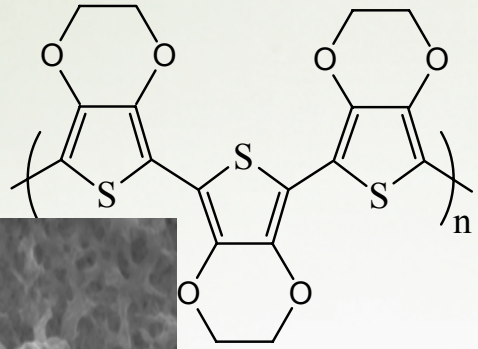
38 Фрумкинские чтения, Москва, 21 Октября 2014

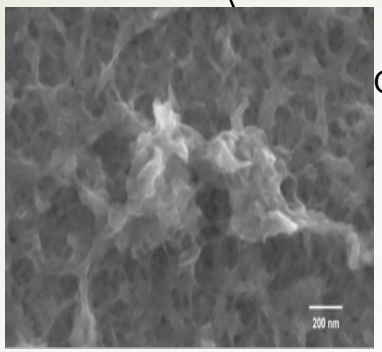
Гибридные материалы на основе проводящих полимеров с включениями частиц металлов и оксидов металлов: синтез и электрохимические свойства

В.В.Кондратьев

Институт Химии, Санкт-Петербургский Государственный Университет

Металл-содержащие полимерные нанокомпозиты на основе поли-3,4-этилендиокситиофена





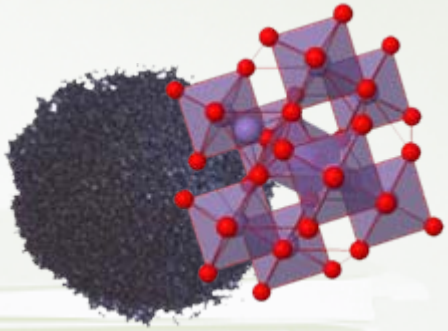
PEDOT

высокая проводимость, химическая стабильность, пористая сетчатая структура

+

НЧ благородных металлов (Pd, Au,..)

Электрокатализ: малый размер, высокое соотношение площадь поверхности/объем, высокая реакционная способность



Перезаряжаемые материалы, MnO_2 и др.

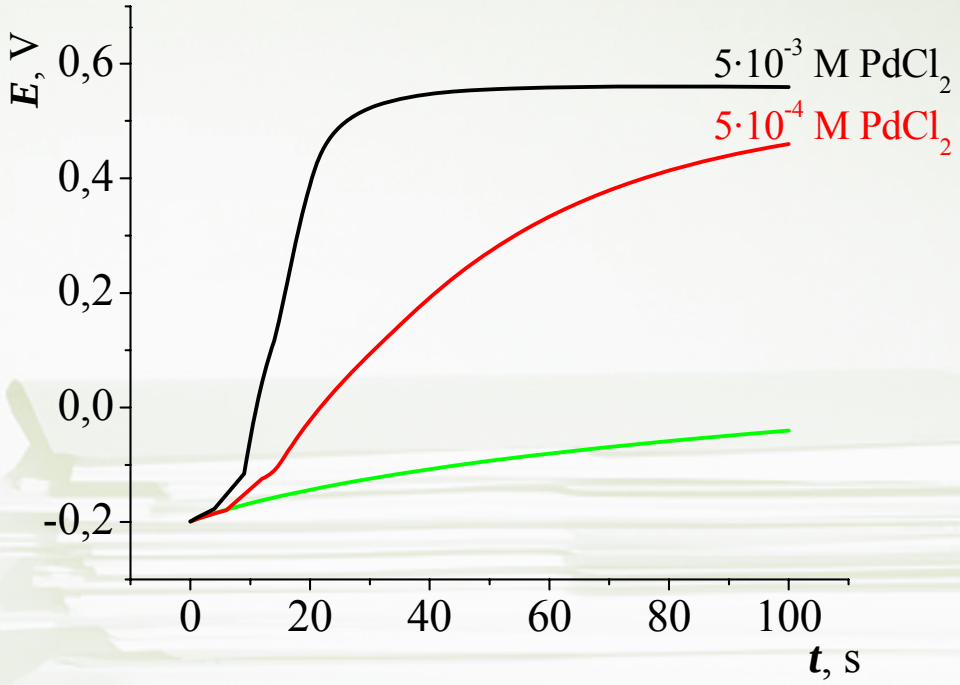
Энергозапасание: малый размер, высокое соотношение площадь поверхности/объем, высокая реакционная способность/ емкость

Основные методы получения металл-полимерных пленок на электродах:

- *Химическое или электрохимическое осаждение НЧ металлов в готовые пленки проводящих полимеров;*
- *включение предварительно синтезированных НЧ металлов в ходе электрохимического или химического синтеза проводящих полимеров;*
- *получение металл-полимерных композитных пленок из коллоидных дисперсий полимеров и НЧ металлов.*

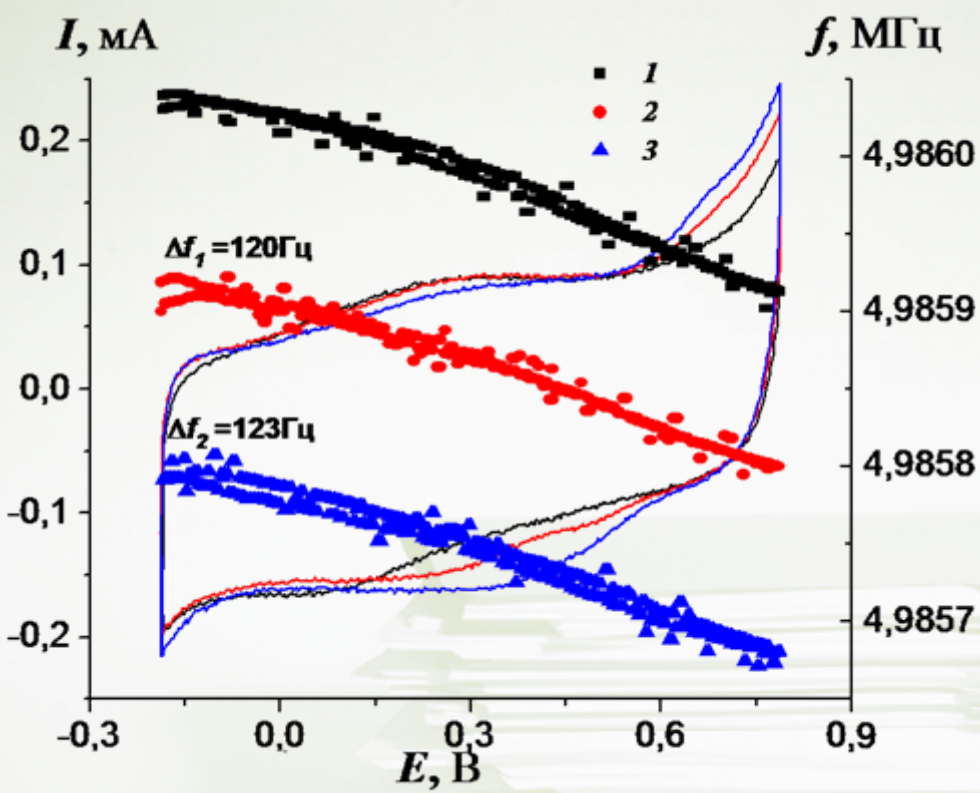
Химическое осаждение палладия. Зависимость изменения потенциала от времени в ходе осаждения частиц Pd в пленку PEDOT

$$Pd^{2+} + 2Pedot^{0} \xrightarrow{+2A^{-}} Pd^{0} \cdot (Pedot)^{+\cdot}{}_{2} \cdot 2A^{-}$$



Электросорбционный фильтр для извлечения благородных металлов из растворов. Патент РФ № 2404927, 2011г.

ЦВА пленок PEDOT и PEDOT/Pd и зависимости резонансной частоты колебаний кристалла кварца с пленкой от потенциала в 0.1 М H_2SO_4.



Количество осажденного палладия

1. 0
2. - 30 с - Δm (Pd) 2.12 мкг/см^2,
3. - 60 с - Δm (Pd) 4.29 мкг/см^2.

Уравнение Соербрея

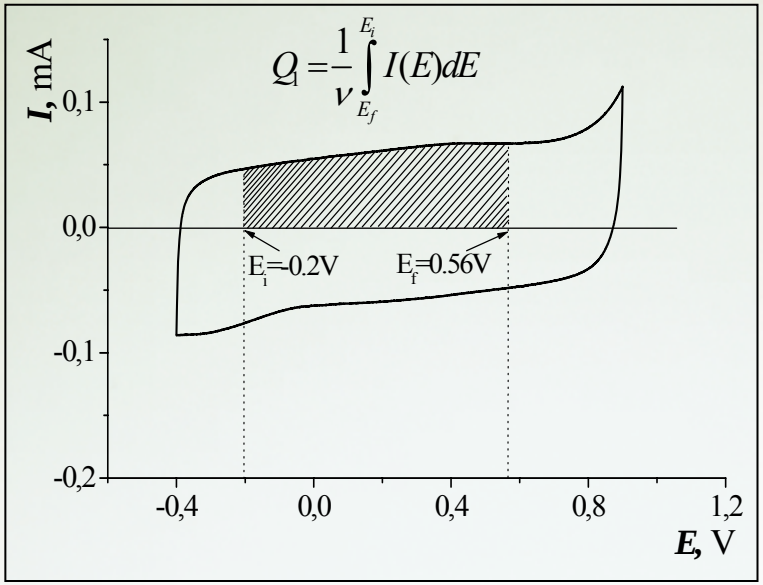
$$\Delta f = - Cf \cdot \Delta m$$

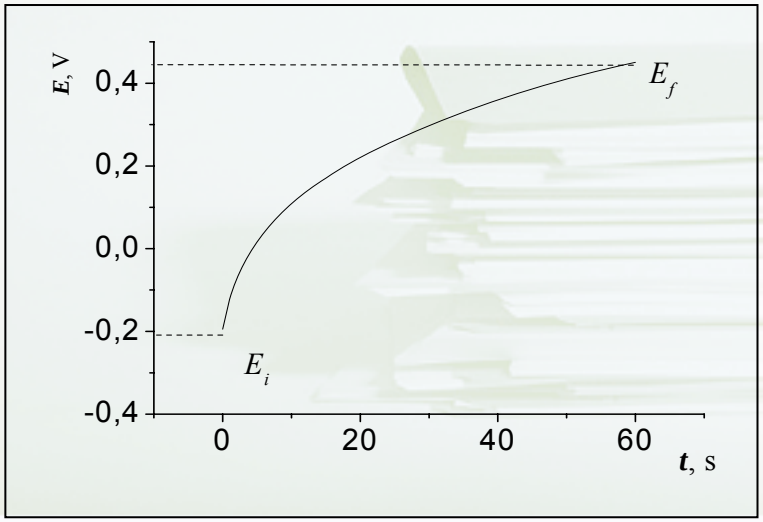
Δm – изменение массы на единицу поверхности

(мкг/см^2)

Δf – изменение частоты осцилляций кварца-электрода (Гц)

Определение массы Pd, осажденного в PEDOT, по количеству электричества





Pd(II) + 2e⁻ → Pd(0)

2PEDOT–2e⁻→ 2PEDOT⁺·

$$Q_1 = 2F\frac{\Delta m_{Pd}}{M_{Pd}}$$

$$Q_2 = \int_{E_i}^{E_f} JdE/\upsilon = \int_{E_i}^{E_f} C_{lf}dE$$

$$\Delta m_{Pd} = \frac{M_{Pd}}{2F}\int_{E_i}^{E_f} C_{lf}dE \approx \frac{M_{Pd}C_{lf}}{2F}(E_i - E_f)$$

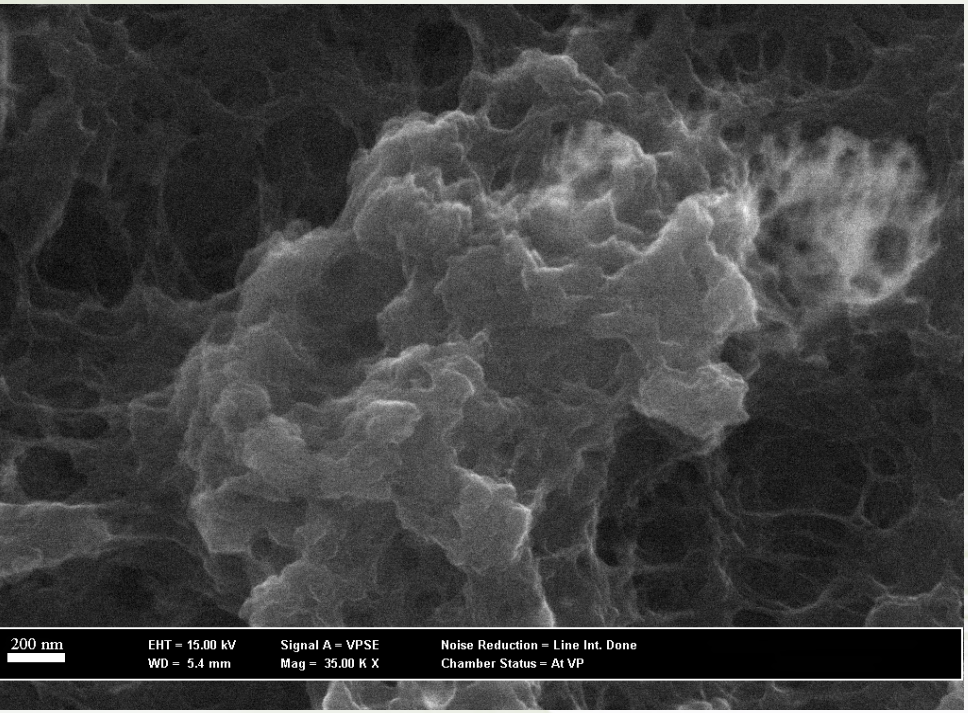
Сравнение количества палладия в композитной пленке PEDOT/Pd, полученного из данных EQCM и рассчитанного по закону Фарадея

m_{Pd} (EQCM), мкг/см^2	m_{Pd} (F), мкг/см^2
1.41	1.30
2.83	2.61
4.26	3.95
6.18	5.36
7.07	6.63

Результаты определения массы палладия хорошо согласуются

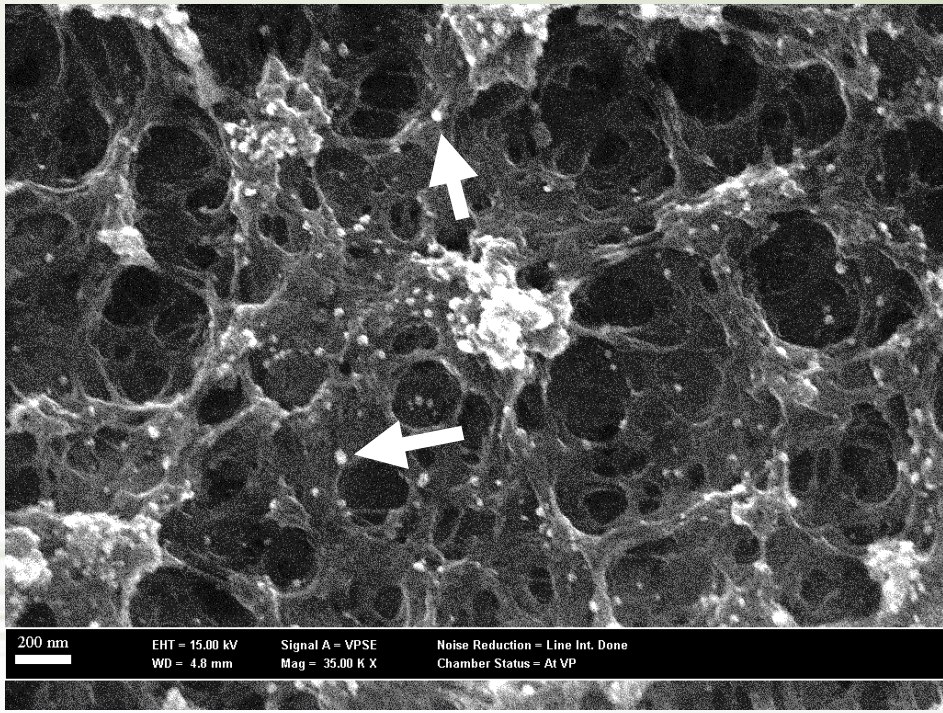
Сканирующая электронная микроскопия пленок PEDOT и PEDOT/Pd

PEDOT



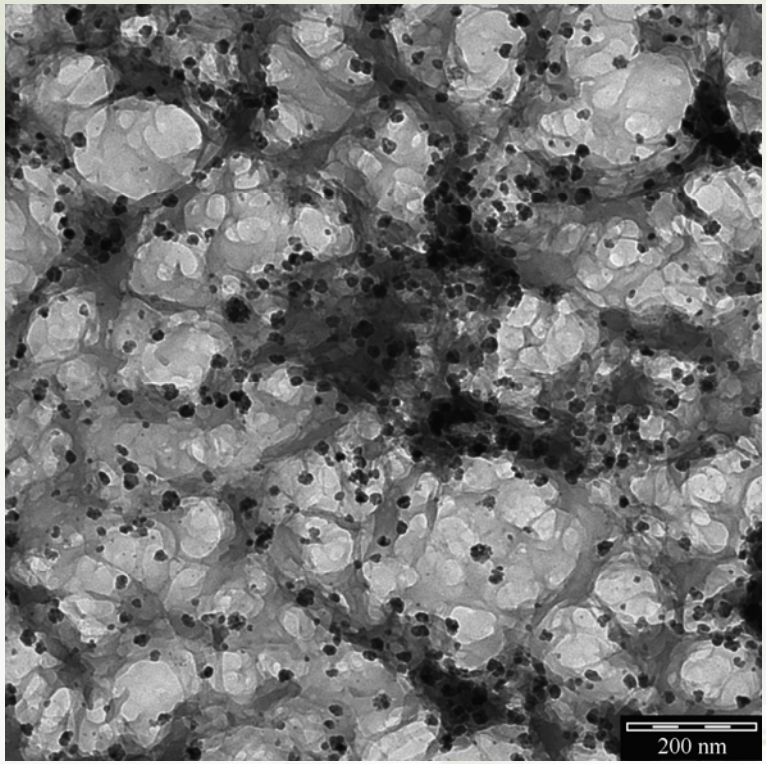
размер пор в пленке PEDOT 50-200 нм

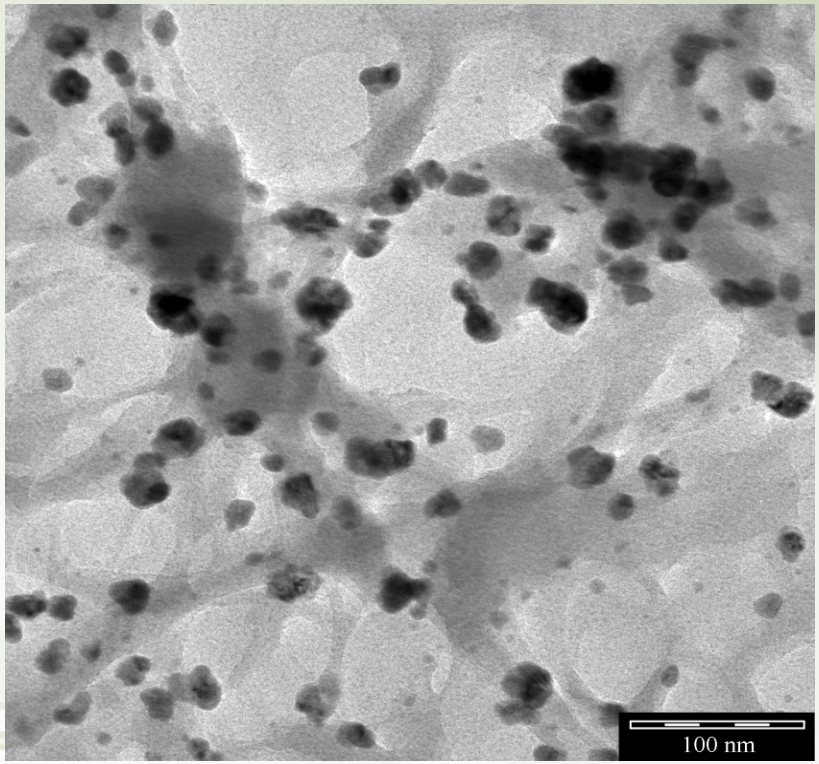
PEDOT/Pd



появление частиц Pd 10-20 нм

Просвечивающая электронная микроскопия пленок PEDOT/Pd





_____ 200 nm

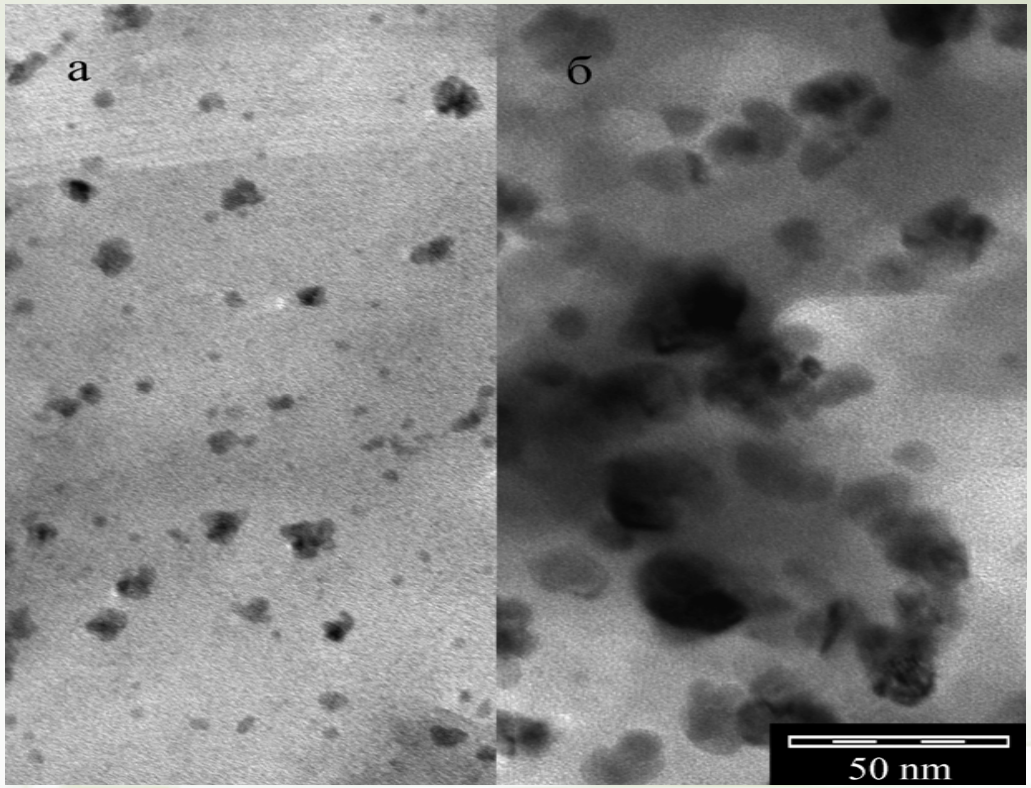
_____ 100 nm

Высокая плотность кластеров в отдельных частях, неравномерное распределение

Кластеры палладия локализованы непосредственно на полимерных структурах

ПЭМ-изображения пленки PEDOT/Pd. Влияние времени осаждения Pd

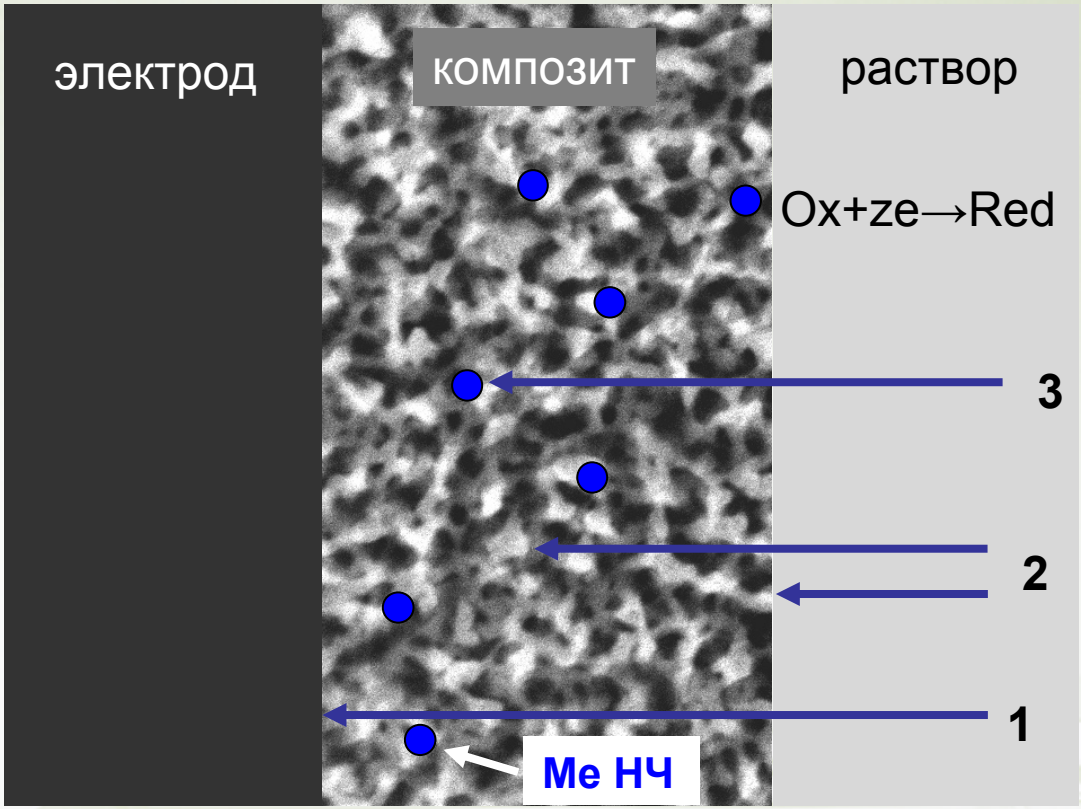
Время осаждения
30 s
Pd NPs
6-12 nm



Время осаждения
120 s
Pd NPs
20-30 nm

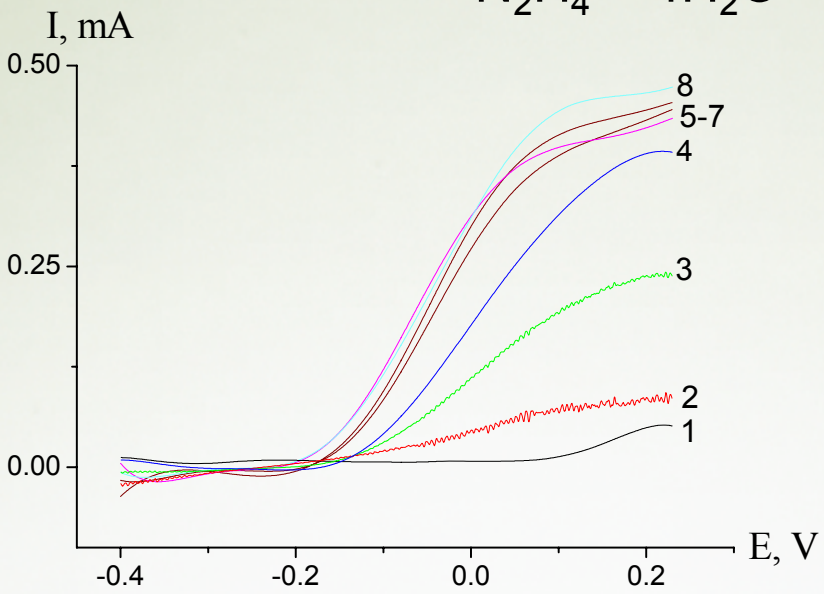
Осаждение Pd из раствора $5 \cdot 10^{-3}$ M $PdCl_2$ в 0.1 M H_2SO_4
Варьирование времени осаждения и концентрации соли ведет к изменению размеров и числа кластеров палладия

Схема реакций на композитной пленке

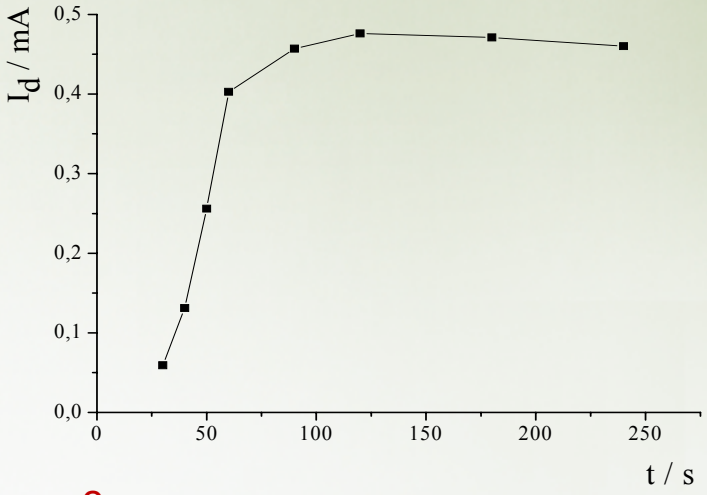


Система PEDOT/Pd - N_2H_4

$$N_2H_4 + 4H_2O \rightarrow N_2 + 4H_3O^+ + 4e^-$$



смещение волны

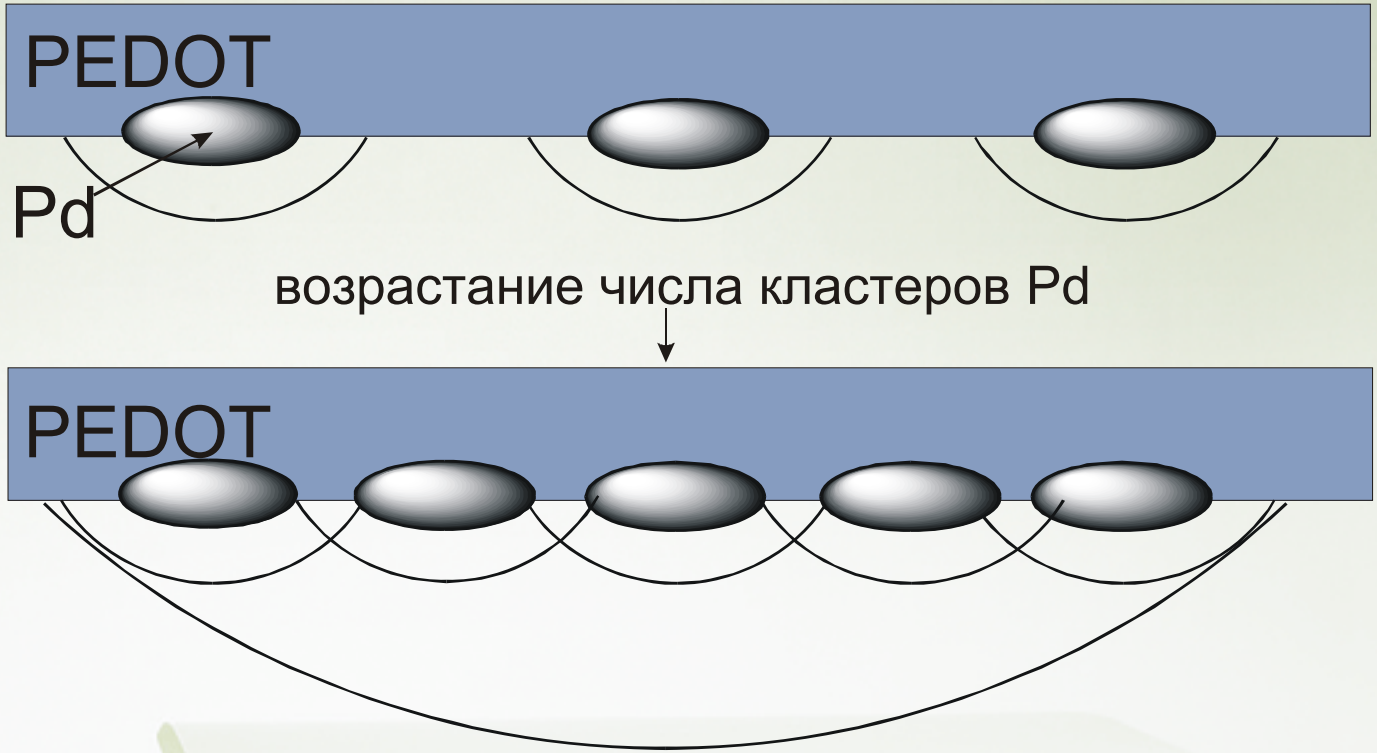


Зависимость предельного тока от времени осаждения Pd

Вольтамперограммы PEDOT/Pd на ВДЭ в растворе фосфатного буфера / $2.5 \cdot 10^{-3}$ M N_2H_4 при разных временах осаждения палладия из раствора $1 \cdot 10^{-3}$ M $PdCl_2$/0.1 M H_2SO_4: **1** – 30 с, **2** – 40 с, **3** – 50 с, **4** – 60с, **5** – 90 с, **6** – 120 с, **7** – 180 с , **8** – 240 с.

Влияние загрузки частиц металла: увеличение плотности распределения кластеров, увеличение размера активной поверхности

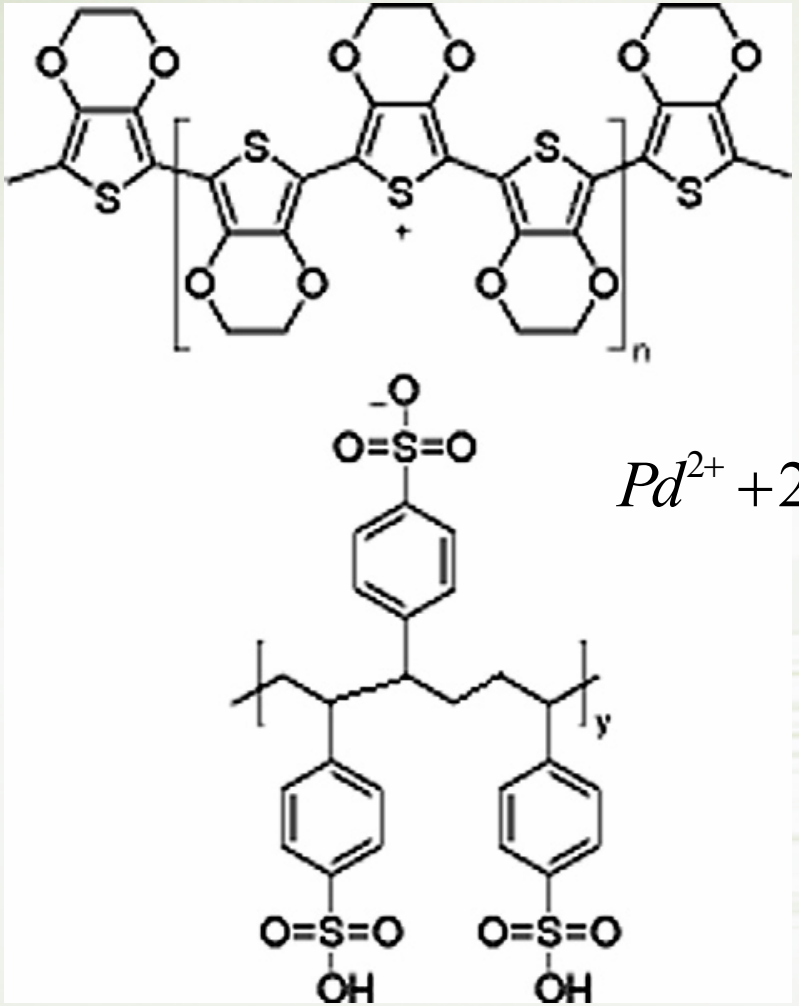
Развитие диффузионного процесса

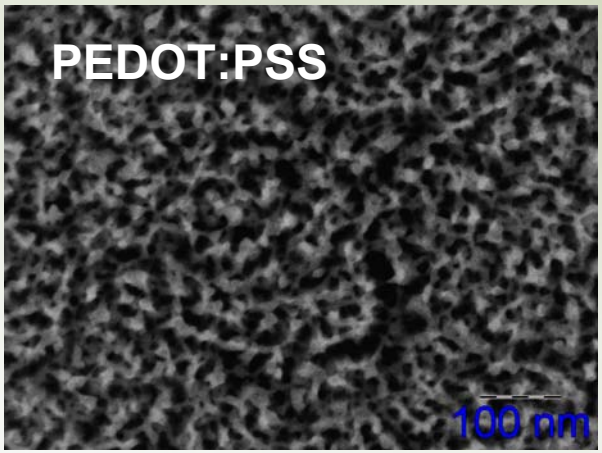


При увеличении загрузки металла диффузионные слои вокруг изолированных кластеров начинают перекрываться, что соответствует постепенному переходу от сферической диффузии к отдельным кластерам к одномерной диффузии пробных частиц ко всему ансамблю кластеров, реализуется режим диффузии к поверхности электрода. Это приводит к независимости регистрируемого тока от дальнейшей загрузки металла в пленку.

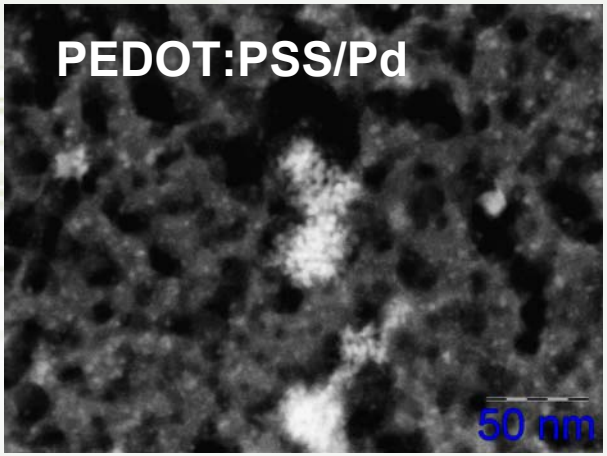
V.V. Kondratiev, N. A. Pogulaichenko, E. G. Tolstopjatova, V.V. Malev // Journal of Solid State Electrochemistry, 2011.Vol. 15, P. 2383–2393
V.V. Malev, O.V. Levin, V.V. Kondratiev, Electrochimica Acta 2014. V.122. PP. 234– 246.

Водные дисперсии композитов на основе поли-3,4-этилендиокиситиофена/полистиролсульфоната (PEDOT:PSS) с включениями наночастиц металлов

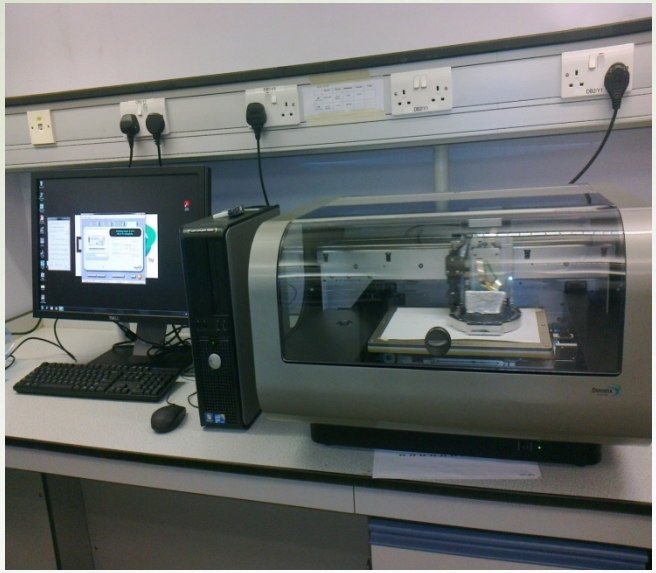


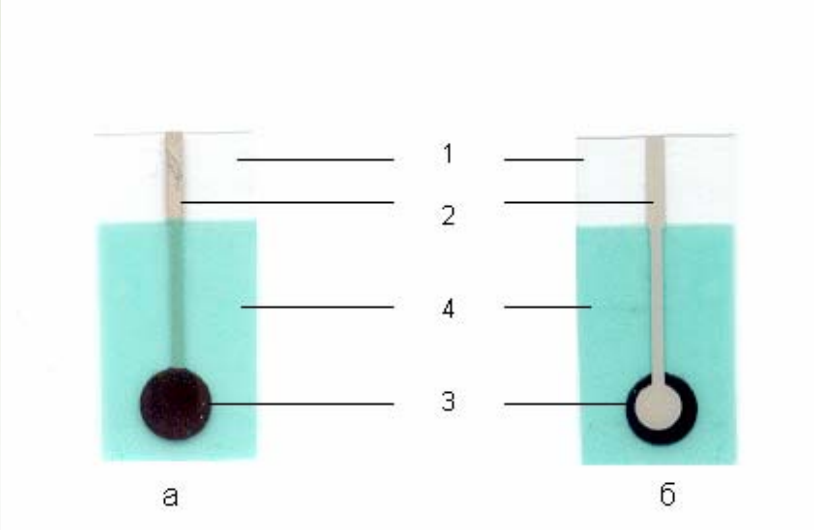


$$Pd^{2+} + 2Pedot/PSS \xrightarrow[t,C^o]{+A^-} Pd^0 \cdot (Pedot/PSS^+) \cdot A^-$$



Ink Jet принтер

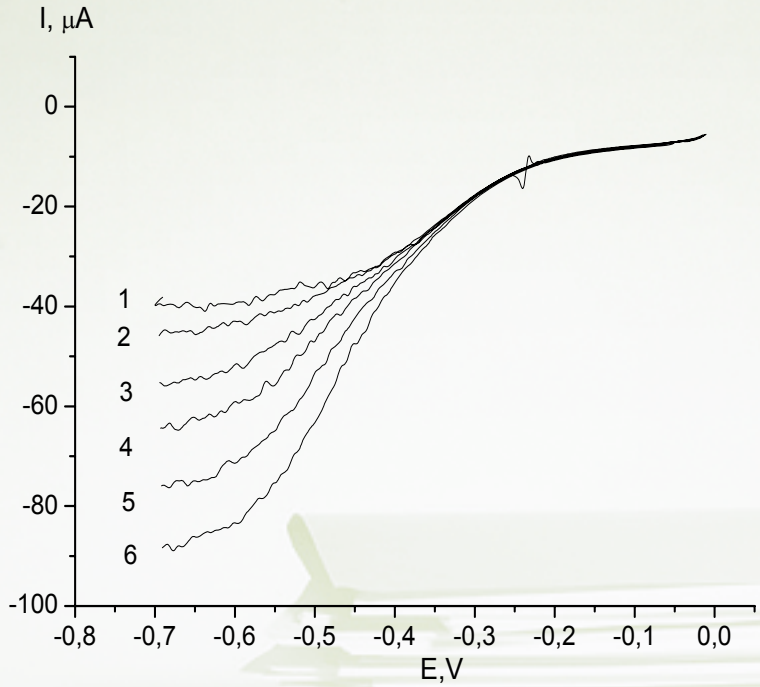


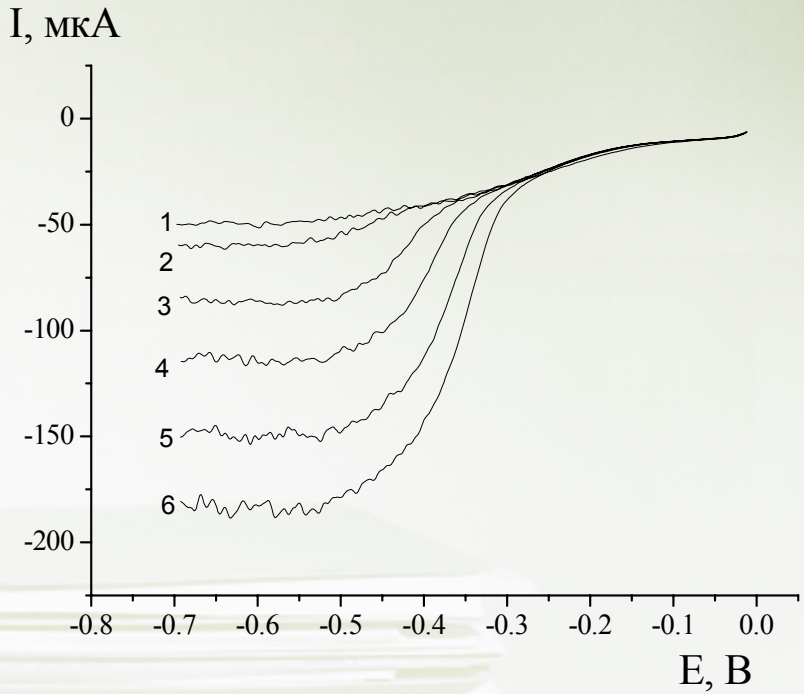


Изображение заготовки электродов: а – лицевая сторона рабочего электрода (выполнена методом трафаретной печати), б – обратная сторона. Электрод:
1 – пластиковая основа,
2 – токоотвод, выполненный из серебра,
3 – 2 слоя углеродной пасты,
4 – изолирующий материал.

PEDOT/PSS
(поли-3,4-этилендиокситифен/ полистиролсульфат)
(Количество слоев печати PEDOT/PSS: 3

ВА электрода PEDOT/PSS/Pd в ФБ с добавками перекиси водорода: 1 – 0 М, 2 - $1\cdot10^{-4}$ М 3 - $3\cdot10^{-4}$ М, 4 - $5\cdot10^{-4}$ М, 5 - $7.5\cdot10^{-4}$ М , 6 - $1\cdot10^{-3}$ М.

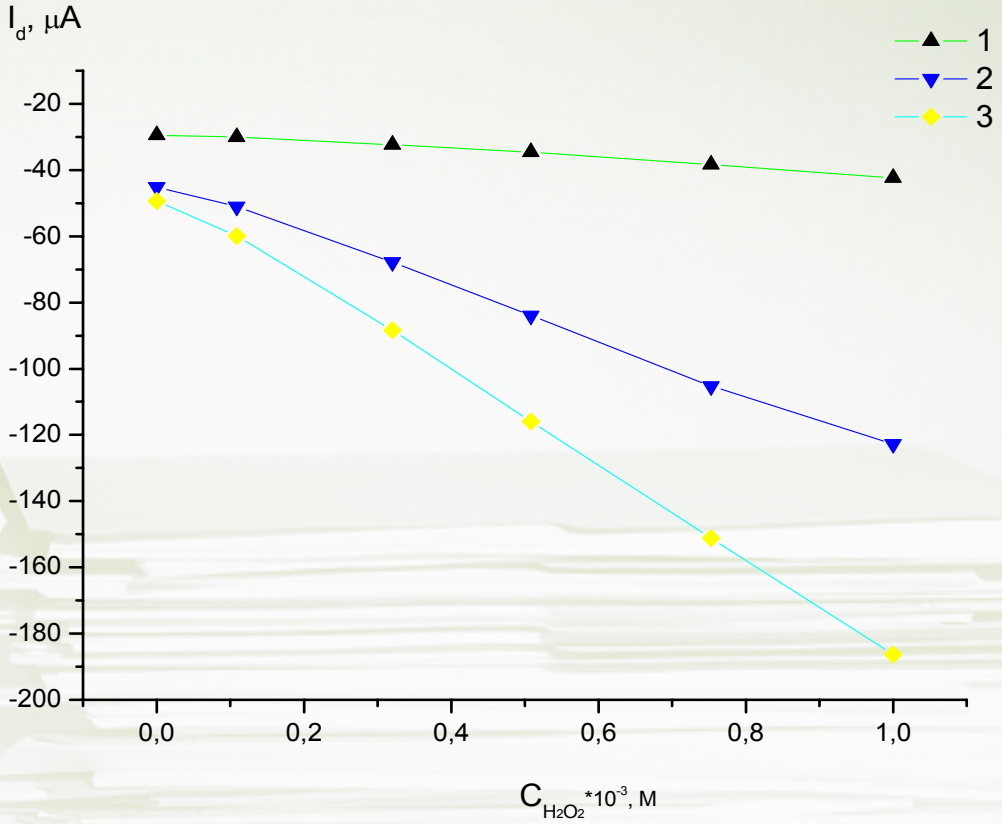




Раствор для струйной печати – $2,5\cdot10^{-3}$ М $PdCl_2$/0.1 М H_2SO_4, 2 слоя

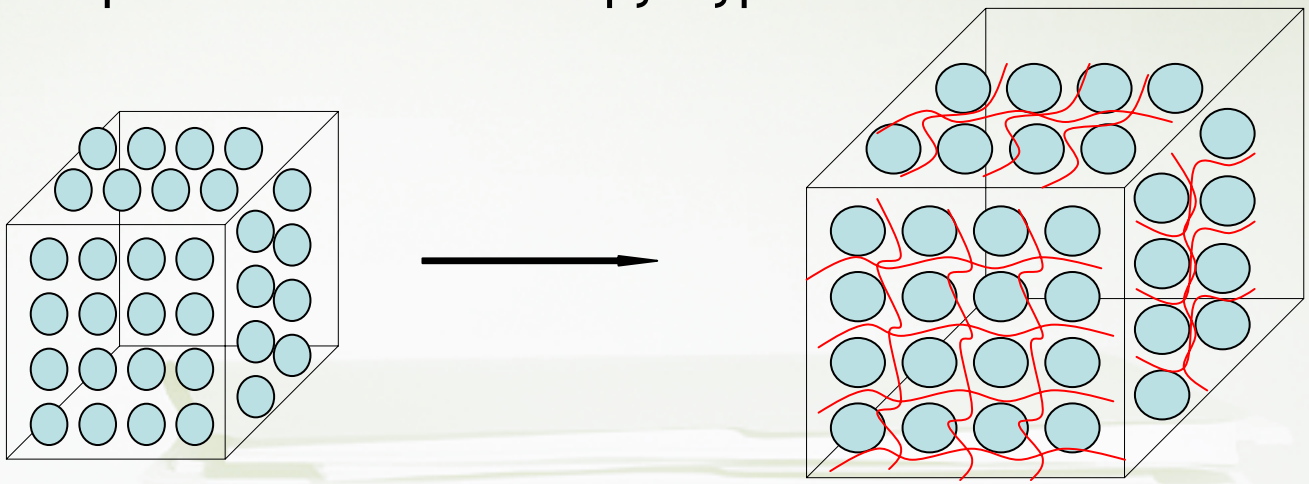
Раствор для струйной печати – $5\cdot10^{-3}$ М $PdCl_2$/0.1 М H_2SO_4, 3 слоя

Зависимость значения предельного тока восстановления перекиси водорода от концентрации для различного числа слоев:
1 – 1 слой, 2 – 2 слоя, 3 – 3 слоя.
Раствор для струйной печати - $5 \cdot 10^{-3}$ M $PdCl_2$/0.1 M H_2SO_4



Гибридные материалы на основе включений оксидов переходных металлов в пленки полимера

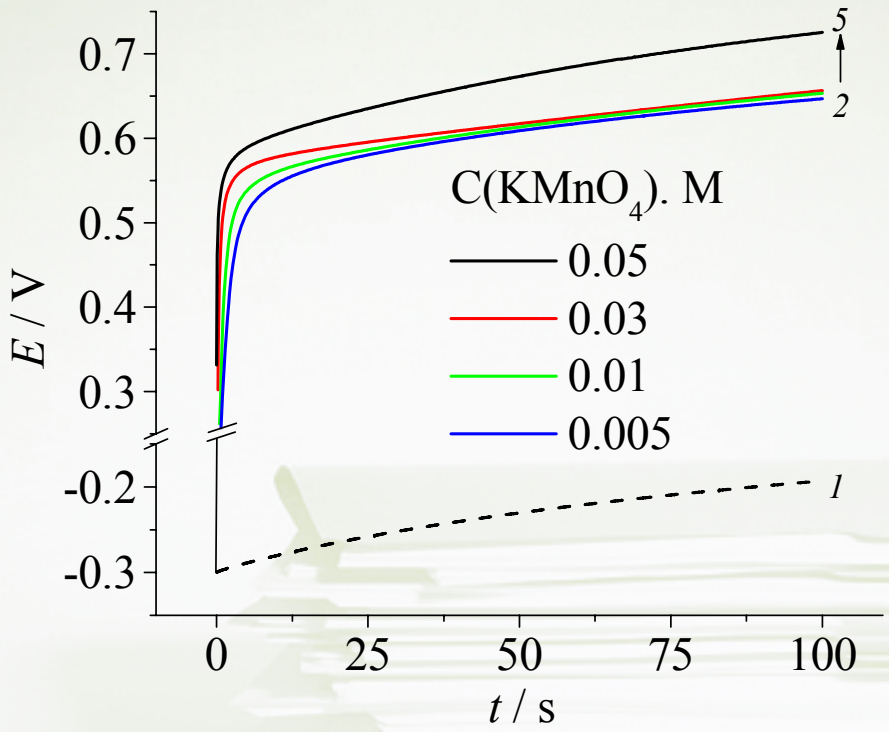
Оксиды переходных металлов: плюсы: высокие удельные емкости, многоэлектронные переходы, минусы:низкая проводимость, кинетические ограничения электронно-ионного транспорта в компактных структурах.



Диспергирование оксидов металлов в полимерной матрице: увеличивает скорости электроно-ионо-транспортных процессов, увеличивает активную площадь оксида металла, увеличивает емкость композита.

E-t зависимости при бестоковом осаждении оксида марганца

$$3PEDOT^{0} + MnO_4^{-} \xrightarrow{+3A^{-}} (PEDOT^{+\cdot}A^{-})_3 \cdot MnO_2$$

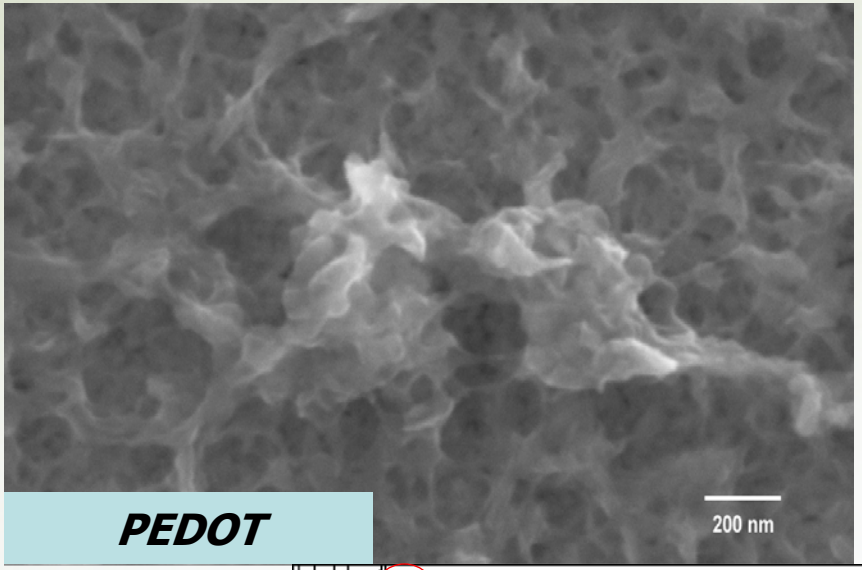


мелкодисперсные частицы MnO_2 образуются на поверхности и в порах полимерной матрицы при восстановлении MnO_4^- фрагментами PEDOT

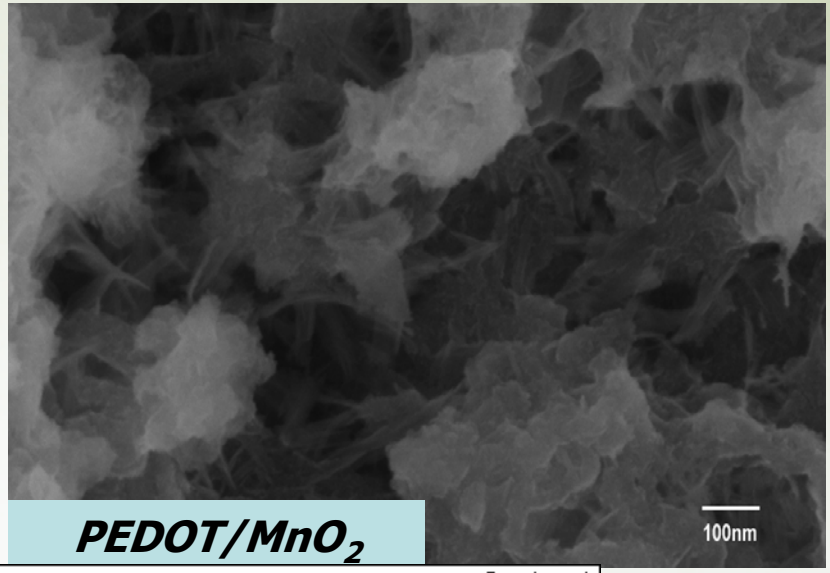
Редокс-емкость пленки PEDOT определяет загрузку оксида марганца

Сканирующая электронная микроскопия

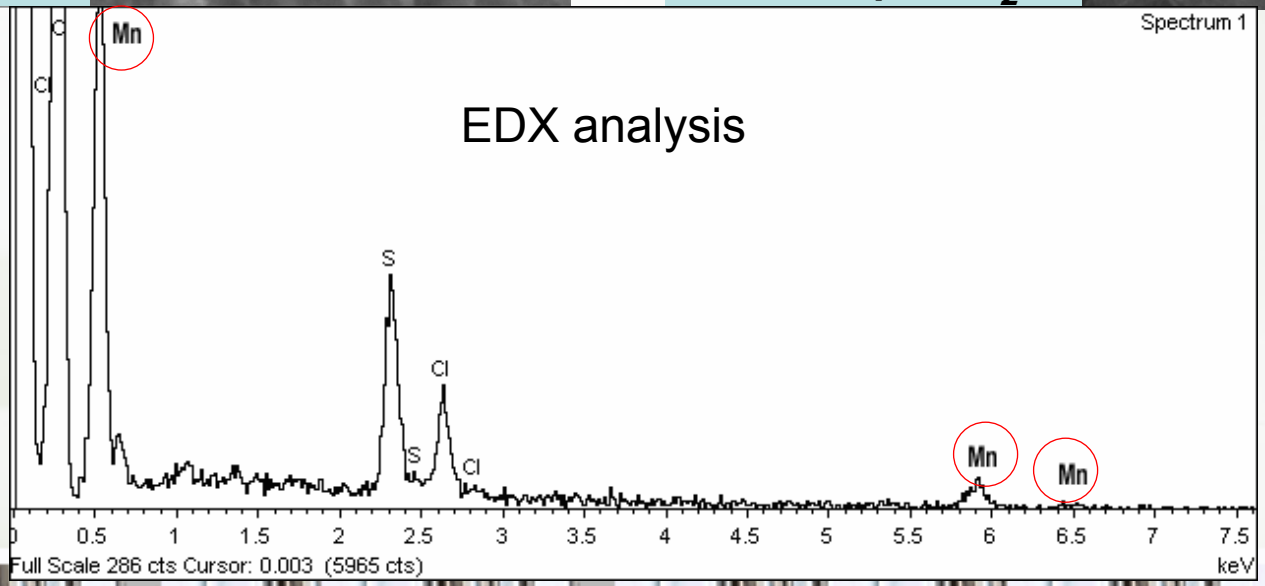
SEM-изображения PEDOT и PEDOT/MnO_2



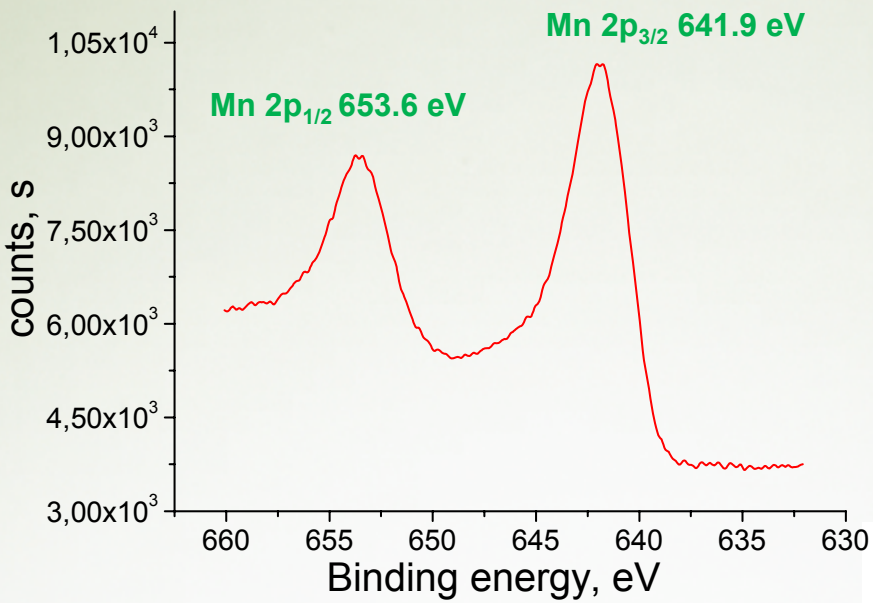
PEDOT



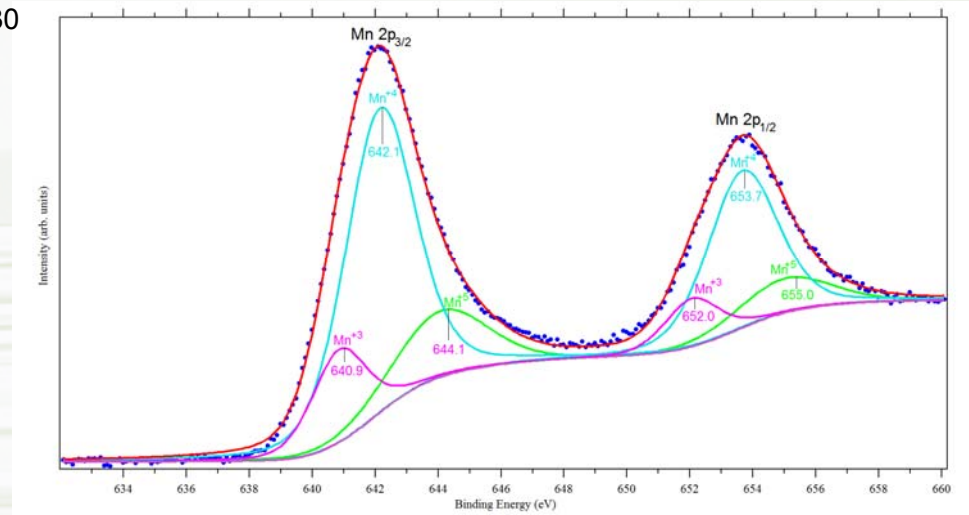
PEDOT/MnO_2



XPS спектры (область Mn 2p) для пленок PEDOT / MnO_2



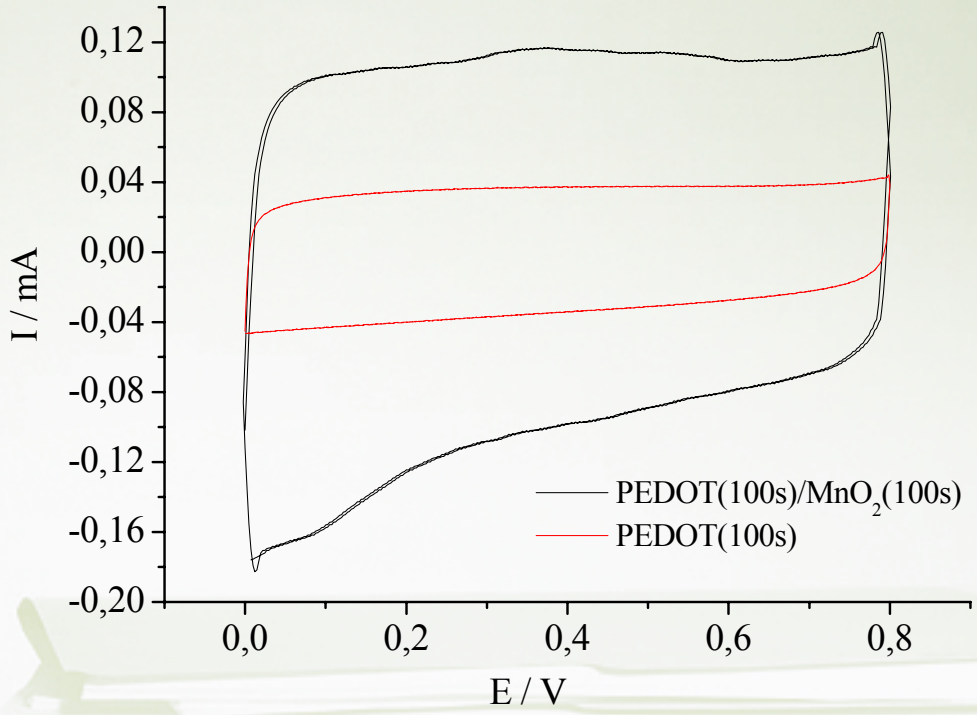
Два основных пика интенсивной фотоэмиссии электронов при величинах энергии 641.9 эВ и 653.6 эВ, что согласуется с данными для электронных состояний марганца Mn2p3/2 и Mn2p1/2. ΔE = 11.7 eV согласуется с литературными данными для MnO_2



Фиттинг:
преобладает фаза оксида Mn(IV)

RDX анализ: аморфная природа оксида марганца

ЦВА пленок PEDOT и PEDOT/MnO_2 1M LiClO4 (pH~ 5)



Значительное увеличение токов (зарядов) при включении оксида марганца в пленку полимера указывает на его участие в редокс-процессах.

Механизм заряжения

Механизм накопления заряда в пленке **PEDOT** связан с электрохимическим процессом допирования/дедопирования:

$$PEDOT_n^{\,0} - e^- \xrightleftharpoons{+A^-,xSol} \left[(PEDOT^{+\bullet}) A^- \cdot xSol \right]_n$$

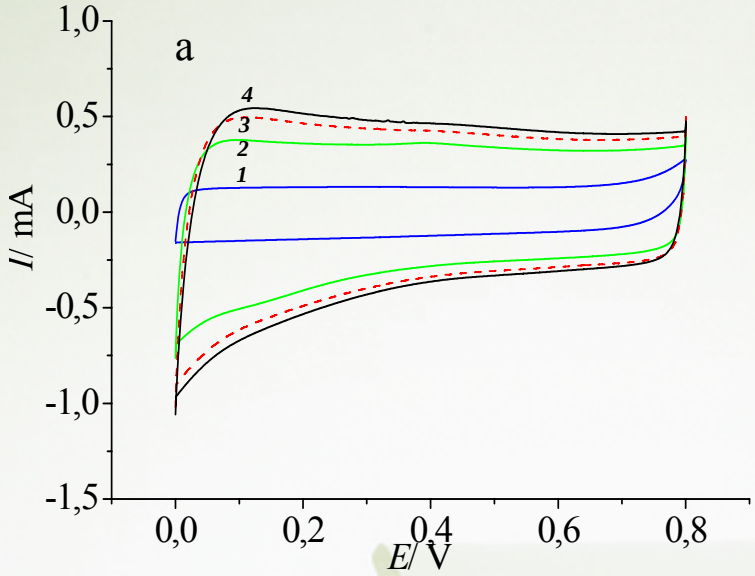
Псевдоемкостной отклик, связанный с **MnO_2** возникает в основном из-за поверхностной редокс-реакции Mn(4+)/Mn(3+), которая сопровождается сорбцией/десорбцией катиона электролита ($C^+ = H^+$, Li^+) или частично интеркаляцией катионов в объем частиц MnO_2

$$(MnO_2)_{surface} + C^+ + e^- \longleftrightarrow (MnOOC)_{surface}$$

$$MnO_2 + C^+ + e^- \longleftrightarrow MnOOC$$

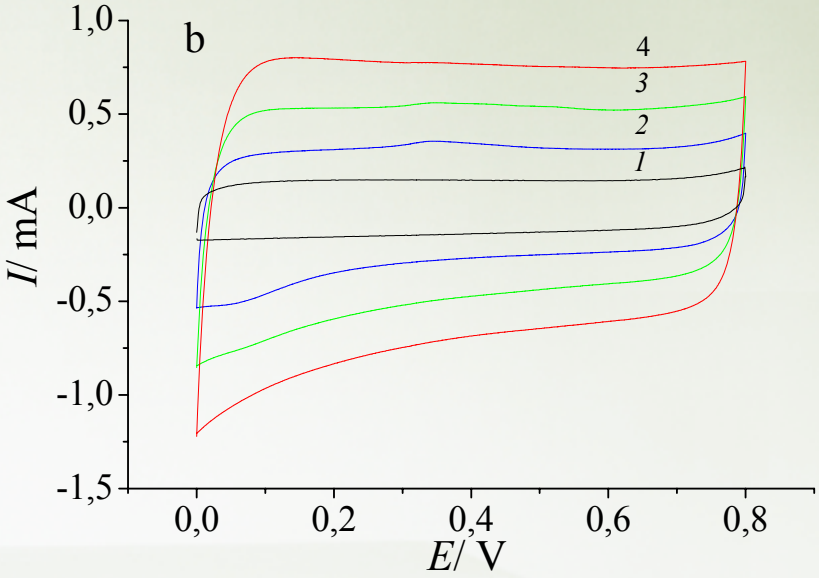
Влияние времени осаждения MnO_2 в пленки PEDOT на емкость композитов, полученных двумя способам синтеза

1. Одностадийное осаждение MnO_2



ЦВА PEDOT *(1)* и PEDOT/MnO_2 *(2-4)*.
Время осаждения MnO_2 из р-ра 0.01 М $KMnO_4$, 1 М $LiClO_4$, с:
2 – 100, *3* – 200 и *4* – 300. υ=50 мВ/с, 1 М $LiClO_4$.

2. Последовательное осаждение MnO_2 (несколько раз)



ЦВА PEDOT *(1)* и PEDOT/MnO_2 *(2-4)*.
Суммарное время последовательного осаждения MnO_2 из раствора 0.01 М $KMnO_4$, 1 М $LiClO_4$, с:
2 – 100, *3* – 200 и *4* – 300. υ=50 мВ/с, 1 М $LiClO_4$.

В обоих случаях начальное покрытие внутреннего слоя PEDOT было постоянным.

Удельная емкость композита PEDOT/MnO_2 и слоя MnO_2 в зависимости от массы загруженного оксида марганца. 1M LiClO4.

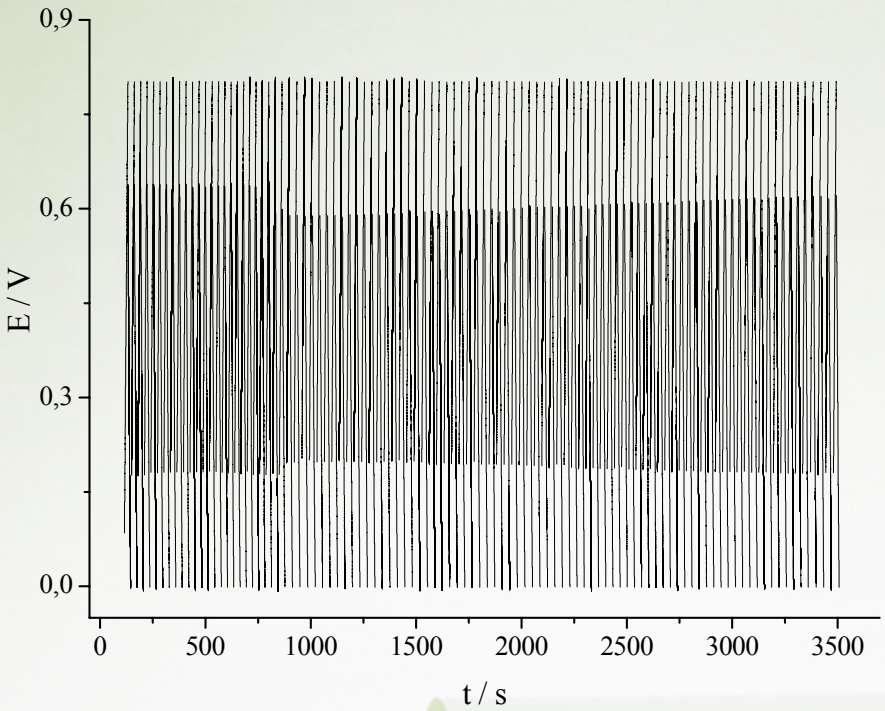
Удельная емкость пленки PEDOT - 72 Ф/г;

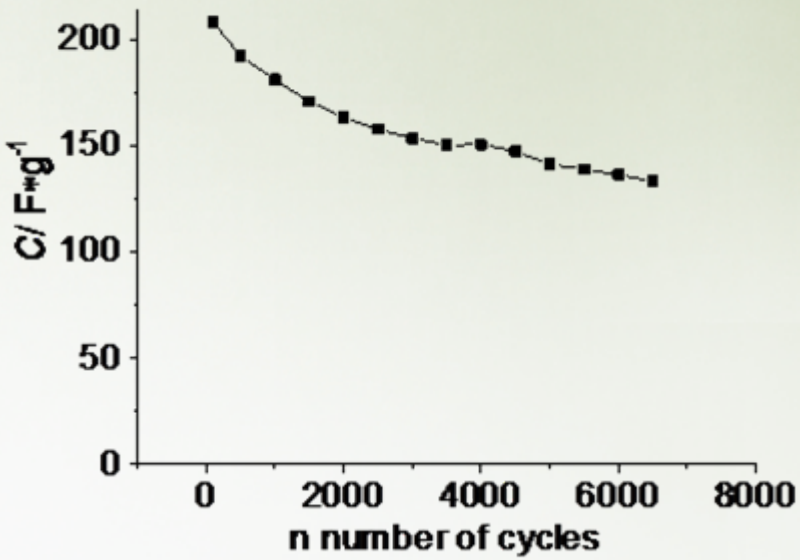
% wt. MnO_2 в композите	28 %	42 %	54 %	62 %	67 %	72 %
$C_{PEDOT/MnO2}$, ($F \cdot g^{-1}$)	146	168	195	207	214	220
C_{MnO2}, ($F \cdot g^{-1}$)	329	298	293	289	282	276

$$C_m = \frac{Q}{\Delta E m} = \frac{\int_{E_1}^{E_2} I(E)dE}{\upsilon(E_2 - E_1)m}$$

С увеличением загрузки MnO_2 снижение удельной емкости $C_{s,\ MnO2}$ становится более выраженным. Это является следствием кинетических ограничений транспорта заряда в более компактных слоях MnO_2.

Кривые заряда-разряда





Гальваностатические кривые заряда-разряда композита PEDOT(500s)/MnO_2(100s), 100 циклов

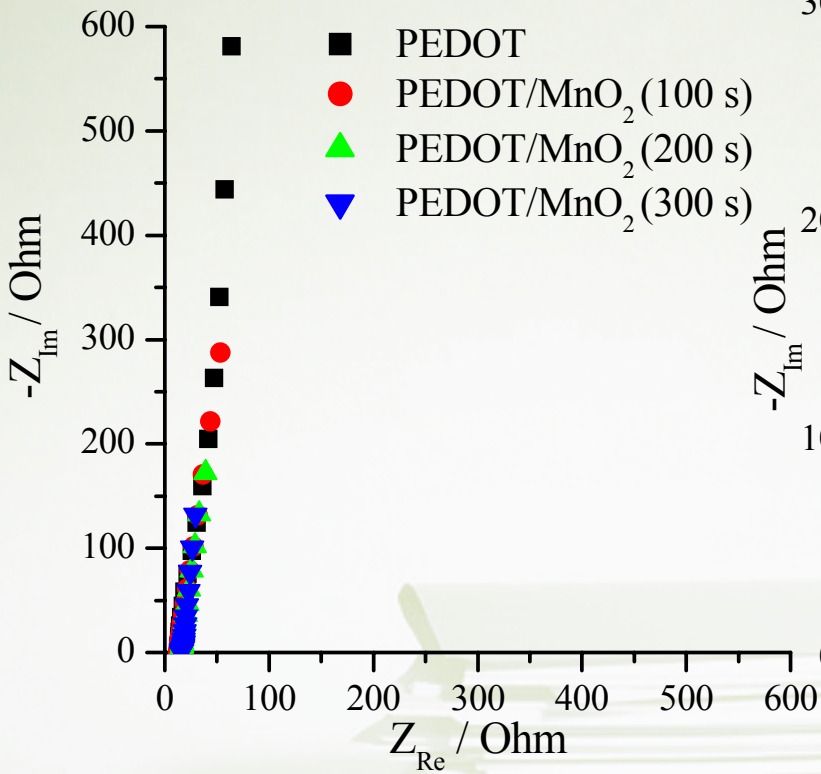
Зависимость удельной емкости от номера цикла заряда-разряда . Ток 1 A/g

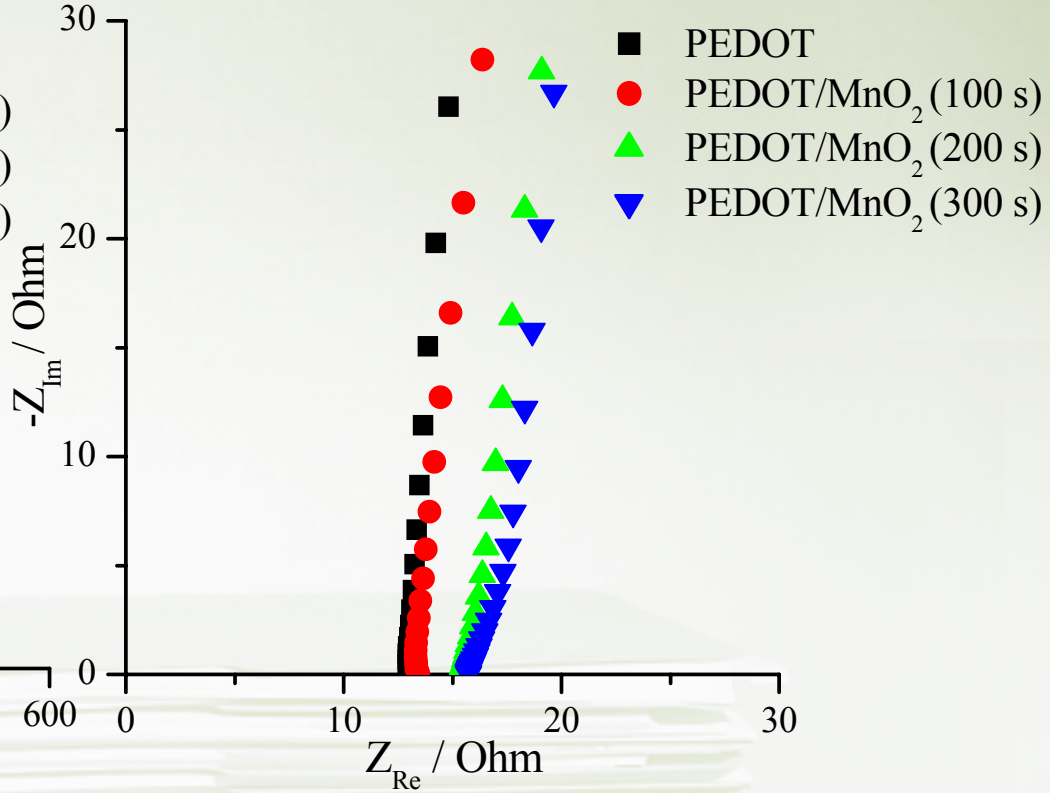
73 % емкости сохраняются после 6500 циклов

Внешний слой PEDOT защищает слой MnO_2 от растворения при длительном циклировании.

Спектроскопия электрохимического импеданса

(диапазон частот - *100 kHz - 100 mHz*)



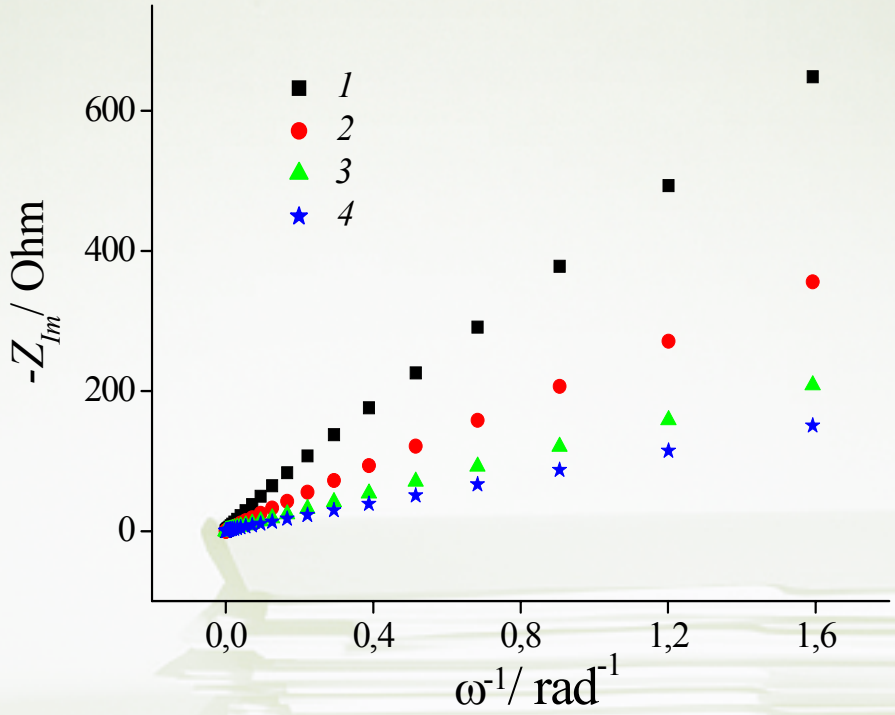


Практически вертикальный отклик в области низких и средних частот указывает на псевдо-емкостной отклик пленок

Внутреннее сопротивление пленки постепенно увеличивалось с увеличением загрузки оксида марганца

Анализ спектров электрохимического импеданса

Значения низкочастотной емкости C_{lf} *были получены по ур-нию* $Z_{Im} = -1/(\omega C_{lf})$, *где* Z_{Im} – мнимая часть импеданса, ω – угловая частота.



$$-Z_{Im} = \frac{1}{\omega C_{lf}}$$

Зависимости $-Z_{Im}-\omega^{-1}$ для пленок PEDOT *(1)* и PEDOT/MnO_2 *(2-4)* при E=0.5 В в 1 М $LiClO_4$. Суммарное время осаждения при последовательном осаждении MnO_2, с: *2* – 100, *3* – 200, *4* – 300.

Заключение

- Проводящие полимеры являются удобными матрицами для формирования гибридных электродных материалов для катализа на основе включений каталитически активных частиц металлов и перезаряжаемых материалов на основе включений оксидов и других соединений переходных металлов. Проводящая пористая матрица полимера PEDOT способствует объемному осаждению металлов и оксидов металлов, обеспечивает высокую скорость заряд-разрядных процессов, препятствует агрегации частиц.
- Контролируемое включение наночастиц металлов в пленки полимера PEDOT может быть осуществлено путем бестокового осаждения электроположительных металлов, в частности, палладия. Плотность распределения частиц и их размер зависят от концентрации ионов металлов, времени осаждения.
- Изучен простой и эффективный способ синтеза композитов PEDOT/MnO2, образующихся путем погружения восстановленной пленки PEDOT в разбавленный раствор KMnO4. Достаточно высокие величины удельной емкости композитов PEDOT/MnO2 указывают на перспективность разработки гибридных материалов на основе ПП для электрохимических супер-конденсаторов.

Acknowledgements

- Dr. S.N. Eliseeva,
- Dr. E.G. Tolstopjatova,
- PhD student A.O. Nizhegorodova,
- graduate students E. Panchenko, R. Apraksin

- The financial support from the Russian Foundation for Basic Research (grant 13-03-00984) is gratefully acknowledged. The authors would like to thank the St. Petersburg State University Resource Centre of Nanotechnology and Resource Centre of Physical methods of surface investigations for providing common STM, XPS and EDX analysis.

Thank you for your attention !