полимер. Кроме того, проводящие полимеры имеют гетерогенную структуру [23, 24], представляющую собой систему проводящих (полуокисленных) областей ("металлических островков" [25]), распределенных в непроводящей (восстановленной) матрице. Размеры таких областей, показатель преломления которых отличается от такового для окружающей их матрицы, увеличиваются с увеличением степени окисленности полимера, что приводит к изменению обычного (Рэлеевского) рассеяния света в пленке.

Очевидно, что прохождение лазерного луча через эту сложную систему границ раздела будет зависеть от угла его падения на спектроэлектрохимическую ячейку. Поэтому целью настоящей работы было изучение методом спектроэлектрохимии КР процессов электрохимического окисления/восстановления в пленке проводящего полимера (на примере полианилина) при различных углах падения лазерного луча, возбуждающего КР в полимере.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения эксперимента по спектроэлектрохимии КР была изготовлена специальная спектроэлектрохимическая ячейка и установка, позволяющая проводить измерения при изменяемом угле падения лазерного луча на электрод. Ячейка (рис. 1) изготовлена на основе стандартной спектрофотометрической кварцевой кюветы (*1*) с длиной оптического пути 2 см. Для установки в ячейку рабочего электрода из платиновой фольги толщиной 0.5 мм (*4*) используется тефлоновая



Рис. 1. Схема эксперимента спектроэлектрохимии КР при изменяемых углах падения лазерного луча на электрод: *1* – кварцевая кювета; *2* – раствор электролита; *3* – крышка-держатель; *4* – рабочий электрод (Рt-фольга); *5* – противоэлектрод (Рt-проволока); *6* – солевой мостик к электроду сравнения; *7* – зонд оптоволоконного спектрометра КР; *8* – платформа горизонтального позиционирования; *9* – подвижная платформа углового позиционирования; *10* – неподвижная платформа; *11* – ось углового вращения; *12* – привод углового позиционирования.

крышка-держатель (*3*), которая фиксирует как верхний, так и нижний края рабочего электрода на расстоянии 1 мм от стенки ячейки, обеспечивая постоянство толщины слоя электролита перед ним. Средняя часть вертикального элемента крышки-держателя выполнена с сужением для обеспечения беспрепятственного доступа электролита к рабочему электроду. В крышке-держателе присутствуют также отверстия для противоэлектрода (*5*) и солевого мостика (*6*) к электроду сравнения.

Зонд оптоволоконного спектрометра КР (7) используется как для подведения лазерного луча к рабочему электроду, так и для сбора излучения, рассеиваемого в обратную сторону, и передачи его в спектрометр. Для этого в зонде присутствует коллиматорная линза, собирающая рассеянное излучение, и цветоделительная пластина, которая не пропускает излучение лазера (532 нм), отраженное от Pt-подложки, в спектрометр. Для проведения измерений при изменяемом угле падения лазерного луча на рабочий электрод была сконструирована специальная платформа для позиционирования зонда (7), которая включает систему горизонтального позиционирования (8) для совмещения фокуса коллиматорной линзы зонда с поверхностью рабочего электрода и подвижную платформу углового позиционирования (9), которая вращается относительно оси (11), находящейся в одной плоскости с рабочим электродом (4). Таким образом, при повороте зонда вокруг оси (11) рабочий электрод остается в фокусе коллиматорной линзы.

Подвижная платформа углового позиционирования (9) перемещается с помощью винтового привода (12) по неподвижной платформе (10), закрепленной на оптической скамье. Спектроэлектрохимическая ячейка вместе с отдельным объемом для электрода сравнения также зафиксированы на платформе, которая закреплена на общей оптической скамье с системой позиционирования зонда.

В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод (н. х. с. э.). Все значения потенциалов в работе приведены относительно этого электрода.

Для поляризации рабочего электрода в ходе спектроэлектрохимических экспериментов и измерения циклических вольт-амперных (**ЦВ**) кривых в процессе контроля удаления из пленки остатков мономера (анилина) использовали комбинацию потенциостата/гальваностата HA-501G (Hokuto Denko, Япония) и цифрового запоминающего осциллографа Nicolet 2090 (США), управляемых специальной компьютерной программой.

Спектры КР регистрировали с помошью установки на основе оптоволоконного диодного спектрофотометра Maya2000 Pro (Ocean Optics Inc., США), оборудованного соответствующей дифракционной решеткой и управляемого фирменной программой Spectra Suite. Возбуждение КР производили излучением с длиной волны 532 нм с помощью полупроводникового лазера DPSS-532 (Laserpath Technologies, США) мощностью 50 мВт и оптоволоконного зонда RPB-532 (InPhotonics Inc., США). Мощность лазерного излучения на выходе из зонда составляла около 15-16 мВт. Время записи одного спектра составляло 60 с (время интегрирования 5 с при использовании усреднения по 12 спектрам). Вычитание базовой линии из спектров КР проводили с использованием ее аппроксимации полиномом 6-й степени в программе MS Excel, как это подробно описано в нашей предыдущей публикации [26].

В работе проведено сравнительное исследование двух полимеров на основе полианилина (ПАНИ): традиционный ПАНИ, полученный в присутствии соляной кислоты, и комплекс ПАНИ с полимерной кислотой – поли-2-акриламидо-2метил-1-пропансульфоновая кислота (ПАМПСК). Платиновую фольгу перед нанесением ПАНИ отжигали в пламени газовой горелки и обрабатывали ультразвуком в концентрированной серной кислоте в течение получаса с последующим отмыванием в деионизированной воде. Пленки ПАНИ-НСІ получали методом электрополимеризации в потенциостатическом режиме при 0.75 В в водном растворе, содержащем 0.1 М анилина и 1 М HCl. Пленки комплекса ПАНИ-ПАМПСК получали при тех же условиях в водном растворе, содержащем 0.025 М анилина и 0.05 М ПАМПСК (в расчете на мономерное звено). Толщина пленок (в сухом состоянии) составляла 90 ± 10 нм (оценка на основании количества электричества, затраченного на их электрополимеризацию, и корреляции толщина/количество электричества, приведенной в [2] по результатам интерферометрических измерений).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а представлены спектры КР платинового электрода в деионизированной воде при различных углах падения лазерного луча. Из рисунка видно, что при перпендикулярном падении луча (принимается за 0 град) в спектре наблюдаются интенсивные полосы при 610 и около 1645 см⁻¹. Кроме того, интенсивность базовой линии спектра превышает 20000 единиц шкалы спектрометра, что также сопровождается индикацией перегрузки диодного фотоприемника. Подобное присутствие в спектре КР полос, принадлежащих подложке, наблюдали авторы [27, 28], изучавшие процесс химического синтеза ПАНИ на Si-подложке. Однако в данных работах не представлен спектр КР чистой Si подложки и единственной идентифицированной полосой Si обозначена полоса в области около 520 см-1. Среди работ по спектроэлектрохимии КР на Рt-электроде следует отметить работу [29], в которой, однако, рассмотрен достаточно узкий диапазон частот 1000-1700 см⁻¹. Это не позволяет подтвердить или опровергнуть наличие в спектре полосы при 610 см⁻¹ и, соответственно, оценить вклад в результирующий спектр КР остальных полос Pt подложки, представленных нами на рис. 2а. О вычитании спектра подложки из спектра исследуемых образцов в данной работе также не сообщается.

В нашем случае при последовательном увеличении угла падения лазерного луча на платиновый электрод в диапазоне 0-15 град наблюдается снижение интенсивностей полос 610 и 1645 см⁻¹ (рис. 2б), причем после достижения угла в 8 град интенсивность рассеяния при 610 см⁻¹ переходит в область отрицательных значений. Параллельно со снижением интенсивности полос происходит снижение и базовой линии спектра, и, соответственно, исчезает перегрузка фотоприемника. Наиболее вероятной причиной появления отрицательных значений интенсивности в области углов 8-15 град является наложение падающих и отраженных лучей на многочисленных границах раздела, присутствующих в ячейке. Таким образом, увеличивая угол падения луча можно добиться полного исчезновения полосы 610 см⁻¹ в спектре, что в случае платинового электрода, находящегося в деионизированной воде, происходит при угле в 8 град.



Рис. 2. Спектры КР платинового электрода в деионизированной воде при различных углах падения лазерного луча (а) и зависимости интенсивности характерных полос КР от угла падения луча (б).

По поводу природы полосы КР в области 610 см^{-1} можно сделать следующее предположение. В работе [30] изучали *in situ* спектры КР платинового монокристаллического электрода в водном растворе HClO₄. При увеличении потенциала в диапазоне 1.3–2.0 В (н. в. э.) авторы наблюдали рост полосы КР в области 594 см⁻¹ и приписывали ее колебаниям связей Pt–O, появляющихся в результате адсорбции кислорода на платине. С учетом того, что в цитируемой работе возбуждение КР проводили лазером другой длины волны (632 нм), наблюдаемая нами полоса также может быть приписана колебаниям связей Pt–O. К сожалению, область около 1600 см⁻¹ в данной работе не исследовалась.

Следует также отметить, что в КР-спектре платины в деионизированной воде (рис. 2а), снятом при угле 8 град, четко проявляются полосы при 800, 1200 см⁻¹ и широкая бесструктурная полоса в малоинформативной области 200—600 см⁻¹, а также присутствует остаточная полоса в области 1645 см⁻¹, что необходимо учитывать при анализе спектров полимерных пленок, нанесенных на такой электрод.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 3 2019

Резонно предположить, что угол 8 град, при котором минимизируется интенсивность полосы КР около 610 см⁻¹, не является универсальной константой и будет зависеть как от толщины пленки электроактивного полимера на электроде, так и от состава электролита.

Например, на рис. За представлены спектры КР пленки ПАНИ–НСІ на платиновом электроде при потенциале –0.2 В в водном растворе 1 М НСІ при различных углах падения лазерного луча.

Пленка ПАНИ в таких условиях находится в восстановленном состоянии (лейкоэмеральдин) и обладает минимальным поглощением излучения лазера 532 нм. В результате до подложки доходит значительно большая, чем при полуокисленном состоянии ПАНИ (эмеральдин), интенсивность излучения, возбуждающего КР, и соответственно, вклад сигналов подложки при 605 (610 для чистой Pt), 800 и 1627 (1645) см⁻¹ в суммарный спектр увеличивается. Это особенно заметно в спектре, снятом при угле падения луча 5 град (рис. 3а). В спектре, снятом при угле 11 град, наблюдается значительное снижение интенсивности характеристической полосы Pt-под-



Рис. 3. Спектры КР платинового электрода, покрытого электроосажденной пленкой ПАНИ–HCl, при потенциале –0.2 В (н. х. с. э.) в водном растворе 1 М HCl при различных углах падения лазерного луча (а) и зависимости интенсивности характерных полос КР от угла падения луча (б).

ложки при 605 см⁻¹, однако дальнейшее увеличение угла падения лазерного луча не приводит к ее полному исчезновению (рис. 3б).

Таким образом, перед измерением спектров КР пленок электроактивных полимеров при различных фиксированных потенциалах в каждом случае следует подбирать свой угол падения лазерного луча, при котором минимизируется влияние подложки, для чего необходимо исследовать угловую зависимость спектра КР данной конкретной пленки в состоянии с минимальным оптическим поглощением (в случае ПАНИ – в восстановленном состоянии).

По мере увеличения угла падения луча в диапазоне 5—11 град (рис. 36) параллельно примерно с 5-кратным снижением интенсивности полосы КР около 600 см⁻¹ происходит примерно 1.5-кратное снижение интенсивностей полос в областях 1627 и 1188 см⁻¹. Наиболее вероятно это связано со снижением в них вклада полос подложки, наблюдаемых на рис. 2а при 1645 и 1220 см⁻¹, соответственно. Полосу КР при 1627 см⁻¹ обычно приписывают валентным колебаниям одинарных связей С–С в бензольном кольце восстановленной формы ПАНИ, а полосу 1188 см⁻¹ – копланарным изгибам связей С–Н на периферии ароматического кольца [26 и ссылки в этой статье]. Поэтому предположить для этих полос усиление их интенсивности из-за явления гигантского КР (или англ. "surface enhancement") при перпендикулярном падении лазерного луча на электрод не представляется логичным. Интенсивность полосы в области около 800 см⁻¹ практически неизменна.

Определив, таким образом, оптимальный угол падения лазерного луча на электрод (11 град.) переходим к сравнительному исследованию спектров КР при различных потенциалах. Поскольку интегральная интенсивность спектров КР изменяется с изменением прозрачности пленки электроактивного полимера для представления спектров в сопоставимом виде мы (аналогично [26]) использовали процедуру их нормирования на интенсивность полосы 1188 см⁻¹. Такое нормирование представляется вполне обоснованным, поскольку число связей С–Н на периферии бензоидных и хиноидных колец ПАНИ в процессе окисления/восстановления практически не из-



Рис. 4. Спектры КР платинового электрода, покрытого электроосажденной пленкой ПАНИ–HCl, при различных фиксированных потенциалах (н. х. с. э.) в водном растворе 1 М HCl при различных углах падения лазерного луча: а – 0 град; б – 11 град.

меняется. Изменяется лишь частота деформационных колебаний этих связей.

На рис. 4 представлены наборы нормированных спектров пленок ПАНИ–НСІ на платиновом электроде, снятых при фиксированных потенциалах при двух различных углах падения луча. Спектры регистрировали на двух разных пленках, чтобы исключить влияние деструктивных процессов, происходящих при высоких анодных потенциалах, на последующие измерения. С учетом этого, а также влияния подложки при измерениях при перпендикулярном падении луча, незначительные отклонения в положении полос КР вполне допустимы.

На рис. 4а видно, что при перпендикулярном падении луча на электрод спектр пленки при потенциалах -0.2 и 0.0 В значительно зашумлен. Простое математическое вычитание спектра подложки приводит к еще большей зашумленности, поскольку не учитывает присутствие двух границ раздела: электрод/пленка и пленка/раствор. Исходя из высокой интенсивности полосы в области около 610 см⁻¹ и сравнивая эти спектры со спектром чистой платины (рис. 2а), можно утверждать, что большинство "шумовых" полос принадлежат подложке. В результате, в частности, в спектрах, снятых при -0.2 и 0.0 В, наблюдается довольно значительная интенсивность полосы в области около 1340 см⁻¹, обычно приписываемой валентным колебаниям связи C–N+• в катионрадикальных фрагментах эмеральдиновой (полуокисленной) формы ПАНИ [26 и ссылки в этой статье].

Предполагать существование большого числа катион-радикальных фрагментов в лейкоэмеральдиновой (восстановленной) форме ПАНИ при потенциале -0.2 В абсолютно нелогично. И действительно, в спектрах КР, снятых при -0.2 и 0.0 В, при угле падения луча 11 град (рис. 4б) полоса в области около 1340 см⁻¹ практически отсутствует и начинает появляться только после достижения потенциалов плюс 0.2 В. Это вполне соответствует общепринятой схеме редокспревращений в ПАНИ [31]. При дальнейшем росте потенциала в спектрах появляются и другие характерные полосы полуокисленного и окисленного состояний ПАНИ [26]: 1582 см⁻¹ (валентные колебания двойных связей С=С в хиноидном



Рис. 5. Спектры КР платинового электрода, покрытого электроосажденной пленкой ПАНИ–ПАМПСК, при различных потенциалах (н. х. с. э.) в водном растворе 1 М НСІ при различных углах падения лазерного луча: а – 0 град; б – 11 град.

кольце) и 1489 см⁻¹ (валентные колебания двойных связей C=N в иминной форме ПАНИ). Кроме того, происходит характерный сдвиг частоты копланарных деформационных колебаний связей C-H с 1188 до 1162 см⁻¹.

Важно отметить, что изменение угла падения луча не приводит к существенному изменению интенсивности и положения тех полос КР, на которые не накладываются сигналы подложки, что делает спектроэлектрохимические исследования при ненулевом угле падения лазерного луча вполне пригодными для анализа структуры электроактивного полимера.

На рис. 5 представлены аналогичные наборы нормированных спектров КР пленки комплекса ПАНИ–ПАМПСК, снятые при различных углах падения луча на электрод. При сравнении спектров, снятых при потенциале –0.2 В (восстановленное состояние ПАНИ), видно, что полоса в области 1340 см⁻¹ (катион-радикальные фрагменты) в спектре, снятом при перпендикулярном падении луча, имеет практически такую же интенсивность как и при других потенциалах, что не находит адекватного объяснения. Напротив, в спектре снятом при угле 11 град полоса в области 1340 см⁻¹ хотя и присутствует, но имеет меньшую интенсивность, чем при более высоких потенциалах. Следует отметить, что в предварительном эксперименте было установлено, что в спектре КР пленки ПАМПСК, политой на Pt-электрод и зашитой ионами кальция для предотвращения растворения, выраженные полосы в этой области отсутствуют.

Таким образом, сравнивая рис. 46 и 56 можно заключить, что в комплексе ПАНИ с полимерной кислотой катион-радикальные состояния сохраняются в ПАНИ вплоть до значительных степеней восстановления полимера. Исходя из представлений о гетерогенной структуре проводящих полимеров [23, 24], такая ситуация вполне объяснима, поскольку присутствие полимерной кислоты в пленке ПАНИ–ПАМПСК увеличивает в ней долю непроводящей фазы. В этих условиях порог перколяции между проводящими доменами ПАНИ наступает при менее катодных потенциалах, чем





Рис. 6. Зависимости частоты КР деформационных колебаний связей С–Н в бензоидных и хиноидных фрагментах ПАНИ от потенциала для пленок ПАНИ–НСІ (а) и ПАНИ–ПАМПСК (б) при различных углах падения лазерного луча: 0 град – треугольный маркер; 11 град – квадратный маркер.

это имеет место в пленке ПАНИ без поликислоты. Оставшиеся в пленке положительно заряженные катион-радикальные фрагменты образуют так называемый "заторможенный заряд" [32] или англ. "trapped charge" [33].

Другой характерной областью спектров КР пленок ПАНИ является диапазон 1150–1200 см⁻¹, который ранее был успешно использован для определения степени окисленности полимера [29]. Поэтому нами также было предпринято исследование влияния угла падения лазерного луча на результаты спектроэлектрохимии КР в этой области.

На рис. 6 представлены зависимости частоты КР деформационных колебаний связей С–Н в бензоидных и хиноидных фрагментах ПАНИ для пленок ПАНИ–НСІ и ПАНИ–ПАМПСК в водном растворе 1 М НСІ от потенциала.

На рис. ба видно, что при изменении угла падения лазерного луча с 0 до 11 град. удается зарегистрировать более резкое снижение частоты КР, отвечающее увеличению доли хиноидных фрагментов в макромолекуле ПАНИ с ростом потенциала. Практически идентичные результаты для пленки ПАНИ–НСІ на Pt-электроде были получены в работе [29], однако оценить адекватность вычитания сигнала подложки из спектров ПАНИ в данной статье не представляется возможным, поскольку диапазон около 600 см⁻¹ в ней не представлен.

Еще более информативными оказались измерения при угле падения лазерного луча в 11 град в случае пленки ПАНИ–ПАМПСК. На рис. 6б видно, что увеличение угла падения лазерного луча на подложку позволяет значительно повысить точность определения порога перехода лейкоэме-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 3 2019

ральдин-эмеральдин. Это, по-видимому, связано с наличием в пленке комплекса ПАНИ с поликислотой дополнительных центров рассеяния, образованных макромолекулами ПАМПСК, свернутыми в клубки. Влияние таких центров рассеяния снижается при уменьшении интенсивности отраженного от подложки излучения, повторно проходящего через пленку полимера и достигающего спектрометра, что происходит при увеличении угла падения лазерного луча на электрод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что при проведении экспериментов по спектроэлектрохимии комбинационного рассеяния, изменяя угол падения лазерного луча на платиновый электрод, можно минимизировать влияние подложки на интерпретацию результатов. Это особенно важно при исследовании пленок электроактивных, в частности проводящих, полимеров, поскольку при протекании электрохимических процессов в таких пленках могут меняться спектр поглощения, показатель преломления и толщина. Используя такой подход к сравнительному исследованию пленок полианилина, полученных в присутствии неорганической (HCl) и полимерной (ПАМПСК) кислот, удалось показать, что катион-радикальные состояния сохраняются в пленках комплексов ПАНИ-ПАМПСК в области гораздо более катодных потенциалов по сравнению с пленками ПАНИ-HCl. Это связано с присутствием в первых непроводящей фазы поликислоты, в результате чего перколяция между проводящими доменами ПАНИ исчезает при меньших степенях электрохимического дедопирования. С другой стороны, наличие большого числа таких остаточных проводящих областей в пленках, допированных поликислотой, может быть причиной расширенного pH-диапазона электроактивности, обычно наблюдаемого в таких системах. Кроме того, при увеличении угла падения лазерного луча удается зарегистрировать более резкое снижение частоты КР, отвечающее увеличению доли хиноидных фрагментов в макромолекуле ПАНИ, с ростом потенциала, что позволяет более точно проводить определение степени окисленности проводящего полимера.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-53-18009 Болг_а), Национального научного фонда Болгарии (Проект ДНТС/Русия 02/18) и Минобрнауки РФ (разработка методики и установки). Статья посвящается памяти В.В. Середникова, без которого создание установки было бы невозможным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Inzelt, G., *Conducting polymers*, Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2012, p. 149–171.
- Nekrasov, A.A., Gribkova, O.L., Ivanov, V.F., and Vannikov, A.V., Electroactive films of interpolymer complexes of polyaniline with polyamidosulfonic acids: advantageous features in some possible applications, *J. Solid State Electrochem.*, 2010, vol. 14, no. 11, p. 1975.
- Das, T.K. and Prusty, S., Review on conducting polymers and their applications, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 2012, vol. 51, no. 14, p. 1487.
- 4. Sonmez, G., Polymeric electrochromics, *Chem. Commun.*, 2005, no. 42, p. 5251.
- Nunes, M., Araújo, M., Fonseca, J., Moura, C., Hillman, R., and Freire, C., High-performance electrochromic devices based on poly[Ni(salen)]-type polymer films, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, no. 22, p. 14231.
- Wolfart, F., Hryniewicz, B.M., Góes, M.S., Corrêa, C.M., Torresi, R., Minadeo, M.A.O.S., Córdoba de Torresi, S.I., Oliveira, R.D., Marchesi, L.F., and Vidotti, M., Conducting polymers revisited: applications in energy, electrochromism and molecular recognition, *J. Solid State Electrochem.*, 2017, vol. 21, no. 9, p. 2489.
- 7. Neo, W.T., Ye, Q., Chua, S.-J., and Xu, J., Conjugated polymer-based electrochromics: materials, device fabrication and application prospects, *J. Mater. Chem. C*, 2016, vol. 4, no. 31, p. 7364.
- 8. Yang, Y., Polymer electroluminescent devices, *MRS Bull.*, 1997, vol. 22, no. 6, p. 31.
- Ahn, S., Jeong, S.-H., Han, T.-H., and Lee, T.-W., Conducting polymers as anode buffer materials in organic and perovskite optoelectronics, *Adv. Opt. Mater.*, 2017, vol. 5, no. 3, p. 1600512.
- Бабкова, Т.А., Кондратьев, В.В., Шевалдышева, Д.И., Исследование процесса окисления гидразина на пленках поли-3,4-этилендиокситиофена с вклю-

чениями наночастиц палладия, Электрохимия, 2013, Т. 49, № 3, С. 288–294. [Babkova, Т.А., Kondratiev, V.V., and Shevaldysheva, D.I., Oxidation of hydrazine on poly-3,4-ethylenedioxythiophene polymer films with inclusions of palladium nanoparticles, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2013, vol. 49, no. 3, p. 259]

- Vereshchagin, A.A., Sizov, V.V., Verjuzhskij, M.S., Hrom, S.I., Volkov, A.I., Danilova, J.S., Novozhilova, M.V., Laaksonen, A., and Levin, O.V., Interaction of amines with electrodes modified by polymeric complexes of Ni with salen-type ligands, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 211, no. 3, p. 726–734.
- 12. Tsakova, V. and Seeber, R., Conducting polymers in electrochemical sensing: factors influencing the electroanalytical signal, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2016, vol. 408, no. 26, p. 7231.
- 13. Исакова, А.А., Инденбом, А.В., Якобсон, О.Д., Грибкова, О.Л., Бревнов, В.В., Гарина, Е.О., Ванников, А.В. Влияние структуры поверхности пленок полианилина на адсорбщию вирусов гриппа А и антител к ним. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 4. С. 424. [Isakova, А.А., Indenbom, A.V., Yakobson, O.D., Gribkova, O.L., Brevnov, V.V., Garina, E.O., and Vannikov, A.V., The influence of the surface structure of polyaniline films on the adsorption of influenza A viruses and antibodies to them, Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces, 2016, vol. 52, no. 4, p. 677.]
- Mažeikienė, R., Niaura, G., and Malinauskas, A., A comparative Raman spectroelectrochemical study of selected polyaniline derivatives in a pH-neutral solution, *Synth. Met.*, 2010, vol. 160, no. 9–10, p. 1060.
- 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.
- Liu, C., Zhang, J., Shi, G., and Chen, F., Doping level change of polyaniline film during its electrochemical growth process, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, vol. 92, no. 1, p. 171.
- 17. 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.
- Wang, X., Bernard, M.C., Deslouis, C., Joiret, S., and Rousseau, P., Kinetic reactions in thin polyaniline films revisited through Raman–impedance dynamic coupling, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, no. 10, p. 3485.
- Ćirić-Marjanović, G., Trchová, M., Matějka, P., Holler, P., Marjanović, B., and Juranić, I., Electrochemical oxidative polymerization of sodium 4-amino-3-hydroxynaphthalene-1-sulfonate and structural characterization of polymeric products, *React. Funct. Polym.*, 2006, vol. 66, no. 12, p. 1670.
- Некрасов, А.А., Иванов, В.Ф., Грибкова, О.Л., Ванников, А.В. О роли димеров катион-радикалов в процессе электрохимического окисления-восстановления полианилина: данные метода циклической вольтабсорптометрии в присутствии различных противоанионов. Электрохимия. 2004.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 3 2019

T. 40. \mathbb{N} 3. C. 284. [Nekrasov, A.A., Ivanov, V.F., Gribkova, O.L., and Vannikov, A.V., On the role played by dimers of radical cations in the process of electrochemical oxidation—reduction of polyaniline: the data that were obtained using the method of cyclic voltabsorptometry in the presence of counteranions of a diverse nature, *Russ. J. Electrochem.*, 2004, vol. 40, no. 3, p. 249.]

- Abrantes, L.M., Correia, J.P., Savic, M., and Jin, G., Structural modifications during conducting polymer formation—an ellipsometric study, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46, no. 20–21, p. 3181.
- Barbero, C., Nanoscale dimensional changes and optical properties of polyaniline measured by in situ spectroscopic ellipsometry, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, vol. 141, no. 4, p. 859.
- Ivanov, V.F., Gribkova, O.L., Novikov, S.V., Nekrasov, A.A., Isakova, A.A., Vannikov, A.V., Meshkov, G.B., and Yaminsky, I.V., Redox heterogeneity in polyaniline films: from molecular to macroscopic scale, *Synth. Met.*, 2005, vol. 152, no. 1–3, p. 153.
- O'Neil, K.D., Shaw, B., and Semenikhin, O.A., On the origin of mesoscopic inhomogeneity of conducting polymers, *J. Phys. Chem. B*, 2007, vol. 111, no. 31, p. 9253.
- Joo, J., Oh, E.J., Min, G., MacDiarmid, A.G., and Epstein, A.J., Evolution of the conducting state of polyaniline from localized to mesoscopic metallic to intrinsic metallic regimes, *Synth. Met.*, 1995, vol. 69, nos. 1–3, p. 251.
- 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.

- Ćirić-Marjanović, G., Trchová, M., Stejskal, J., The chemical oxidative polymerization of aniline in water: Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.*, 2008, vol. 39, p. 1375. doi 10.1002/jrs.2007
- Trchová, M., Morávková, Z., Bláha, M., and Stejskal, J., Raman spectroscopy of polyaniline and oligoaniline thin films, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 122, p. 28.
- 29. Bernard, M.C. and Hugot-Le Goff, A., Quantitative characterization of polyaniline films using Raman spectroscopy, *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 52, p. 595.
- Huang, Y.-F., Kooyman, P.J., and Koper, M.T.M., Intermediate stages of electrochemical oxidation of single-crystalline platinum revealed by in situ Raman spectroscopy, *Nat. Commun.*, 2016, vol. 7, p. 12440.
- Huang, W.-S., Humphrey, B.D., and MacDiarmid, A.G., Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, 1986, vol. 82, no. 8, p. 2385.
- 32. Алпатова, Н.М., Семенихин, О.А., Овсянникова, Е.В., Эренбург, М.Р., Ефимов, О.Н., Белов, М.Ю., Казаринов, В.Е. Два вида заторможенного заряда в электронпроводящих полимерах тиофенового ряда. Электрохимия. 2000. Т. 36. № 9. С. 1045. [Alpatova, N.M., Semenikhin, O.A., Ovsyannikova, E.V., Erenburg, M.R., Efimov, O.N., Belov, M.Y., and Kazarinov, V.E., Two types of retarded charge in the electron-conducting thiophene polymers, *Russ. J. Electrochem.*, 2000, vol. 36, no. 9, p. 919.]
- 33. Semenikhin, O.A., Ovsyannikova, E.V., Ehrenburg, M.R., Alpatova, N.M., and Kazarinov, V.E., Electrochemical and photoelectrochemical behaviour of polythiophenes in non-aqueous solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 2000, vol. 494, no. 1, p. 1.