Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2021

© Тверской государственный университет, 2021

УДК 544.023

Краткое сообщение

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ ОБРАТИМОГО ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

А.А. Крылов, А.И. Иванова, В.Г. Алексеев, М.А. Феофанова, Н.В. Баранова

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

170002, Тверь, Садовый пер, 35

Krylov.AA@tversu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.228

Аннотация: Методом растровой электронной микроскопии исследована морфология поверхности пленок полупроводниковых полимеров: полианилина, поли-о-толуидина, поли- α -нафтиламина. Пленки получены электрохимическим синтезом из подкисленных минеральными кислотами растворов их мономеров методом циклической вольтамперометрии. Пленки сформированы на платиновых подложках, сделанных по принципу биметаллических пластинок. Процессы обратимого окисления и восстановления полученных пленок осуществляли с применением электрического тока в водных растворах соляной кислоты, что приводило к допированию полимеров хлорид анионами. Показано, что поверхность пленок полианилина и поли-о-толуидина имеет схожую структуру, состоящую из многочисленных сферических зерен размером от 1 до 5 мкм. Поверхность пленок поли- α -нафтиламина существенно отличается и состоит из дендронов и крупных пор. При этом, во всех случаях наблюдаемые надмолекулярные образования для пленок в окисленном состоянии имеют несколько больший размер, чем для пленок в восстановленном состоянии, что обусловлено изменением конформации макромолекул.

Ключевые слова: *полупроводниковые полимеры, полианилин, поли-о-толуидин, поли- α -нафтиламин, электрохимический актуатор, растровая электронная микроскопия.*

1. Введение

В настоящее время резко возрос интерес к полупроводниковым полимерам (ППП), которые находят применение в различных сферах производства. На этом фоне выделился полианилин, который стали использовать в качестве «подвижного» механизма в фотовольтонике. Однако данный полимер нашел применение в различных сенсорах [1-3]. Ранее было показано, что для плёнок полианилина (ПАНИ) наблюдается электромеханический эффект, состоящий в изменении их геометрических размеров в процессе электрохимического окисления-восстановления[4]. Подобный эффект был обнаружен у его структурных аналогов, таких как поли-о-толуидин (ПОТ)[5], поли- α -нафтиламин (ПНА)[6]. В ряде работ данный эффект связывают с изменением конформации макромолекул полупроводникового полимера в процессе окисления и восстановления, ссылаясь на результаты компьютерного моделирования [7, 8]. Форма и размер получаемых частиц полимера зависят от условий синтеза, в частности, pH среды, природы окислителя и катализатора (если используется) [9]. Размерные характеристики частиц полианилина имеют

большой разброс. Диаметр эквивалентной сферы для многогранников от десятков до сотен нм; сферы и глобулы от сотни нм до нескольких мкм; пластины толщиной в несколько нм и диаметром около 1 нм; стержни толщиной от 50 нм до нескольких сотен нм и в длину десятков и сотен мкм; дендримеры размером до 10 мкм [10, 11].

2. Объект исследования

В качестве объекта исследования были выбраны полупроводниковые полимеры полианилинового ряда: полианилин, поли-о-толуидин и поли- α -нафтиламин. Синтез полимеров осуществлялся методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) из растворов мономеров. Синтез осуществлялся на платиновую подложку, покрытую с одной стороны диэлектрическим лаком, для предотвращения осаждения полимера. Для синтеза полианилина и поли-о-толуидина были приготовлены 0,2 М растворы анилина гидрохлорида и толуидина гидрохлорида в 1 М соляной кислоте, скорость развертки потенциала составляла 50,6 мВ/с. Для синтеза поли- α -нафтиламина использовался 0,5 М раствор 1-нафтиламина в 2 М спиртовом растворе серной кислоты при скорости развертки потенциала 85 мВ/с в диапазоне от –200 до 600 мВ. Была проведена предварительная «активация» поверхности платиновой подложки нанесением слоя полианилина. В результате получался электрохимический актуатор (ЭХА), принципиальная схема которого представлена на рис. 1.

Рис. 1. Устройство ЭХА [4]: 1 – сигнальный кабель, 2 – платиновая подложка, 3 – слой полимера, 4 – изоляционный лак.

3. Методика исследования

Для исследования поверхностного слоя ППП в режиме потенциостата на ЭХА подавался потенциал, при котором происходило его окисление, либо восстановление, что приводило к отклонению нижнего конца в сторону полимерной пленки. После снятия потенциала образец промывали дистиллированной водой и изучали структуру на растровом микроскопе. Микроструктура поверхности полимерных пленок полианилина, поли-о-толуидина и поли- α -нафтиламина исследовалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JEOL JSM 6610LV при различных увеличениях в режимах вторичных и отраженных электронов с ускоряющим напряжением 15–20 кэВ.

Пробоподготовка заключалась в создании проводящего слоя платины на поверхности образцов методом магнетронного напыления.

4. Результаты исследования

Согласно результатам РЭМ исследований, в восстановленном состоянии на поверхности полианилина наблюдается большое количество небольших (диаметром около двух микрон) сферических зерен (см. рис. 2).

Рис. 2. Поверхность пленки полианилина, восстановленного при потенциале -200 мВ. Масштабная метка 10 мкм.

Рис. 3. Поверхность пленки полианилина, полученная химическим путем, с использованием персульфата аммония [11].

Рис. 4. Поверхность пленки полианилина при потенциале 800 мВ. Масштабная метка 10 мкм.

Полученные снимки согласуются со снимками поверхности полианилина (см. рис. 3), полученного химическим путем. В окисленном состоянии на поверхности полимера заметны более крупные сферические зерна, также увеличивается количество небольших сферических зерен, а сама поверхность более рельефная, рис. 4.

Схожая картина наблюдается и у поли-о-толуидина. Что, вероятно, обусловлено близостью химической структуры ПАНИ и ПОТ:

Здесь если $X = H$ – ПАНИ, а если $X = CH_3$ – ПОТ.

В восстановленном состоянии поверхность неравномерная, пористая (см. рис. 5). В случае же окисления, как и в случае с полианилином, виднеются крупные глобулярные выступы 5 мкм и более (см. рис. 6).

Рис. 5. Поверхность поли-о-толуидина при –200 мВ. Масштабная метка 10 мкм.

Рис. 6. Поверхность поли-о-толуидина при 800 мВ. Масштабная метка 5 мкм.

Рис. 7. Поверхность поли-α-нафтиламина при –200 мВ. Масштабная метка 5 мкм.

Рис. 8. Поверхность поли-α-нафтиламина при 600 мВ. Масштабная метка 5 мкм.

Химическая структура ПНА существенно отличается от структуры

ПАНИ и ПОТ:

Как следствие, структура поверхности пленок ПНА выглядит совершенно иначе. На поверхности пленок ПНА видны дендроны и крупные поры (см. рис. 7). В процессе окисления расстояния между порами значительно сужаются (см. рис. 8).

5. Заключение

Проведённые исследования показали, что в процессе обратимого окисления-восстановления пленок полианилина, поли-о-толуидина, поли- α -нафтиламина не происходит принципиальных изменений структуры поверхности. Однако для всех полимеров наблюдаемые элементы надмолекулярной структуры в окисленном состоянии имеют несколько больший размер, чем в восстановленном. Вероятно, это связано с изменением длин и углов связей в макромолекулах исследованных полимеров, в результате изменения их химической структуры в процессе окисления и восстановления.

Исследования проведены в лаборатории электронной микроскопии Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Библиографический список

1. **Sansiñena, J.** High-performance, monolithic polyaniline electrochemical actuators / J. Sansiñena, J. Gao, H.-L. Wang // *Advanced Functional Materials*. – 2003. – V. 13. – I. 9. – P. 703-709. DOI: 10.1002/adfm.200304347.
2. **Hosseini, S.H.** Study of polyaniline conducting/electroactive polymer as sensor for some agricultural phosphorus pesticides / S.H. Hosseini, R.A. Khalkhali, P. Noor // *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*. – 2010. – V. 141. – I. 10. – P. 1049-1053. DOI: 10.1007/s00706-010-0374-5.
3. **Oyama, N.** Electrochemical properties of the polymer films prepared by electrochemical polymerization of aromatic compounds with amino groups / N. Oyama, T. Ohsaka // *Synthetic metals*. – 1987. – V. 12. – I. 1-3. – P. 375-380. DOI: /10.1016/0379-6779(87)90908-8.
4. **Рясенский, С.С.** Электрохимический актуатор / Рясенский С.С., Крылов А.А. // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия*. – 2013. – № 15. – С. 9-13.
5. **Горелов, И.П.** Новый функционализированный электропроводный полимер: Электросинтез и сенсорные свойства / И.П. Горелов, С.С. Рясенский, Н.М. Холошенко // *Химическая физика*. – 2007. – Т. 26. – № 4. – С. 105-109.
6. **Кузнецова, М.В.** Электрохимический синтез поли(α -нафтиламина) / М.В. Кузнецова, С.С. Рясенский, С.В. Картамышев, И.П. Горелов // *Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение*. – 2003. – № 9. – С. 201-202.
7. **Allen, M.P.** Introduction to molecular dynamics simulation / M.P. Allen // In book: *Computational soft matter: from synthetic polymers to proteins, lecture notes*. NIC Series. – V. 23; ed. by N. Attig, K. Binder, H. Grubmüller, K. Kremer. – Jülich: John von Neumann Institute for Computing, 2004. – P. 1-28.
8. **Tang, C.** Conducting polymer nanocomposites: recent developments and future prospects / C. Tang, N. Chen, X. Hu // In book: *Conducting polymer hybrids*, Springer series on polymer and composite materials. – Cham: Springer, 2017. – P. 1-44. DOI: 10.1007/978-3-319-46458-9_1.

9. Stejskal, J. Polyaniline: thin films and colloidal dispersions / J. Stejskal, I. Sapurina // *Pure and Applied Chemistry*. – 2005. – V. 77. – № 5. – P. 815-826. DOI: 10.1351/pac200577050815.
10. Ortega, E. Chemical synthesis and characterization of polyaniline derivatives: substituent effect on solubility and conductivity / E. Ortega, F. Armijo, I. Jessop et al. // *Journal of the Chilean Chemical Society*. – 2013. – V. 58. – I. 4. – P. 1959-1962. DOI: 10.4067/S0717-97072013000400010.
11. Stejskal, J. Oxidation of aniline: Polyaniline granules, nanotubes, and oligoaniline microspheres / J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, E.N. Konyushenko // *Macromolecules*. – 2008. – V. 41. – I. 10. – P. 3530-3536. DOI: 10.1021/ma702601q.

References:

1. Sansiñena J., Gao J., Wang H.-L. High-performance, monolithic polyaniline electrochemical actuators, *Advanced Functional Materials*, 2003, vol. 13, issue 9, pp. 703-709. DOI: 10.1002/adfm.200304347.
2. Hosseini S.H., Khalkhali R.A., Noor P. Study of polyaniline conducting/electroactive polymer as sensor for some agricultural phosphorus pesticides, *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 2010, vol. 141, issue 10, pp. 1049-1053. DOI: 10.1007/s00706-010-0374-5.
3. Oyama N., Ohsaka T. Electrochemical properties of the polymer films prepared by electrochemical polymerization of aromatic compounds with amino groups, *Synthetic metals*, 1987, vol. 12, issue 1-3, pp. 375-380. DOI: /10.1016/0379-6779(87)90908-8.
4. Ryasenskii S.S., Krylov A.A. Elektrokhimicheskij aktuator [Electrochemical actuator], *Vestnik Tverskogo gosudarstvenno universiteta. Seriya: Khimiya [Bulletin of the Tver State University. Series: Chemistry]*, 2013, no. 15, pp. 9-13. (In Russian).
5. Gorelov I.P., Ryasenskij S.S., Kholoshenko N.M. Novyj funktsionalizirovannyj elektroprovodnyj polimer: Elektrosintez i sensornye svoystva [New functionalized electrically conductive polymer: Electrosynthesis and sensory properties], *Khimicheskaya fizika [Chemical Physics]*, 2007, vol. 26, no. 4, pp. 105-109. (In Russian).
6. Kuznetsova M.V., Ryasenskij S.S., Kartamyshev S.V., Gorelov I.P. Elektrokhimicheskij sintez poli(α -naftilamina) [Electrochemical synthesis of poly(α -naphthylamine)], *Fiziko-khimiya polimerov: sintez, svoystva i primeneniye [Physicochemistry of Polymers: Synthesis, Properties and Application]*, 2003, no. 9, pp. 201-202. (In Russian).
7. Allen M.P. Introduction to molecular dynamics simulation, *Computational soft matter: from synthetic polymers to proteins, lecture notes. NIC Series*, vol. 23, ed. by N. Attig, K. Binder, H. Grubmüller, K. Kremer. Jülich: John von Neumann Institute for Computing, 2004, pp. 1-28.
8. Tang C., Chen N., Hu X. Conducting polymer nanocomposites: recent developments and future prospects, *Conducting polymer hybrids, Springer series on polymer and composite materials*. Cham, Springer, 2017, pp. 1-44. DOI: 10.1007/978-3-319-46458-9
9. Stejskal J., Sapurina I. Polyaniline: thin films and colloidal dispersions, *Pure and Applied Chemistry*, 2005, vol. 77, no. 5, pp. 815-826. DOI: 10.1351/pac200577050815.
10. Ortega E., Armijo F., Jessop I. et al. Chemical synthesis and characterization of polyaniline derivatives: substituent effect on solubility and conductivity, *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2013, vol. 58, issue 4, pp. 1959-1962. DOI: 10.4067/S0717-97072013000400010.
11. Stejskal J., Sapurina I., Trchová M., Konyushenko E.N. Oxidation of aniline: Polyaniline granules, nanotubes, and oligoaniline microspheres, *Macromolecules*, 2008, vol. 41, issue 10, pp. 3530-3536. DOI: 10.1021/ma702601q.

Short Communications

CHANGE IN THE SURFACE STRUCTURE OF SEMICONDUCTOR POLYMER FILMS DURING REVERSE OXIDATION-REDUCTION

A.A. Krylov, A.I. Ivanova, V.G. Alekseev, M.A. Feofanova, N.V. Baranova
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.228

Abstract: The surface morphology of films of semiconducting polymers: polyaniline, poly-o-toluidine, poly-naphthylamine was studied by scanning electron microscopy. The films were obtained by electrochemical synthesis from solutions of their monomers acidified with mineral acids by the method of cyclic voltammetry. The films are formed on platinum substrates made according to the principle of bimetallic plates. The processes of reversible oxidation and reduction of the obtained films were carried out using an electric current in aqueous solutions of hydrochloric acid, which led to the doping of

polymers with chloride anions. It was shown that the surface of films of polyaniline and poly-o-toluidine has a similar structure, consisting of numerous spherical grains ranging in size from 1 to 5 μm . The surface of poly- α -naphthylamine films is significantly different and consists of dendrons and large pores. In this case, in all cases, the observed supramolecular formations for films in the oxidized state are somewhat larger than for films in the reduced state, which is due to a change in the conformation of macromolecules.

Keywords: *semiconductor polymers, polyaniline, poly-o-toluidine, poly- α -naphthylamine, electrochemical actuator, scanning electron microscopy.*

Крылов Анатолий Анатольевич – ведущий инженер кафедры неорганической и аналитической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Иванова Александра Ивановна – к.ф.-м.н., доцент кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Алексеев Владимир Георгиевич – д.х.н., доцент, профессор кафедры неорганической и аналитической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Феофанова Мариана Александровна - к.х.н. доцент, заведующая кафедрой неорганической и аналитической химии, декан химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Баранова Надежда Владимировна – к.х.н., доцент, доцент кафедры неорганической и аналитической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Anatolii A. Krylov – Leading Engineer, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Tver State University
Alexandra I. Ivanova – Ph. D., Docent, Applied Physics Department, Tver State University

Vladimir G. Alekseev – Dr. Sc., Docent, Professor of Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Tver State University

Mariana A. Feofanova – Ph. D., Docent, Head of the Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Dean of the Chemical and Technology Department, Tver State University

Nadezhda V. Baranova – Ph. D. in Chemistry, Docent, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 15.09.2021; после рецензирования/reviced: 03.10.2021; принята/accepted 05.10.2021.