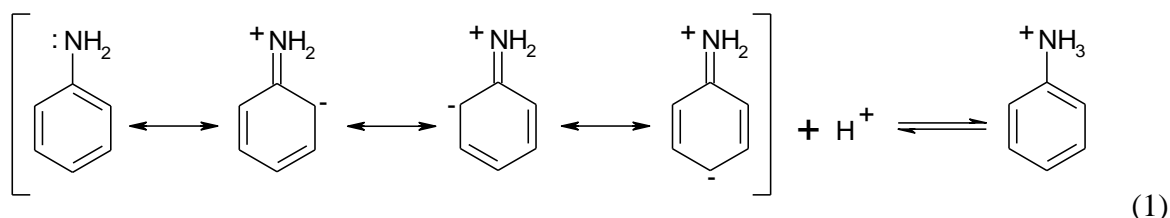


Pracownia z Elektrochemii dla II cyklu kierunków chemicznych UŁ

Ćwiczenie 3 - Badanie procesów elektropolimeryzacji aniliny.

Anilina ($C_6H_5NH_2$), jest najprostszą aminą aromatyczną. Anilina jest substancją bardzo reaktywną, dużo bardziej niż benzen, ponieważ pierścień zostaje aktywowany przez podstawnik i dzięki temu łatwo utlenić cząsteczkę, przez co możemy ją między innymi polimeryzować.

Reaktywność atomu azotu determinuje najważniejsze właściwości chemiczne amin. Dzięki obecności wolnej pary elektronowej, posiada on właściwości zasadowe i nukleofilowe. Stosunkowo słabe właściwości zasadowe amin aromatycznych wynikają ze sprzężenia wolnej pary elektronowej atomu azotu z układem aromatycznym. Sprzężenie to powoduje, że wolna amina ma większą energię mezomerii niż kation, w którym para elektronowa jest zlokalizowana na atomie azotu. Przyłączenie protonu jest zatem utrudnione, wymaga bowiem dodatkowego wkładu energii. Sprzężenie wolnej pary elektronów z układem aromatycznym można przedstawić za pomocą odpowiednich struktur granicznych:



Anilina jest cieczą o temperaturze wrzenia $184^\circ C$. Świeżo destylowana jest bezbarwna, ale na powietrzu zabarwia się na żółto, a następnie na brunatno.

Anilina ma szerokie zastosowanie do produkcji barwników, leków, przyspieszaczy wulkanizacji, stabilizatorów do prochu bezdymnego, itd.

Wdychana w dużych ilościach jest toksyczna.

Otrzymywanie polianiliny (PANI).

Polianilina jest przykładem polimeru przewodzącego elektronowo, czyli według innej klasyfikacji jest to przewodnik pierwszego rodzaju, w którym przewodnictwo prądu elektrycznego odbywa się przez ruch elektronów lub dziur po elektronach. Przewodzenie prądu elektrycznego w polianilinie zachodzi wtedy, kiedy jest ona częściowo utleniona. W trakcie utleniania polimeru w jego strukturze pojawiają się ładunki dodatnie, które muszą być skompensowane np. poprzez obecność anionów w warstwie polimerów. Aniony te pochodzą najczęściej z elektrolitu podstawowego. Proces wprowadzenia anionów w strukturę polimeru nazywamy **domieszkowaniem**.

Polimery przewodzące można otrzymać następującymi metodami:

- utlenienie chemiczne;
- polimeryzacja elektrochemiczna;
- polimeryzacja w plazmie.

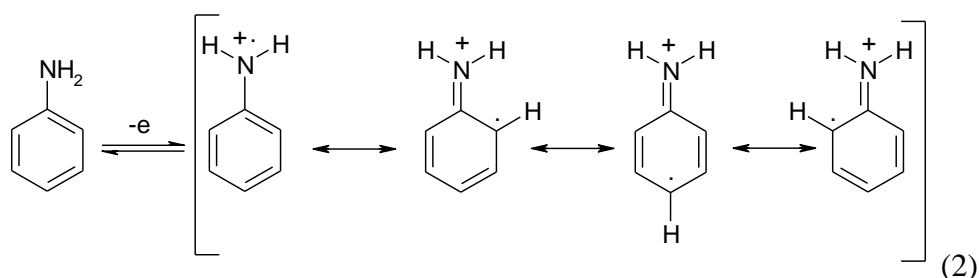
Zastosowanie metody chemicznej polega na użyciu utleniaczy chemicznych, takich jak np.: dwuchromian potasowy, nadsiarczan lub piroksiarczan amonowy, woda utleniona oraz azotan (V) ceru (IV) i siarczan (VI) ceru (IV). Utleniacza używa się w nadmiarze, w ilości stechiometrycznej lub w niedomiarze, w stosunku do aniliny. Wadą metody jest pozostawianie nadmiaru utleniacza w warstwie polimeru. Powoduje degradację polimeru oraz znaczne zmniejszenie wydajności procesu polimeryzacji. Proces ten prowadzi się przy pH roztworu od 0 do 2 w środowisku kwasu siarkowego (VI), chlorowego (VII) i azotowego (V).

Syntezę elektrochemiczną prowadzi się najczęściej na elektrodach metalicznych lub węglowych w środowisku kwaśnym. Polega ona na anodowym utlenianiu aniliny na powierzchni elektrodach i dalszych następczych reakcjach chemicznych. Elektropolimeryzację można przeprowadzić galwanostatycznie (przy stałej gęstości prądowej), potencjostaticznie (przy stałym potencjale), bądź metodą voltamperometrii cyklicznej (przy liniowej zmianie potencjału w określonym zakresie). Elektropolimeryzację prowadzi się w wodnych roztworach kwasów: HCl, HClO₄, H₂SO₄, oraz w roztworach bezwodnych. Roztwory przygotowane do polimeryzacji powinny mieć odczyn kwaśny, ponieważ polimery przewodzące otrzymuje się przy pH < 2. Przewagą metody elektrochemicznej nad metodą chemiczną jest czystość produktu reakcji, ponieważ w środowisku reakcji nie występuje utleniacz, a sam proces może być dokładnie kierowany poprzez kontrolę potencjału, ładunku oraz natężenia prądu przepuszczonego przez elektrodę oraz powstawaniem polimeru jako ciągłego filmu na elektrodzie.

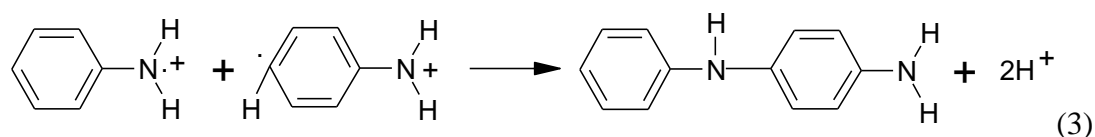
Okazało się, że forma w jakiej występuje polianilina, a jest ich kilka, zależy zarówno od stopnia utlenienia, jak i od stopnia sprotonowania polimeru, czyli od pH roztworu, w którym się on znajduje.

Mechanizm polimeryzacji aniliny.

Niezależnie od warunków, w jakich prowadzona jest elektropolimeryzacja, pierwszy etap utlenienia aniliny prowadzi do utworzenia kationorodnika, który można przedstawić w czterech różnych strukturach rezonansowych:

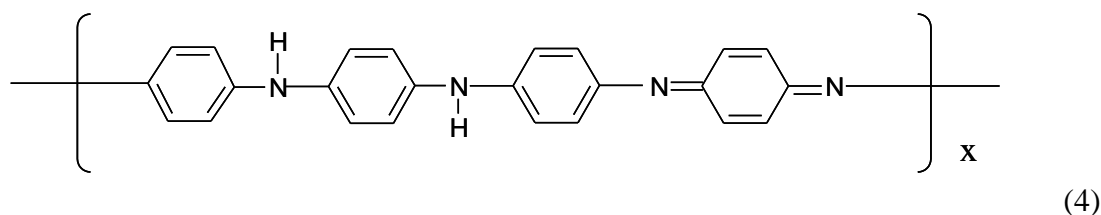


Następny etap, zachodzący w środowisku kwaśnym (0 < pH < 5) to szybki proces prowadzący do powstania dimeru, głównie p-aminodifenyloaminy (PADFA) poprzez połączenie dwóch kationorodników:



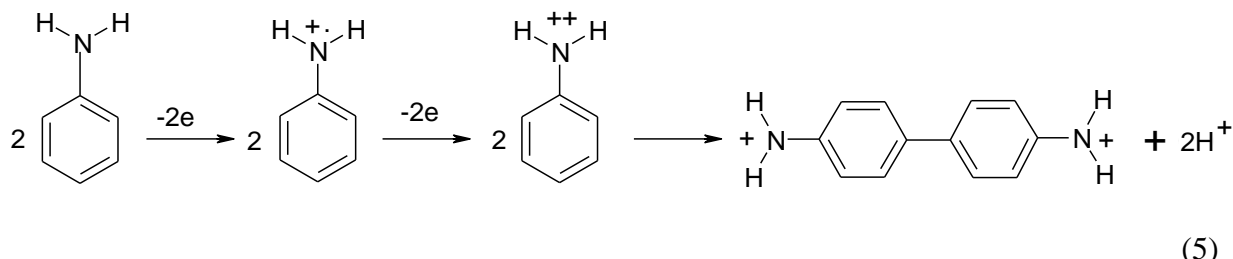
Dalej, poprzez utlenienie dimeru do kationorodnika powstaje polimer o strukturze liniowej, częściowo utleniony. Forma taka nazwana została emeraldiną.

Etapem który ma decydujący wpływ na szybkość procesu polimeryzacji jest reakcja

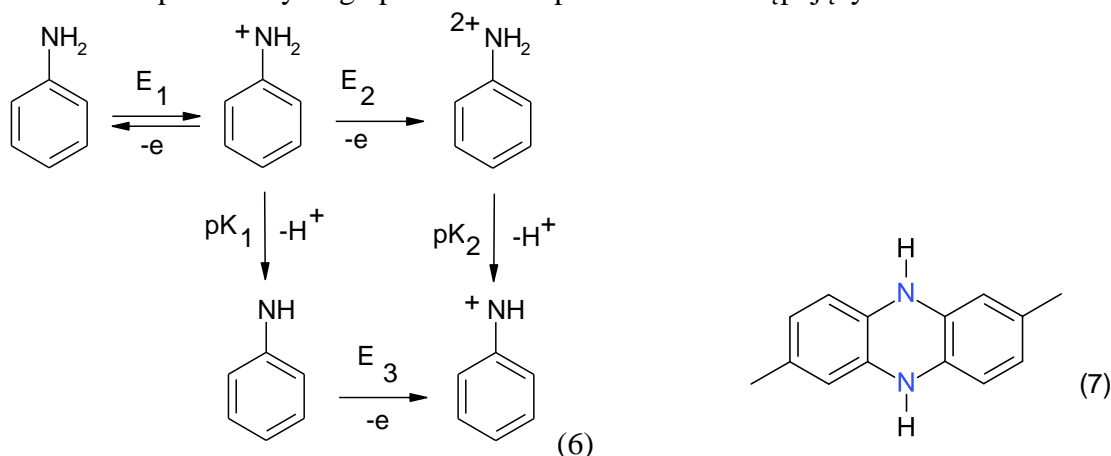


utlenienia aniliny do kationorodnika. Uważa się, że właściwości elektrochemiczne polimeru zależą w istotny sposób od potencjału elektrody podczas utleniania aniliny.

W trakcie utleniania aniliny w środowisku kwaśnym tworzą się oprócz PADFA niewielkie ilości benzydyny. Jej ilość warunkuje pH roztworu. Proces powstawania benzydyny ilustruje poniższa reakcja:



Badania spektroelektrochemiczne pozwoliły stwierdzić powstawanie dużych ilości rozpuszczalnego produktu pośredniego w postaci kationu nitroniowego. Powstaje on przy potencjale monomeru znacznie wyższym od potencjału utleniania aniliny. Kation ten jest odpowiedzialny za powstawanie nieregularnych struktur w liniowym polimerze w wyniku sieciowania polianiliny. Jego powstawanie przedstawia następujący schemat:

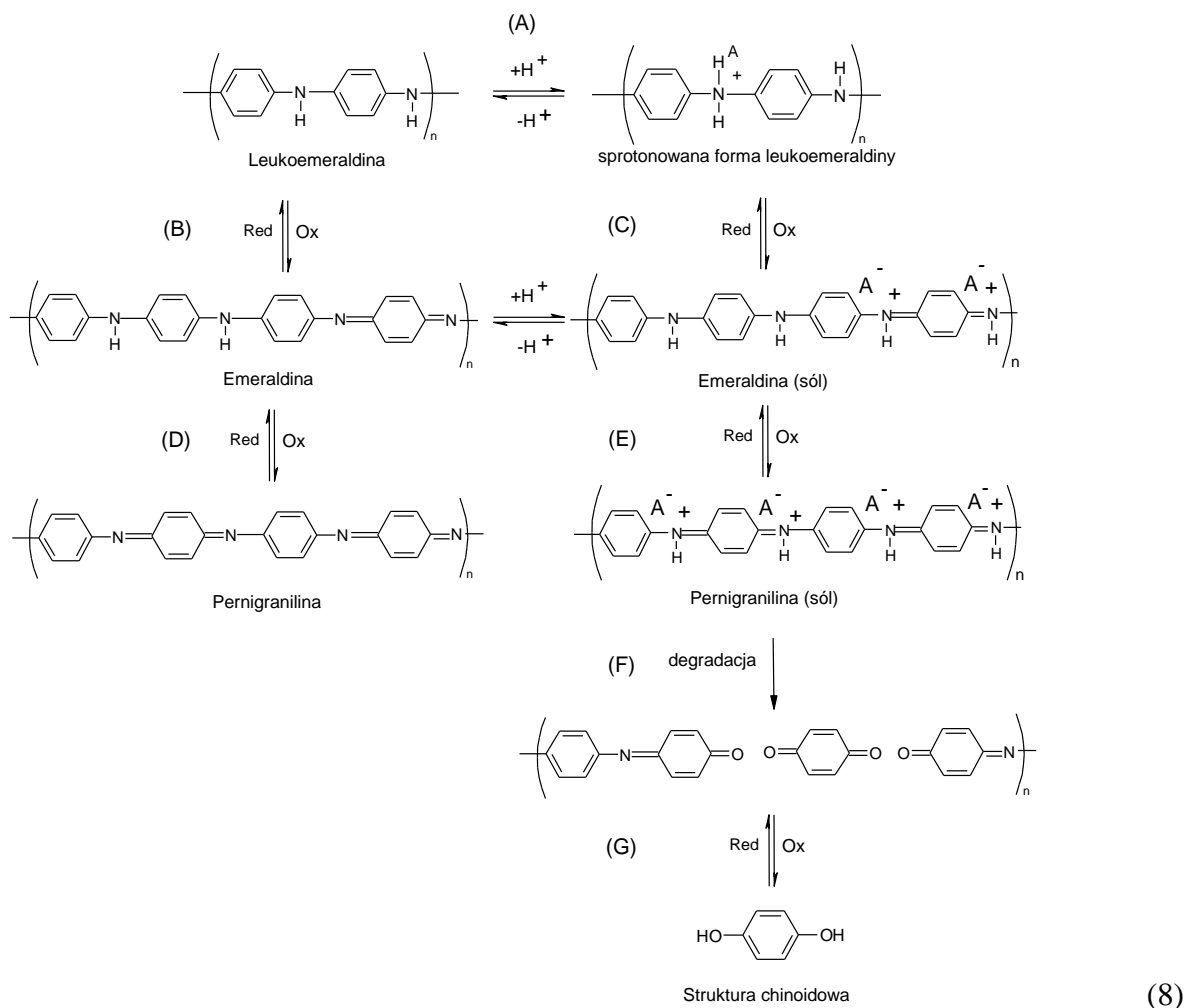


Kation ten reaguje z aniliną tworząc układy fenazyńowe. Możliwe jest także rozgałęzianie łańcucha polimeru przez pojedyncze podstawienia w pozycji orto.

Mechanizm przewodzenia.

Polianilina może występować w kilku formach w zależności od potencjału i pH środowiska. W zależności od środowiska, w którym prowadzi się badania elektrochemiczne, PANI wykazuje obecność dwóch lub trzech układów red-ox. W zależności od stopnia utlenienia i sprotonowania polianiliny wyróżnia się kilka jej form.

Poniższy rysunek przedstawia wszystkie formy polianiliny, łącznie z procesami degradacji. Leukoemeraldina to forma całkowicie zredukowana polianiliny. Jest ona **bezbarwna** nieprzewodząca. Emeraldina to forma utleniona PANI. Jest ona **niebieska** i przewodzi prąd elektryczny, ale dopiero w przypadku, gdy jest sprotonowana i domieszkowana anionami elektrolitu podstawowego (forma emeraldina- sól). Całkowicie utleniona forma emeraldiny to pernigranilina. Forma ta jest **fioletowa**, nie przewodzi prądu elektrycznego, a pod wpływem wody bardzo szybko ulega degradacji do struktur chinoidowych.

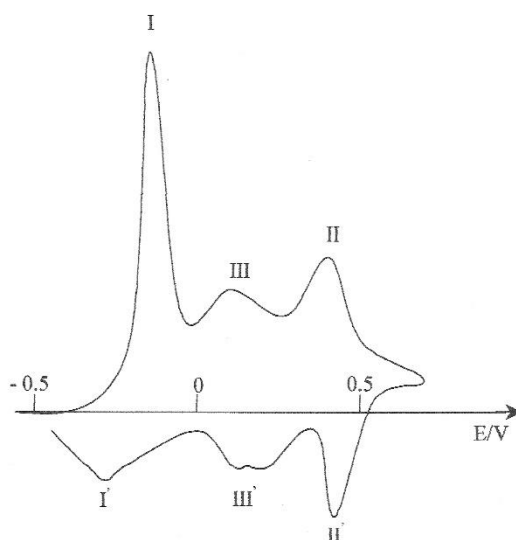


Polimeryzacja elektrochemiczna.

Polianilinę otrzymujemy w wyniku cyklicznej polaryzacji elektrody w zakresie od $-0,2$ do $+0,8\text{V}$ lub wyższego. Na krzywych woltamperometrycznych można zaobserwować wzrost prądu związany z postępującą polimeryzacją, oraz obecność odpowiednich pików anodowych i katodowych związanych z własnościami elektrochemicznymi polimeru

Polianilina syntetyzowana w środowisku kwaśnym wykazuje elektroaktywność w roztworze o pH niższym od 3-4 i brak tejże aktywności w roztworach obojętnych i zasadowych. Polimer ten zachowuje swoje elektrochemiczne właściwości w roztworach organicznych. Polianilina w roztworach alkoholowych wykazuje elektroaktywność jedynie wtedy, gdy zawierają one kwasy mineralne. Polianilina otrzymana w środowisku zasadowym nie wykazuje żadnej elektroaktywności, nawet w mocnych kwasach.

Wygląd woltamogramu polianiliny zależy od sposobu syntezy polimeru, i składa się on z dwóch lub trzech par pików utlenienia-redukcji.



Rysunek 1. Krzywa voltamperometryczna warstwy polianiliny w roztworze H_2SO_4 .

Pierwsza para pików (I, I') odpowiada dwuelektrodowej reakcji utlenienia sprotonowanej leukoemeraldyny do sprotonowanej emeraldyny (rys.8 C). Druga para pików (II, II') odpowiada dwuelektronowemu utlenieniu sprotonowanej emeraldyny do sprotonowanej pernigraniliny (rys.8 E). Jest ona formą całkowicie utlenioną polianiliny. Trzeci układ pików zaznaczony na wykresie jako (III-III') wiąże się z defektami struktury liniowej polimeru. Nie określono jednak jednoznacznie pochodzenia tej pary. Istnieje kilka teorii przypisujących ją np. obecności dimeru p-aminodifenylaminy (PADFA) (rys.3), produktom degradacji (rys.8 F) bądź defektom strukturalnym spowodowanym usieciowaniem polimeru lub sprzężeniem w pozycji orto (rys.7). Istotny związek ze stopniem usieciowania i degradacją polimeru ma maksymalna wartość potencjału, przy której prowadzono elektropolimeryzację aniliny. Po utlenieniu przy potencjale powyżej 0,6-0,7 V w odniesieniu do NEK, w środowisku wodnym, grupy chinoidowe polianiliny ulegają hydrolizie, dając chinony i protony (rys.8 G).

Właściwości polimeru przewodzącego, jakim jest polianilina, zależą nie tylko od stanu utlenienia/redukcji, lecz również od pH środowiska. Podwyższenie pH elektrolitu powoduje poszerzenie pików voltamperometrycznych II i III, przesunięcie ich potencjałów w kierunku wartości mniej dodatnich oraz pogorszenie odwracalności procesu elektrodowego, czyli obniżenie szybkości transportu elektronów w polimerze.

Wpływ na kształt pików II i III mają także kationy i aniony. Anodowe piki II i III zależą od rozmiaru anionu elektrolitu i są one węższe, gdy aniony są mniejsze. Podobną zależność wykazują piki redukcji. Jest ona jednak obserwowana w odniesieniu do kationów.

2. Wykonanie pomiarów woltamperometrii cyklicznej

- a. Włączyć zasilanie w listwie zasilającej.
- b. Sprawdzić, czy potencjostat EmSTAT jest podłączony do komputera.
- c. Uruchomić komputer.
- d. Uruchomić program PStTrace 5.6, klikając na znajdującą się na pulpicie ikonę programu.
- e. Połączyć potencjostat z komputerem za pomocą funkcji Connect
- f. Jako metodę pomiarową wybrać **cyclic voltammetry** i ustawić następujące parametry
 $E_{\text{begin}} = 0.0 \text{ V}$
 $E_{\text{step}} = 0.005 \text{ V}$
Scan rate = 0.2 V/s

Próba polimeryzacji aniliny w środowisku o pH neutralnym.

- g. Napełnić naczynko roztworem 0.M aniliny w **1 M NaClO₄**, włożyć elektrody i podłączyć kable. Wykonać 40 cykli woltamperometrii cyklicznej, przy następujących parametrach:
 $E_{\text{vertex 1}} = 1.0 \text{ V}$
 $E_{\text{vertex 2}} = 0.0 \text{ V}$
Number of scans = 40
Zapisać do pliku 40 (ostatni) cykl
- h. Wyjąć elektrody z naczynka opłukać wodą destylowaną I osuszyć, przenieść do naczynka napełnionego roztworem **1 M HClO₄**, wykonać 3 cykle woltamperometrii cyklicznej, przy następujących parametrach;
 $E_{\text{vertex 1}} = 1.0 \text{ V}$
 $E_{\text{vertex 2}} = - 0.2 \text{ V}$
Number of scans = 3
Zapisać do pliku 3 cykl.
- i. Elektrode wyjąć z naczynka **wytrzeć ręcznikiem papierowym opłukać wodą destylowaną a następnie przeżreć na filcu polerskim z dodatkiem zawiesiny tlenku glinu (0.03mm). Elektrode dobrze wyplukać wodą destylowaną.**

Próba polimeryzacji aniliny w środowisku kwaśnym (pH≈2).

- j. Napełnić naczynko roztworem 0.M aniliny w **0.01 M HClO₄ i 0.99 M NaClO₄**, włożyć elektrody i podłączyć kable. Wykonać 40 cykli woltamperometrii cyklicznej, przy następujących parametrach
 $E_{\text{vertex 1}} = 1.0 \text{ V}$
 $E_{\text{vertex 2}} = 0.0 \text{ V}$
Number of scans = 40
Zapisać do pliku 40 (ostatni) cykl
- k. Wyjąć elektrody z naczynka opłukać wodą destylowaną I osuszyć, przenieść do naczynka napełnionego roztworem **1 M HClO₄** wykonać 3 cykle woltamperometrii cyklicznej, przy następujących parametrach
 $E_{\text{vertex 1}} = 1.0 \text{ V}$
 $E_{\text{vertex 2}} = - 0.2 \text{ V}$
Number of scans = 3
Zapisać do pliku 3 cykl

- l.* Elektrode wyjąć z naczynka wytrzeć ręcznikiem papierowym opłukać wodą destylowaną a następnie przetrzeć na filcu polerskim z dodatkiem zawiesiny tlenku glinu (0.03mm). Elektrode dobrze wyplukać wodą destylowaną.

przetrzeć

Próba polimeryzacji aniliny w środowisku silnie kwaśnym (pH=1).

- m.* Dla roztworu 0.M aniliny w 1 M HClO₄, włożyć elektrody i podłączyć kable. Wykonać 40 cykli voltamperometrii cyklicznej, przy następujących parametrach:

$$E_{\text{vertex 1}} = 1.0 \text{ V}$$

$$E_{\text{vertex 2}} = 0.0 \text{ V}$$

Number of scans = 40

Zapisać do pliku 40 (ostatni) cykl

- n.* Wyjąć elektrody z naczynka opłukać wodą destylowaną I osuszyć, przenieść do naczynka napełnionego roztworem 1 M HClO₄. wykonać 3 cykle voltamperometrii cyklicznej, przy następujących parametrach:

$$E_{\text{vertex 1}} = 1.0 \text{ V}$$

$$E_{\text{vertex 2}} = - 0.2 \text{ V}$$

Number of scans = 3

Zapisać do pliku 3 cykl

- o.* Elektrode wyjąć z naczynka wytrzeć ręcznikiem papierowym opłukać wodą destylowaną a następnie przetrzeć na filcu polerskim z dodatkiem zawiesiny tlenku glinu (0.03mm). Elektrode dobrze wyplukać wodą destylowaną.

Próba polimeryzacji aniliny (200 cykli) w środowisku silnie kwaśnym (pH=1) w potencjałach od 0.0 do 0.8 V.

- p.* Dla roztworu 0.M aniliny w 1 M HClO₄, włożyć elektrody i podłączyć kable. Wykonać 40 cykli voltamperometrii cyklicznej, przy następujących parametrach:

$$E_{\text{vertex 1}} = 0.8 \text{ V}$$

$$E_{\text{vertex 2}} = 0.0 \text{ V}$$

Number of scans = 40

Zapisać do pliku 40 (ostatni) cykl

- q.* Wyjąć elektrody z naczynka opłukać wodą destylowaną I osuszyć, przenieść do naczynka napełnionego roztworem 1 M HClO₄. wykonać 3 cykle voltamperometrii cyklicznej, przy następujących parametrach:

$$E_{\text{vertex 1}} = 1.0 \text{ V}$$

$$E_{\text{vertex 2}} = - 0.2 \text{ V}$$

Number of scans = 3

Zapisać do pliku 3 cykl

- r.* Następnie powtarzamy punkty *p* i *q* aż do wykonania 200 cykli polimeryzacji aniliny.

- s.* Elektrode wyjąć z naczynka wytrzeć ręcznikiem papierowym opłukać wodą destylowaną a następnie przetrzeć na filcu polerskim z dodatkiem zawiesiny tlenku glinu (0.03mm). Elektrode dobrze wyplukać wodą destylowaną.

Próba polimeryzacji aniliny (100 cykli) w środowisku silnie kwaśnym (pH=1) w potencjałach od 0.0 do 1.0 V. Dla roztworu 0.M aniliny w 1 M HClO₄.

- t.* Włożyć elektrody i podłączyć kable. Wykonać 20 cykli woltamperometrii cyklicznej, przy następujących parametrach:
- $E_{\text{vertex 1}} = 1.0 \text{ V}$
 $E_{\text{vertex 2}} = 0.0 \text{ V}$
Number of scans = 20
Zapisać do pliku 20 (ostatni) cykl
- u.* Wyjąć elektrody z naczynka opłukać wodą destylowaną I osuszyć, przenieść do naczynka napełnionego roztworem 1 M HClO₄. wykonać 3 cykle woltamperometrii cyklicznej, przy następujących parametrach:
- $E_{\text{vertex 1}} = 1.0 \text{ V}$
 $E_{\text{vertex 2}} = -0.2 \text{ V}$
Number of scans = 3
Zapisać do pliku cykl
- v.* Następnie powtarzamy punkty *t* i *u* aż do wykonania 100 cykli polimeryzacji aniliny. Elektrode wyjąć z naczynka wytrzeć ręcznikiem papierowym opłukać wodą destylowaną a następnie przetrzeć na filcu polerskim z dodatkiem zawiesiny tlenku glinu (0.03mm). Elektrode dobrze wypłukać wodą destylowaną.

Opracowanie wyników

Badanie zależności polimeryzacji aniliny od poziomu kwasowości roztworu.

- Wykonać wykres zbiorczy krzywych woltamperometrycznych (wykonanych 1M HClO₄) dla elektrod poddanych 40 cyklom polimeryzacji w różnych środowiskach.
- Scałkować powierzchnię pod wszystkimi pikami anodowymi dla wszystkich trzech pomiaru.
- Opisać wnioski.

Badanie zależności polimeryzacji aniliny od zakresu potencjału.

- Wykonać wykresy zbiorcze krzywych woltamperometrycznych procesu polimeryzacji (zamieścić krzywe wykonane w 1M HClO₄ po 40, 80, 120, 160 i 200 cyklach polimeryzacji).
 - Scałkować powierzchnię pod wszystkimi pikami anodowymi dla wszystkich krzywych woltamperometrycznych zamieszczonych na wykresach.
 - Wykonać zależności ładunku do ilości cykli dla obu zbadanych polimeryzacji
 - Opisać wnioski.
-
- Przedstawić na wspólnym wykresie krzywe woltamperometryczne wykonane w 1M HClO₄ dla elektrod modyfikowanych 200 i 100 cyklami polimeryzacji w zakresach potencjałów 0.0 – 0.8V i 0.0 – 1.0V.
 - Porównać przebiegi tych krzywych i wyjaśnić różnice między nimi.
 - Przedstawić na wykresie trzy pierwsze cykle polimeryzacji aniliny w r-rze 0.1M aniliny w 1M HClO₄
 - Wyjaśnić różnice w przebiegu 3 pierwszych cykli woltamperometrycznej polimeryzacji aniliny.

Zagrożenia

Anilina

- Działa toksycznie po połknięciu, w kontakcie ze skórą lub w następstwie wdychania.
- Może powodować reakcję alergiczną skóry.
- Powoduje poważne uszkodzenie oczu.
- Podejrzewa się, że powoduje wady genetyczne.
- Podejrzewa się, że powoduje raka.
- Powoduje uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub powtarzane narażenie.

Stosować rękawice ochronne/odzież ochronną/ochronę oczu/ochronę twarzy.

Pierwsza pomoc – w każdym przypadku bezzwłocznie zasięgnąć porady medycznej.

Kontakt z okiem - Natychmiast przepłukać oczy dużą ilością wody, od czasu do czasu podnosząc górna i dolną powiekę. Usunąć szkła kontaktowe jeżeli są.

Wdychanie - Wynieść narażoną osobę na świeże powietrze.

Kontakt ze skórą - Spłukać skażoną skórę dużą ilością wody. Zdjąć skażoną odzież i buty.

Spżycie - Przemyć usta wodą. Wynieść narażoną osobę na świeże powietrze. Zapewnić osobie ciepło i spokój. Jeżeli materiał został połknięty a narażona osoba jest przytomna, należy podać do wypicia małą ilość wody.

Roztwory Kwasu chlorowego(VII)

- Może powodować korozję metali.
- Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu

Pierwsza pomoc – w każdym przypadku bezzwłocznie zasięgnąć porady medycznej.

Kontakt z okiem - przypadku przedostania się do oczu natychmiast przemywać przez 10 do 15 minut przy otwartej powiece bieżącą wodą i udać się do okulisty.

Kontakt ze skórą - Zanieczyszczoną skórę natychmiast przemyć dużą ilością wody/

Spżycie - Natychmiast wypłukać usta i wypić dużą ilość wody. W przypadku połknięcia istnieje niebezpieczeństwo perforacji przewodu pokarmowego i żołądka

Roztwory chloranu (VII) sodu

- Działa szkodliwie po połknięciu
- Działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki

Pierwsza pomoc – w każdym przypadku bezzwłocznie zasięgnąć porady medycznej.

Kontakt z okiem - Natychmiast przepłukać oczy dużą ilością wody, od czasu do czasu podnosząc górna i dolną powiekę. Usunąć szkła kontaktowe jeżeli są.

Wdychanie - Wynieść narażoną osobę na świeże powietrze.

Kontakt ze skórą - Spłukać skażoną skórę dużą ilością wody. Zdjąć skażoną odzież i buty.

Spżycie - Przepłukać usta wodą (tylko, gdy osoba jest przytomna).

