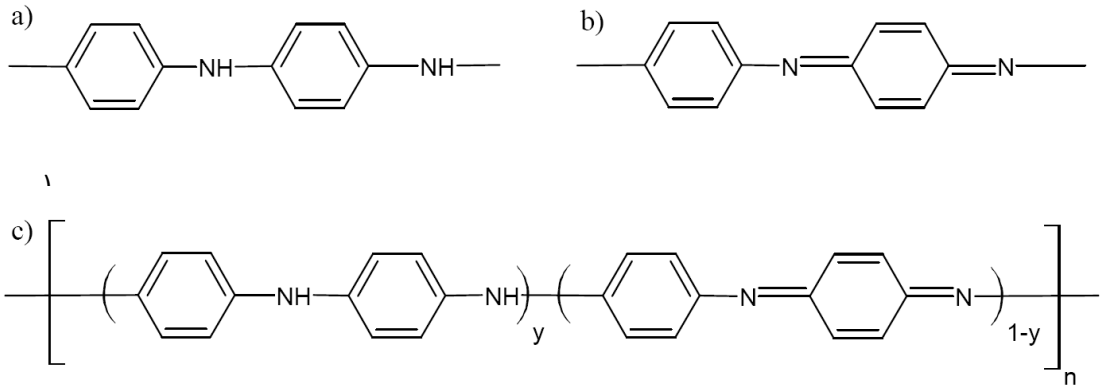
Polimery przewodzące. Elektrochemiczna synteza polianiliny i badanie jej właściwości

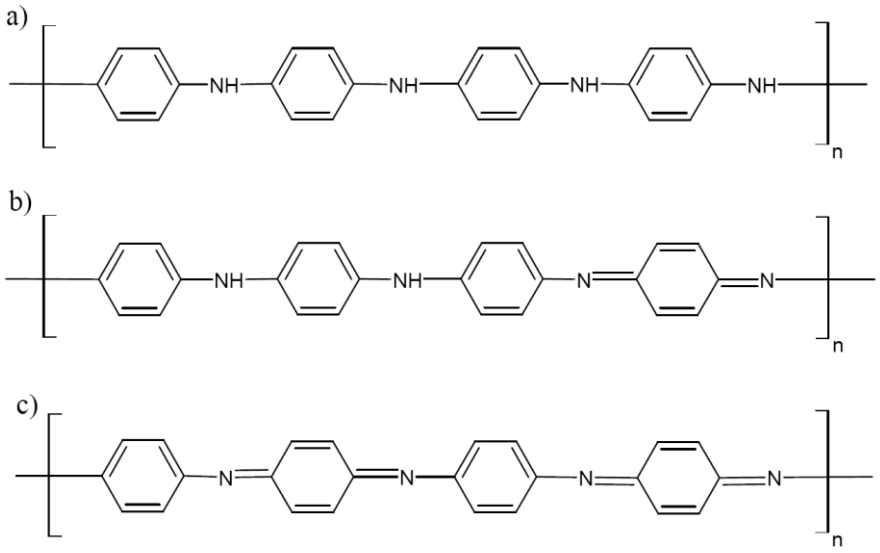
1. Wprowadzenie

1.1. Struktura polianiliny

W obrębie cząsteczki polianiliny można wyróżnić jednostki o różnej budowie chemicznej. Jednostka zredukowana zawiera ugrupowania składające się z dwóch pierścieni aromatycznych i dwóch grup aminowych –NH-, natomiast jednostka utleniona zawiera pierścień chinoidowy, pierścień aromatyczny i dwie grupy iminowe –N=.



Ze względu na ilość poszczególnych jednostek w cząsteczce polianiliny możemy wyróżnić jej różne formy. Całkowicie zredukowana – leukoemeraldyna (bezbarwna), całkowicie utleniona – pernigranilina (fioletowa) oraz emeraldyna (zielona lub niebieska), zawierająca 50% jednostek utlenionych.

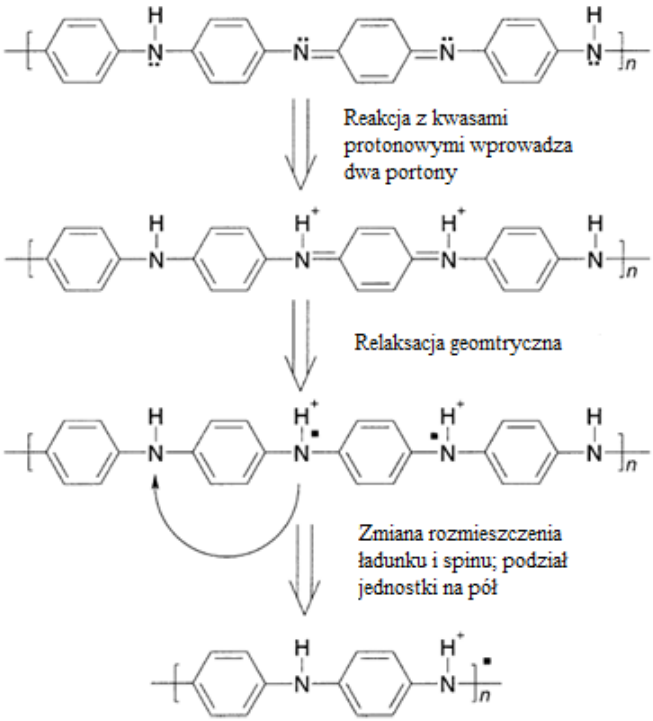


Polianilina a) całkowicie zredukowana (leukoemeraldyna); b) o zawartości 50% jednostek utlenionych (emeraldyna); c) całkowicie utleniona (pernigranilina) [22]

1.2. Uzyskiwanie formy przewodzącej

Polianilina może zostać przeprowadzona w formę przewodzącą (domieszkowana) dwoma sposobami:

- poprzez protonowanie emeraldyny;
- poprzez utlenienie (chemiczne bądź elektrochemiczne) leukoemeraldyny.

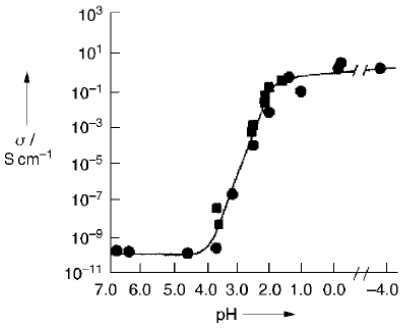


Graficzne przedstawienie konwersji polianiliny z formy nieprzewodzącej (emeraldyny) do formy przewodzącej (sól emeraldyny) przez protonowanie (na rysunku pominięto aniony)

Początkowo protonowaniu ulegają atomy azotu grupy iminowej tworząc kation, natomiast aniony zostają uwięzione wewnątrz warstwy polimeru. Dochodzi do utworzenia tzw. bipolaronu.

Następnie zachodzi przegrupowanie ładunków doprowadzając do powstania kationorodnika, tzw. polaronu, struktury odpowiedzialnej za przewodnictwo polianiliny, zawierającej jeden niesparowany elektron, oraz dochodzi do podziału na pół jednostki powtarzającej się. Proces ten zachodzi bez zmiany liczby elektronów. W polaronie polianiliny wszystkie pierścienie są aromatyczne, zaś na co drugim atomie azotu zlokalizowany jest kationorodnik.

Domieszkowanie kwasami protonowymi pozwala na przejście z formy półprzewodzącej jaką jest emeraldyna do formy o wysokim przewodnictwie jaką jest sól emeraldyny. Przewodnictwo uzyskanej soli emeraldyny zależy od stopnia sprotonowania, a zatem od pH roztworu kwasu. Przykładowo protonowanie emeraldyny za pomocą wodnego roztworu HCl pozwala na uzyskanie wzrostu przewodnictwa o 9 - 10 rzędów wielkości, dając całkowite sprotonowanie iminowych atomów azotu w roztworze o stężeniu 1M.



Zmiana przewodnictwa emeraldyny w funkcji pH domieszkującego roztworu HCl podczas procesu protonowania.

1.3. Otrzymywanie polianiliny na drodze polimeryzacji elektrochemicznej

Najłatwiej uzyskać polianilinę utleniając ją chemicznie w środowisku kwaśnym. Otrzymany polimer trudno się rozpuszcza. Jeśli planuje się wykorzystać polianilinę osadzoną na elektrodzie, to prościej otrzymać ją od razu na elektrodzie przez utlenianie anodowe.

Metody elektrochemiczne stosowane do otrzymywania PANI to [38]:

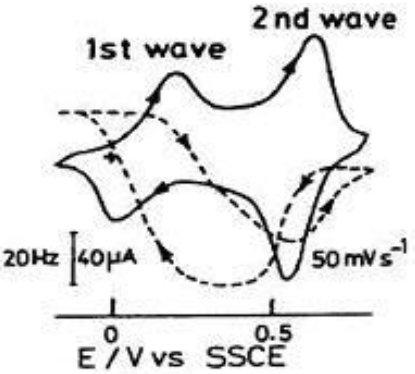
- metoda galwananostatyczna (metoda stałoprądowa);
- metoda potencjostatyczna (metoda stałego potencjału);
- metoda potencjodynamiczna (metoda cyklicznych zmian potencjału).

1.4. Procesy redoks zachodzące w warstwie PANI modyfikującej powierzchnie elektrody

W wyniku procesu elektropolimeryzacji otrzymujemy warstwę polimeru pokrywającą powierzchnię elektrody. Reakcjom utleniania i redukcji, zachodzącym w tej warstwie towarzyszy transport jonów, jak również może wystąpić transport rozpuszczalnika w głąb warstwy.

Procesy redoks w filmie PANI w środowisku wodnym:

Na poniższym rysunku pokazano woltamogram (linia ciągła) z nałożonym wykresem z danymi z mikrowagi kwarcowej (linia przerywana). W roztworze wodnym przy utlenianiu masa wzrasta, natomiast spada jej wielkość podczas redukcji. W pierwszym piku anodowym jest to w związku z transportem H^+ i HSO_4^-, przy czym udział anionu w zmianie masy jest dominujący ze względu na znacznie większą masę cząsteczkową od protonu.



Woltamogram cykliczny i krzywe częstotliwość-potencjał dla procesów redoks warstwy PANI pokrywającej elektrodę kwarcową w 1.0 M H_2SO_4 . Zwiększające się częstotliwości oznaczają spadek masy, a zmniejszające się, jej wzrost (linia przerywana).

Obserwujemy zmianę formy polianiliny z leukomeraldyny na emeraldynę. Emeraldyna jest protonowana w roztworze kwasowym tworząc kationorodnik, formę o wysokim przewodnictwie (polaron). Podczas drugiej fali obserwujemy zmniejszenie masy wynikającej z deprotonowania azotów w polianilinie i następującego po nim wyrzuceniu anionów z warstwy polimeru. Następuje utlenienie soli emeraldyny do pernigraniliny, czyli formy o niskim przewodnictwie.

Te dwa zestawy pików są zatem związane z następującymi procesami:

pierwszy pik:

$$\text{-Ph-NH-Ph-NH- } + HSO_4^- \leftrightarrow \text{ -Ph-NH}^{+\bullet}\text{-Ph-NH- } + e^-$$
$$HSO_4^-$$

drugi pik:

$$\text{-Ph-NH}^{+\bullet}\text{-Ph-NH- } \leftrightarrow \text{=Ph=N-Ph-N= } + HSO_4^- + 2H^+ + e^-$$
$$HSO_4^-$$

(W tekście wykorzystano fragmenty wstępu do pracy dyplomowej Alicji Obary (obrona 2010)).

2. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zbadanie syntezy polianiliny na drodze jej elektrochemicznego utleniania metodą cyklicznego przemiatania potencjału w środowisku kwaśnym. Polianilina jest polimerem elektroaktywnym i jej powstawania będzie widoczne na woltamperogramie jako narastające fale utleniania i redukcji tworzącego się polimeru. Aniony kwasu odgrywają aktywną rolę zarówno w procesie polimeryzacji, jak i utleniania i redukcji samego polimeru. Różne zespoły studentów będą prowadziły syntezę w środowisku różnych kwasów.

Warstwa polianiliny wytworzona na elektrodzie będzie poddawana następnym badaniom. Oznaczane będą potencjały redoks dla samej polianiliny w różnych środowiskach, badana będzie też zależność elektroaktywności i przewodnictwa w buforach o różnych pH.

3. Wykonanie ćwiczenia

Synteza polianiliny na elektrodzie z węgla szklistego lub platynowej w 0,5 M roztworze kwasu (różne zespoły będą używały różnych kwasów – siarkowego, nadchlorowego i solnego).

3.1. Przygotowanie

Wkładamy elektrodę pomocniczą (drut platynowy) i elektrodę Ag/AgCl zamocowaną w kluczu elektrolitycznym wypełnionym 3 M roztworem NaCl. Należy pamiętać o wcześniejszym przepchnięciu roztworu NaCl przez spiek, by go całkowicie wypełnić tym roztworem i wypchnąć z niego powietrze.

Do naczyńka elektrochemicznego wlewamy odmierzone pipetą 3,5 ml kwasu.

Roztworu nie trzeba odpowietrzać. Ćwiczenie może być wykonane w atmosferze powietrza.

Rejestrujemy pierwsze woltamogramy w zakresie −200 do +1800 mV aż do ustabilizowania się ich kształtu.

Do naczyńka dodajemy 70 µl czystej aniliny (wyciągniętej z zamrażalnika). Anilina musi być idealnie czysta, tzn. bezbarwna. Często wytrącają się kryształki soli aniliny. Należy je rozpuścić w kwasie kontynuując mieszanie roztworu.

3.2. Polimeryzacja aniliny

Od tego momentu pomiary muszą być wykonywane dokładnie według przepisu, z zastosowaniem podanych w nim przerw czasowych. Wszystkie skany wykonujemy z szybkością 50 mV/s.

- Pojedynczy skan od −300 mV do +1900 mV (jeden segment, tylko w jedną stronę)
- Przerwa, bez mieszania, 60 s
- pięć cykli (10 segmentów) w zakresie −300 mV do +900 mV
- Przerwa 30 s
- pięć cykli (10 segmentów) w zakresie −300 mV do +900 mV

3.3. Badanie wizualne elektrody

Elektrodę należy wyciągnąć z naczyńka elektrochemicznego, delikatnie opłukać wodą destylowaną (warstwa polianiliny jest delikatna, proszę postępować z nią ostrożnie)

Oglądamy warstwę polianiliny, jeśli możliwe, przez szkło powiększające, notując jej kolor.

3.4. Zachowanie się polianiliny w czasie utleniania i redukcji

3.4.1. Zachowanie się w kwasie

Z naczyńka wylać roztwór aniliny, opłukać naczyńko i pozostałe elektrody wodą destylowaną i nalać porcję kwasu (nie trzeba dokładnie odmierzać objętości)

Włożyć elektrodę i wykonać kilka cykli w zakresie −300 mV do +900 mV (np. 5 cykli, czyli 10 segmentów).

Następnie wykonać pojedynczy skan w zakresie −300 do +900 mV (jeden segment) – wyciągnąć elektrodę i obejrzeć, zanotować kolor.

Wykonać pojedynczy skan w zakresie +900 do −300 mV (jeden segment) – wyciągnąć elektrodę i obejrzeć, zanotować kolor.

3.4.2. Zachowanie się w roztworze obojętnym

Wylać roztwór kwasu, opłukać, wlać 0,2 M roztwór KNO_3.

Włożyć elektrodę i wykonać kilka cykli w zakresie −200 mV do +800 mV (np. 5 cykli, czyli 10 segmentów).

3.4.3. Zachowanie się w roztworze alkalicznym

Wylać roztwór KNO_3, opłukać, wlać 0,1 M roztwór NaOH

Włożyć elektrodę i wykonać kilka cykli w zakresie −300 mV do +900 mV (np. 5 cykli, czyli 10 segmentów).

4. Sprawozdanie

We wstępie do sprawozdania proszę opisać krótko jak dochodzi do utworzenia się form przewodzących w wyniku utleniania aniliny. Następnie należy przedstawić skrótowo wykonanie ćwiczenia wraz z parametrami stosowanymi do rejestracji woltamogramów.

Przedstawienie wyników należy podzielić na części odpowiadające wykonywaniu ćwiczenia.

1. Polimeryzacja

   Umieścić osobno woltamogram z pierwszego skanu utleniania aniliny. Następnie umieścić woltamogram z nałożonymi na siebie dwoma etapami polimeryzacji. Z woltamogramów odczytać potencjały pików – utleniania aniliny (z pierwszego skanu), a następnie potencjały pików utleniania i redukcji polianiliny (zwykle obecne są po trzy procesy utleniania i redukcji – należy pamiętać, że dodatnie są prądy dla procesów anodowych).

   Z wykresów scałkowanych woltamogramów dla procesu polimeryzacji odczytać wielkości ładunku elektrycznego, zużytego w poszczególnych skanach. Skany zaczynają się od −0,3 V i kończą przy tym potencjale. Należy odczytać wartości ładunków przy −0,3 V. Rozdzielenie etapów powoduje zresetowanie licznika. Do wartości odczytywanych z woltamogramu scałkowanego dla etapu drugiego polimeryzacji należy dodać wartość końcową z pierwszego etapu. Na podstawie tych danych należy sporządzić wykres zależności ładunku od numeru skanu. Dla drugiego etapu pierwszy skan ma numer 6.

2. Sprawdzanie właściwości polianiliny

   Należy wydrukować parami woltamogramy i scałkowane woltamogramy rejestrowane w kwasie siarkowym, roztworze obojętnym oraz w 0,2 NaOH. Proszę skomentować wyniki pod względem odwracalności procesów, stałości i wielkości ładunku w czasie kolejnych cykli utleniania i redukcji polianiliny. Z części liniowej scałkowanego woltamogramu rejestrowanego w kwasie należy wyliczyć pojemność elektryczną ($C = \Delta Q/\Delta E$). Wyliczoną pojemność proszę porównać z pojemnościami zwykłych kondensatorów stosowanych w radiotechnice, dodając komentarz dotyczący wielkości pojemności z uwzględnieniem wielkości samego kondensatora (tutaj warstwy polianiliny).