

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ ПЛЕНКИ ПОЛИАНИЛИНА И РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

ABSTRACT: Sensors of active gas components, acidity of environment and hydrogen ions are of interest for many fields of medicine, biology and ecology. Such sensors are successfully made using electroconductive polymers (including polyaniline) transition effect from conducting to non-conducting state. Transition kinetics of conjugated compounds from dielectric state to conductive state and in reverse was studied. Dependences of voltage between the electrodes (one of which is covered with polyaniline layer) on time were measured after submerging them into solutions with different pH. Observed occurrence of voltage was interpreted as a result of excessive charge formation in metal electrode near the boundary with polyaniline film.

Полианилин (ПАНИ) является представителем класса полисопряженных соединений, иногда называемых синтетическими металлами [1,2]. Его можно перевести из диэлектрического в проводящее состояние путем допирования. Допирование – введение носителей заряда в полимер – может осуществляться путем выдержки образца ПАНИ в растворах кислот. При этом происходит протонирование полианилина и достаточно резкий его переход в проводящую форму в интервале pH допирующего раствора 2,8-2,3. Возврат в непроводящее состояние происходит при депротонировании путем выдержки в растворах с  $\text{pH} > 7$ . Именно существование такого перехода является основой для создания датчиков на ПАНИ [3].

Представляет интерес установление характерного времени отклика электропроводящих полимеров на изменение окружающей среды. Это означает, что необходимо исследовать кинетику перехода полисопряженных соединений из непроводящего состояния в проводящее и обратно.

В работе изучались зависимости разности потенциалов между электродами (один из которых покрыт пленкой ПАНИ), помещенными в раствор, от времени при различной кислотности раствора.

Установка для проведения опыта состоит из измерительной ячейки, инструментального усилителя, цифрового регистратора и ПК. Измерительная ячейка представляет собой кювету, в которую наливается раствор ортофосфорной кислоты с  $\text{pH}=1-3$  или раствор аммиака в воде с  $\text{pH}=11$  и погружаются два электрода: золотой и золотой со слоем ПАНИ. Слой ПАНИ получен методом прямой электрохимической полимеризации из раствора на золотую подложку. Толщина полианилинового слоя составляет около 200 нм. Электроды помещены в стеклянные трубки, которые исключают их слипание в растворе.

После заполнения кюветы раствором в нее с помощью микролифта одновременно погружаются оба электрода. В растворе происходит переход пленки ПАНИ в проводящее или непроводящее состояние (в зависимости от pH). При протонировании пленки ПАНИ в растворе кислоты возникает разность потенциалов. Сигнал, обусловленный возникающей разностью потенциалов, идет на инструментальный усилитель ( $K_{yc}=100$ ), далее на цифровой регистратор, а затем на ПК.

При погружении электродов в воду ( $\text{pH}=6,6$ ) разности потенциалов не возникает. После погружения электродов в раствор кислоты почти мгновенно возникает разность потенциалов 34,5-45мВ. Затем она уменьшается и выходит на постоянный уровень 27мВ для раствора с  $\text{pH}=1,2$  и 37,5мВ для растворов с  $\text{pH}=1,93 - 3,0$ . Постоянное значение достигается за 50–70 с.

При погружении электродов в раствор аммиака с  $\text{pH}=11$  также происходит скачок разности потенциалов 37,5 мВ, затем она уменьшается до нуля. Время выхода потенциала на

нулевой уровень для пленок, протонировавшихся в растворах с различной кислотностью, различается и составляет от 40 до 20 с.

Наблюдаемое возникновение разности потенциалов может быть обусловлено появлением избыточного заряда в металлическом электроде на границе с полианилиновой пленкой. При погружении электродов в раствор полианилиновая пленка протонируется. При приближении протона к границе ПАНИ-металл происходит туннелирование электрона из металла и рекомбинация носителей заряда с образованием нейтральной частицы. Это связано с тем, что работа выхода золота равняется 5,2эВ, а потенциал ионизации атома водорода почти 11эВ, то есть энергетический уровень протона находится существенно ниже уровня Ферми в металле. При этом на границе металл – ПАНИ возникает нескомпенсированный положительный заряд. Высказанные предположения подтверждаются и тем, что при погружении электродов в воду разности потенциалов не возникает.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. А.М.Тимонов, С.В.Васильева // Соросовский образовательный журнал, 2000, Т.3, №3,С. 33–39. ([http://www.issep.rssi.ru/pdf/003\\_033.pdf](http://www.issep.rssi.ru/pdf/003_033.pdf))/
2. Ф.Гарнье. // Успехи физических наук, 1989, Т. 157, № 4, С. 513–527. ([http://www.ufn.ru/ufn89/ufn89\\_3/513.pdf](http://www.ufn.ru/ufn89/ufn89_3/513.pdf)).
3. Н.В.Агринская Молекулярная электроника. // СПб.: Издательство СПбГПУ, 2004, С. 37 – 53.