

АНИЩЕНКО ДМИТРИЙ ВИКТОРОВИЧ

**АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ПЛЕНКАХ
ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

специальность 02.00.05 – электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Санкт-Петербург

2018

Работа выполнена на кафедре электрохимии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

**Научный
руководитель:**

доктор химических наук
Малев Валерий Вениаминович

**Официальные
оппоненты:**

доктор физико-математических наук, профессор,
руководитель лаборатории «Электроактивные
материалы и электрохимическая энергетика»
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»
Воротынцев Михаил Алексеевич

кандидат химических наук, заместитель директора
по науке ООО «Окси-Ген»
Чепурная Ирина Анатольевна

**Ведущая
организация:**

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет им.
М.В. Ломоносова»

Защита диссертации состоится «21» июня 2018 г. В 13:00 часов на заседании диссертационного совета Д-212.232.40 по защите докторских и кандидатских диссертаций при ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д. 41/43, Большая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. А.М. Горького СПбГУ по адресу: Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9 и на сайте www.spbu.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, доцент

Суходолов Н.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

В последние годы все больше возрастает интерес к электроактивным полимерам как к материалам для приготовления тонких электродных пленок, что является перспективным из-за их возможного применения в аккумуляторах, газоразделительных мембранах, солнечных элементах, органических светодиодах, суперконденсаторах, биосенсорах, химических сенсорах, твердоточных ИСЭ и гибких прозрачных дисплеях. Электроактивные полимеры способны формировать плотные модифицирующие слои на электродном субстрате, что важно для развития различных технологий, включая производство энергосберегающих и электрохромных устройств. Широкий спектр применения этих материалов вызвал в последние десятилетия интерес к их детальному исследованию, в частности, было проведено множество работ по синтезу новых проводящих полимеров с улучшенными электрохимическими свойствами

Степень разработки темы исследования

Несмотря на то, что электроактивные полимеры исследуются уже несколько десятилетий, синтезировано и описано их большое количество, некоторые аспекты теоретического исследования подобных соединений остаются нерешенными. Так, электрохимические свойства редокс- и проводящих полимеров трактуются однотипным образом несмотря на их очевидные различия. Используемые при этом представления не приводят к адекватному описанию пленок редокс- и проводящих полимеров, которое бы учитывало различия их природы и, соответственно, структуры и природы переносчиков заряда в них.

Цели и задачи

Цель работы – развить существующее описание пленок редокс-полимеров в общий случай электроактивных полимеров. В частности, разработать термодинамическое описание пленок органических проводящих полимеров, содержащих катион-радикалы (поляроны) с произвольным числом m повторных единиц полимерной цепи. Проверить правомочность использования нового подхода за счет сопоставления его следствий с имеющимися литературными данными. Так как большинство экспериментальных циклических вольтамперограмм являются неравновесными (из-за наличия одной или нескольких замедленных стадий), то дополнительная задача – разработать обобщенное описание неравновесных ЦВА кривых пленок редокс-полимеров (без учета диффузии), а также конкретные методы математической обработки

этих кривых с целью получения кинетических параметров из экспериментальных данных.

Научная новизна

Впервые получены аналитические выражения для описания пленок органических проводящих полимеров, содержащих однородную популяцию катион-радикалов. Полученные результаты указывают на существование зависимости полуширины вольтамперного отклика пленок таких полимеров от степени допирования, что хорошо коррелирует с экспериментальными данными. Теоретически получены такие важные особенности вольтамперных кривых пленок органических проводящих полимеров, как затянутое плато, идущее в область больших положительных потенциалов. Кроме того, в исследовании обнаружено влияние строения двойного электрического слоя (ДЭС) на скорость процесса заряжения/разряда пленок редокс-полимеров, и, соответственно, показана необходимость его учета. Пренебречь влиянием ДЭС можно только при высокой концентрации носителей заряда и/или в случае процессов, не сильно отклоняющихся от равновесия.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты проведенных в данной работе исследований развивают новый подход, описывающий последовательное движение катион-радикалов по полимерным цепям и объясняют сложную природу вольтамперных откликов пленок проводящих полимеров. Расчетные вольтамперные кривые для полимерных пленок, в которых образуются однородная или неоднородные популяции делокализованных переносчиков заряда, хорошо коррелируют с экспериментом. Это позволяет оценить кинетические параметры процессов переноса заряда в таких объектах методом фитирования. Кроме того, выявлена возможность определения природы лимитирующей стадии по эффекту изменения катодной ветви вольтамперной кривой, вызванного изменением концентрации каунтер-ионов в растворе омывающего электролита.

Методология и методы исследования

Для квазиравновесного случая в работе использовался термодинамический подход к описанию процессов переноса заряда в пленках проводящих полимеров, результаты которого в ряде случаев оказываются аналитическими. Однако, для более сложного неравновесного случая применялась одновременно кинетическая и термодинамическая трактовка, а также модельные представления о строении ДЭС. Сложность получающихся систем алгебро-дифференциальных уравнений позволяет получать их решения только с помощью компьютерных вычислений.

Положения выносимые на защиту

1. Термодинамическое (квазиравновесное) описание влияния степени допирования на вольтамперную характеристику полимерных пленок с однородной популяцией катион-радикалов (поляронов).
2. Квазиравновесное описание вольтамперных кривых электродов, модифицированных пленками с неоднородной популяцией катион-радикальных и дикатионных носителей тока.
3. Описание неравновесных вольтамперных откликов пленок редокс-полимеров, в которых протекает замедленный перенос электронов на границе электрод/пленка полимера.
4. Описание неравновесных вольтамперных откликов пленок редокс-полимеров, в которых протекает замедленный перенос каунтер-ионов на границе пленка полимера/раствор электролита.
5. Способ определения природы лимитирующей стадии инжекции заряда (электронов или каунтер-ионов) в пленку по влиянию концентрации каунтер-ионов в растворе омывающего электролита на форму вольтамперной кривой.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов, полученных в работе, обеспечивается их внутренней согласованностью и хорошей корреляцией с имеющимися экспериментальными данными. По результатам работы опубликовано две статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК. Основные результаты исследования апробированы на международных конференциях:

1. «Ломоносов-2015». XXII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых, 2015 г. (Москва, Россия).
2. The 10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry, 2015 г. (Москва, Россия).
3. «BEC-2016». The 6th Baltic Electrochemistry Conference: Electrochemistry of Functional Interfaces and Materials, 2016 г. (Хельсинки, Финляндия).

Структура и объем

Диссертационная работа изложена на 110 страницах печатного текста, включающего 38 рисунков и 2 таблицы. Работа состоит из введения, 5 глав и списка литературы, содержащего 53 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** описана актуальность работы, основные цели и задачи предпринятого исследования, а также его значимость и новизна.

Первая глава посвящена обзору литературных данных, относящихся к теме работы. Рассмотрены методы синтеза и основные электрохимические свойства полианилина – представителя органических проводящих полимеров. Затем

рассмотрены методы синтеза и свойства типичного представителя редокс-полимеров – берлинской лазури. Далее проведен обзор исторического развития представлений о переносе заряда в электроактивных полимерах. Как итог этого обзора, обозначены существующие проблемы и сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

Во второй главе представлены результаты аналитического исследования процессов переноса заряда в пленках электроактивных полимеров.

В разделе 2.1 описан случай образования в полимерной пленке только одного типа катион-радикалов (однородная популяция поляронов). В нем рассматривается система, состоящая из электрода, модифицированного пленкой проводящего полимера и находящегося в растворе электролита. В основу последующего описания положено предположение о пошаговом движении делокализованного заряда по полимерным цепям, что приводит к новому определению квазичастиц восстановленной формы. Согласно этому определению каждая повторная единица полимерной пленки в восстановленном состоянии считается отдельной квазичастицей (в отличие от ранее использовавшегося определения таких квазичастиц как комплекса повторных единиц, число которых совпадает с числом таковых, в составе катион-радикала). Пленка полагается настолько толстой, что ее можно считать отдельной фазой и большую ее часть электронейтральной. Условие электронейтральности записывается следующим образом:

$$C_p(f) = N\theta_p/m = C_A(f), \quad (1)$$

где $C_p(f)$ – концентрация положительных зарядов в фазе пленке; $C_A(f)$ – концентрация отрицательных зарядов (каунтер-ионов) в пленке; N – суммарная концентрация всех повторных фрагментов полимера в пленке; θ_p – доля повторных фрагментов полимера окисленной формы; m – число фрагментов, включенных в состав полярона (или степень делокализации заряда в катион-радикале).

Электроны способны перемещаться по фазе электрода и пленки, тогда как каунтер-ионы – по фазе пленки и раствора. Система полагается равновесной. Исходя из равновесия по электронам: $mR(f) \rightleftharpoons P^+(f) + e(sb)$, используется термодинамическое соотношение равенства электрохимических потенциалов электронов между фазами электрода и пленки. Исходя из равновесия по каунтер-ионам $A^-(s) \rightleftharpoons A^-(f)$, используется равенство электрохимических потенциалов каунтер-ионов в фазах пленки и раствора электролита. Кроме этих соотношений используется уравнение для квазиравновесного тока, учитывающее линейную зависимость потенциала электрода от времени в методе циклической вольтамперометрии. Из этих четырех уравнений удастся получить

итоговое аналитическое выражение зависимости протекающего тока от потенциала электрода:

$$\exp(E') \frac{C_0 K_A K_1}{N} = \frac{1}{2m} \frac{\left(1 - \frac{a_m I}{b_m I_P}\right)^2 - \frac{4I}{b_m^2 I_P} \pm \left(1 - \frac{a_m I}{b_m I_P}\right) \left(\left(1 - \frac{a_m I}{b_m I_P}\right)^2 - \frac{8I}{b_m^2 I_P} \right)^{1/2}}{\left(1 - 0.5 \left(1 - \frac{a_m I}{b_m I_P} \pm \left(\left(1 - \frac{a_m I}{b_m I_P}\right)^2 - \frac{8I}{b_m^2 I_P} \right)^{1/2} \right)\right)^m}, \quad (2)$$

где $a_m = \sqrt{m} - \sqrt{2}$, $b_m = \sqrt{m} + \sqrt{2}$, I_P – ток пика, C_0 – концентрация каунтер-ионов в объеме раствора, K_A – коэффициент распределения каунтер-ионов между фазами пленки и раствора, K_1 – константа равновесия реакции $mR(f) \Leftrightarrow R^+(f) + e(sb)$ (символы f и sb – обозначения пленки и подложки). Видно, что после логарифмирования данное уравнение превращается в выражение

$$E = \ln \left(\frac{N}{2m C_0 K_A K_1} \right) + F(I, m) \quad (3)$$

и, таким образом, становится очевидным, что константы (находящиеся под логарифмом) не влияют на форму ЦВА кривой, а лишь сдвигают всю кривую по оси потенциалов. Согласно уравнению 2 были построены зависимости на рис.1.

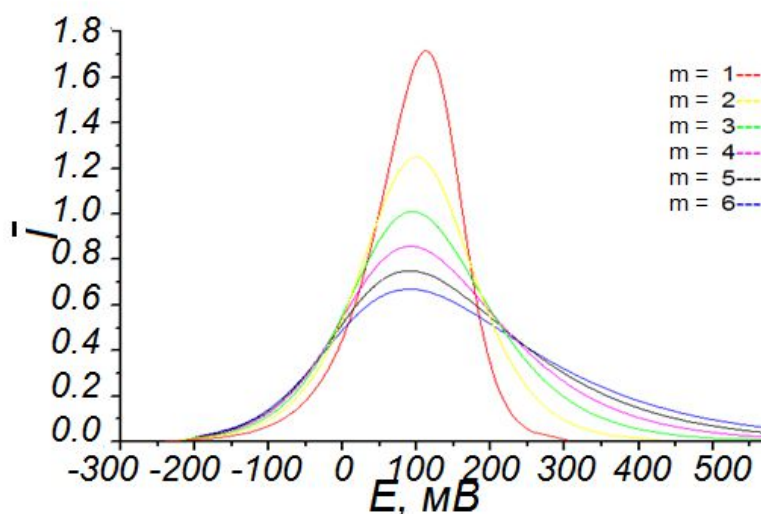


Рис.1. Зависимость формы ЦВА-кривой: приведенный ток $\bar{I} = m \cdot I \cdot RT / \nu F^2 NAL$ - потенциал электрода E от числа фрагментов полимера m , входящих в один полярон

Показано, что с ростом числа повторных единиц m в поляроне (т.е. с ростом степени делокализации катион-радикала) увеличивается полуширина пика δ и уменьшается ток пика I_P . При достаточно больших m наблюдается растущий вправо (в область высоких положительных потенциалов) “хвост” $I(E)$ -кривой (увеличивается асимметрия анодной и катодной ветвей по оси потенциалов). В частности, для максимального тока (тока пика) ЦВА-кривой следует выражение:

$$I_P(m) = F^2 AL \nu N / RT m (\sqrt{m} + \sqrt{2})^2, \quad \text{при } m > 2. \quad (4)$$

Здесь A – площадь поверхности электрода, L – толщина пленки, ν – скорость развертки потенциала, остальные обозначения – общепринятые.

Аналитическими является и выражение для полуширины пика δ (формула здесь не приводится из-за ее громоздкости); соответствующие результаты приведены в численной форме (см. таблицу 1) для физически оправданных значений m от 1 до 6.

Таблица 1. Значение полуширины квазиравновесных ЦВА кривых для разных m .

m	1	2	3	4	5	6
δ , мВ	131	181	223	261	296	330

Таким образом, предложенная пошаговая трактовка перемещения делокализованных катион-радикалов вдоль полимерных цепей проводящих полимеров позволяет объяснить зависимость полуширины вольтамперных кривых от степени допирования полимера, что согласуется с экспериментальными данными. Здесь следует подчеркнуть, что в ранее существовавшем варианте теории количественное объяснение зависимости полуширины пика от степени допирования полимера вообще отсутствовало. Кроме того, такие особенности ЦВА-кривых проводящих полимеров как затянутые плато в области больших положительных потенциалов тоже находят свое объяснение в рамках пошаговой трактовки движения поляронов.

В разделе 2.1 рассматривалось образование только одного вида поляронов, однако нельзя исключить, что в реальности в пленках проводящих полимеров возможно образование нескольких видов носителей заряда (поляронов разного размера).

В разделе 2.2 анализируется ситуация одновременного присутствия в пленке двух типов катион-радикалов, заряд которых делокализован по m и $m-1$ полимерным фрагментам. Здесь следует подчеркнуть, что такое рассмотрение позволяет объяснить часто наблюдаемое расщепление экспериментальных вольтамперных кривых на несколько пиков или образование затянутого “хвоста” ЦВА-кривой (плато) последующего основному пику. Кроме того, предположение о существовании популяции поляронов разного размера внутри полимерной пленки является обоснованным из-за неоднородности таких пленок. Здесь, как и в разделе 2.1, используются аналогичные уравнения, а именно: электронейтральности пленки, равновесия по электронам в фазах пленки и электрода, равновесия по каунтер-ионам в фазах пленки и раствора электролита, а также уравнение для тока заряжения, учитывающее линейную зависимость потенциала от времени в методе циклической вольтамперометрии. Дополнительно используется условие равновесия, описывающее переход катион-радикала, делокализованного по m фрагментам, в катион-радикал, делокализованный по $(m-1)$ фрагментам: $P_1^+(f) \rightleftharpoons P_2^+(f) + R(f)$. Рассчитанные

вольтамперные характеристики пленок проводящих полимеров, содержащих поляроны разной длины приведены на рис.2 для фиксированных значений параметров $K_X=0.01$; $K_1=1$ $K_2=0,01$; m меняется от 2 до 6, где K_X – константа равновесия отщепления одиночного фрагмента R от полирона, содержащего m повторных единиц, $P_1^+(f) \rightleftharpoons P_2^+(f) + R(f)$; K_1 и K_2 – константы равновесий реакций $mR(f) \rightleftharpoons P_1^+(f) + e(sb)$ и $(m-1)R(f) \rightleftharpoons P_2^+(f) + e(sb)$, соответственно.

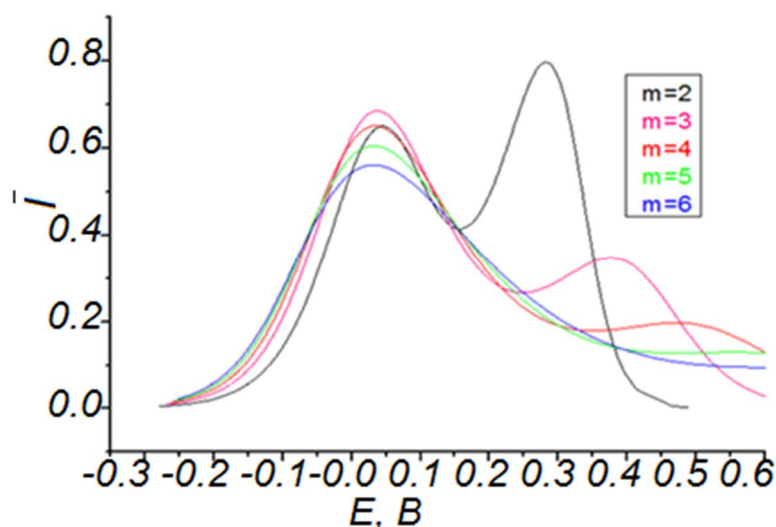


Рис. 2. Квазиравновесные ЦВА-кривые, построенные в координатах приведенный ток $\bar{I} = (m-1) \cdot I \cdot RT / \nu F^2 NAL$ от потенциала E , В

Видно, что с ростом m возрастает различие потенциалов первого и второго пиков. Кроме того, с ростом m наблюдается изменение второго пика, вплоть до превращения его в плато, располагающегося в области все более и более положительных потенциалов (с увеличением m), что качественно совпадает с особенностями реальных ЦВА кривых пленок проводящих полимеров.

В разделах 2.1 и 2.2 предполагалось образование в окисляющейся пленке только поляронных (катион-радикальных) носителей тока, тогда как в разделе 2.3 проанализирован частный случай электродной системы, включающей полимерную пленку, в которой образуются поляроны (катион-радикалы) и биполяроны (дикатионы) одинакового размера (состоящие из одинакового количества m полимерных фрагментов). Такое рассмотрение позволяет объяснить часто наблюдаемое расщепление циклических кривых не только на несколько пиков, но также образование небольшого плеча перед основным пиком на этих кривых. Кроме того, это предположение об образовании дикатионов в полимерных пленках при их сильном окислении было подтверждено в различных работах последних лет. В ходе соответствующих выводов используются уравнения, аналогичные ранее упоминавшимся, а именно: уравнение электронейтральности пленки, равновесие по электронам в фазах пленки и электрода, равновесие по каунтер-ионам в фазах пленки и раствора электролита и уравнение для тока заряжения, а также дополнительное

условие, учитывающее наличие равновесия превращения полярон-биполярон. Результаты такого рассмотрения приведены на рис.3. в виде зависимостей приведенного безразмерного тока от безразмерного потенциала E .

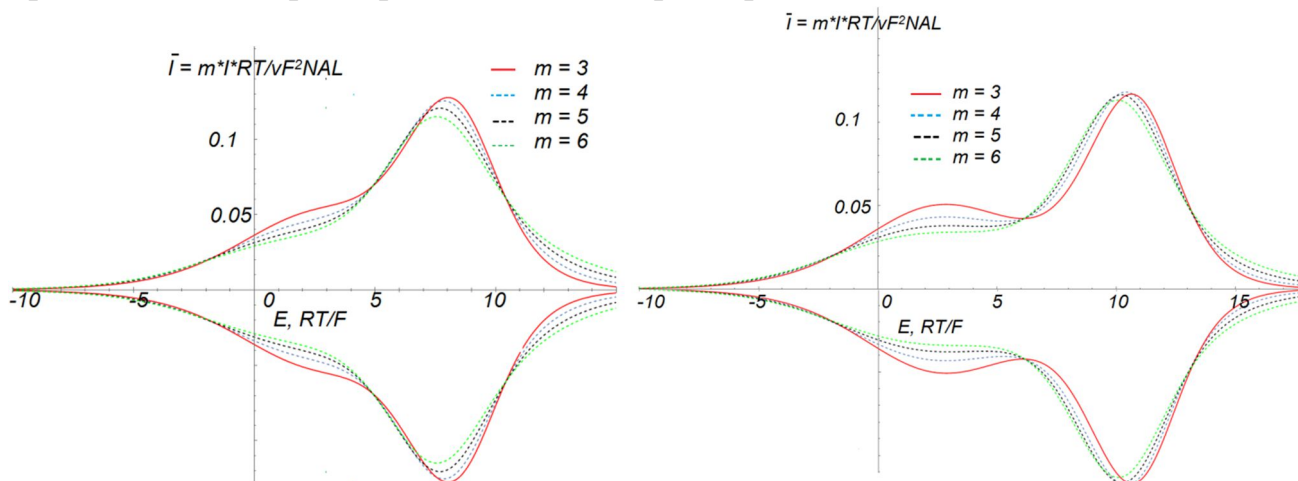


Рис.3. Зависимости приведенного безразмерного тока от безразмерного потенциала E . Параметры для ЦВА кривых слева: $K_{2PB}=0.007$; $K_1=1$; $K_2=0.007$; параметры для ЦВА кривых справа: $K_{2PB}=0.0005$; $K_1=1$; $K_2=0.0005$. m меняется от 3 до 6. Здесь K_2 – константа равновесия реакции образования биполярона, а K_{2PB} – константа реакции диспропорционирования: $2P^+(f) \rightleftharpoons B^{2+}(f) + mR(f)$.

На рисунке приведены анодные и катодные ветви ЦВА кривых для системы, в которой образуются поляроны и биполяроны одинакового размера. Видно, что имеется качественное и полуколичественное совпадение этих результатов, с экспериментальными данными, приведенными на рис. 4. (Данные взяты из работы Electrochim. Acta. 2013. V. 108. P. 313-320.) Высоты первого и второго пиков, а также разница потенциалов между первым и вторым пиками зависят как от константы K_{2PB} , так и от количества фрагментов m в поляроне и биполяроне.

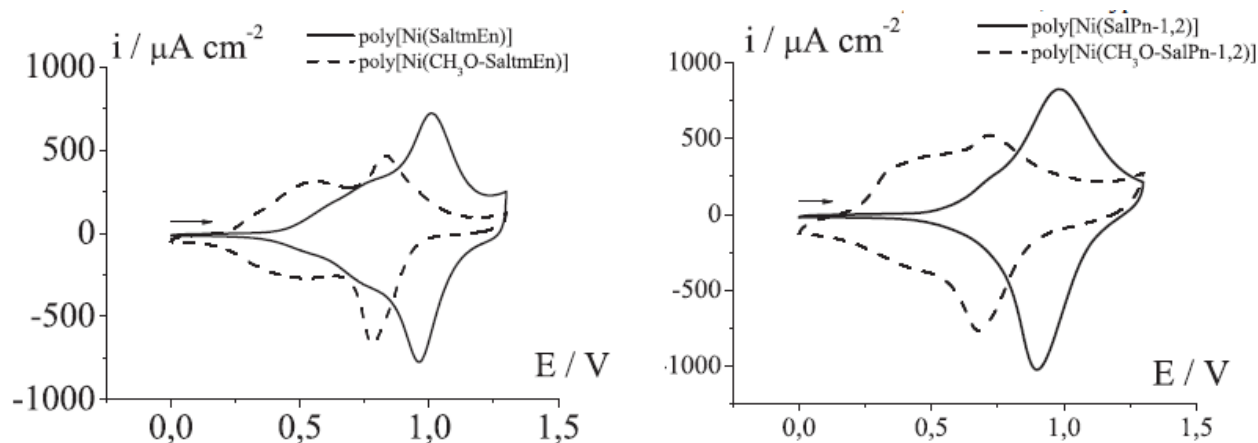


Рис.4. Экспериментальные ЦВА кривые пленок: слева, $\text{poly}[\text{Ni}(\text{SaltmEn})]$ и $\text{poly}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{O-SaltmEn})]$; справа, $\text{poly}[\text{Ni}(\text{SalPn-1,2})]$ и $\text{poly}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{O-SalPn-1,2})]$. Electrochim. Acta. 2013. V. 108. P. 313-320.

В разделе 2.4 проведено обсуждение результатов, полученных в главе 2. Показано что наблюдается полуколичественное сходство теории и эксперимента. Однако, имеющиеся расхождения (в особенности асимметрия катодной и анодной ветвей) не могут быть объяснены в рамках квазиравновесного рассмотрения, поскольку при квазиравновесном рассмотрении анодные и катодные ветви должны быть зеркально симметричны.

В третьей главе представлено описание эффектов строения двойного электрического слоя на процессы замедленной инжекции переносчиков заряда в/из пленку/и редокс-полимера. Такое исследование было предпринято в связи с тем, что в работе Vorotyntsev M.A., Daikhin L.I., Levi M.D., J. Electroanal. Chem. 1992, V. 332, P. 213-235 теоретически было установлено наличие асимметрии катодной и анодной ветвей ЦВА кривых, вызванное заторможенностью стадий инжекции носителей тока (электронов, каунтер-ионов) в/из пленку/и. Однако при анализе этого феномена авторы указанной статьи для записи скоростей инжекции использовали так называемое уравнение Батлера-Фольмера (БФ). Как известно, вышеупомянутое уравнение не учитывает влияния строения двойного электрического слоя (далее ДЭС) на скорости процессов переноса заряда, так как описание электродных процессов в формализме БФ соответствует модели ДЭС, предложенной еще Гельмгольцем, и, следовательно, его использование может давать только качественное объяснение наблюдаемой асимметрии ЦВА-кривых. Поэтому, в данной работе использовалась модель Штерна (или Штерна без плотного слоя, что эквивалентно модели Гуи) строения ДЭС (на границе пленка/раствор и пленка/электрод) и соответствующие ей кинетические уравнения (включающие в себя поправки Фрумкина). По ним были рассчитаны вольтамперные кривые для случая электрода, модифицированного редокс-полимерной пленкой. Как и ожидалось, учет влияния строения ДЭС на кинетику переноса заряда привел к значительным отличиям получаемых результатов от известных ранее. Существовавшая исходно неясность такого влияния побудила исследовать соответствующие эффекты в простейшем случае редокс-полимерных пленок.

Так, в разделе 3.1 приведены общие соотношения для описания процессов переноса заряда в пленках редокс-полимеров, такие как уравнения потоков электронов и каунтер-ионов, уравнение распределения заряженных частиц Больцмана, уравнения непрерывности вектора электрической индукции на границах раздела фаз и уравнение Пуассона. Предполагается также, что граница электрод/пленка имеет плотный и прилегающий к нему диффузный слой, т.е. удовлетворяет модели Штерна ДЭС. Что же касается границы пленка/раствор, то для нее следовало бы полагать наличие двух диффузных слоев (в пленке и в растворе), разделенных плотным слоем в соответствии со штерновской моделью

ДЭС. Таким образом, скачок потенциала на этой границе раздела происходит в диффузном слое пленки, плотном слое и в диффузном слое раствора. Объяснено использование для этой границы модели двойного слоя Гуи (отсутствие плотного слоя), оправданное тем, что граница пленки, как правило, неровная и рыхлая настолько, что невозможно установить плоскость наибольшего приближения к ней каунтер-ионов.

В разделе 3.2 обсуждается влияние строения двойного электрического слоя на границе электрод/пленка на процессы инжекции электронов в пленку. В нем рассматривается система, состоящая из электрода, модифицированного пленкой редокс-полимера, в которой присутствует только один тип редокс-центров. Как и ранее, пленка полагается толстой и в своей подавляющей части электронейтральной. Используется допущение о равновесности всех процессов, кроме переноса электрона на границе электрод/пленка. Исходя из равновесия по каунтер-ионам $A^-(s) \rightleftharpoons A^-(f)$, используется равенство электрохимических потенциалов каунтер-ионов в фазах пленки и раствора электролита. Кроме этих соотношений используется уравнение Батлера-Фольмера и уравнение теории замедленного разряда, включающее обе поправки Фрумкина для тока (далее – уравнение Фрумкина), а также уравнения для тока заряжения, учитывающее линейную зависимость потенциала электрода от времени в методе циклической вольтамперометрии. Для нахождения пси-прим потенциала используется уравнение непрерывности вектора электрической индукции на границе плотного слоя с примыкающим к нему диффузным. Из этих уравнений удастся получить в итоге одно, согласно которому можно построить зависимость тока от потенциала электрода. На рис.5. проведено сравнение ЦВА-кривых, рассчитанных как с учетом (подход Фрумкина), так и без учета (БФ) влияния строения ДЭС на замедленный перенос заряда через границу электрод/пленка редокс-полимера.

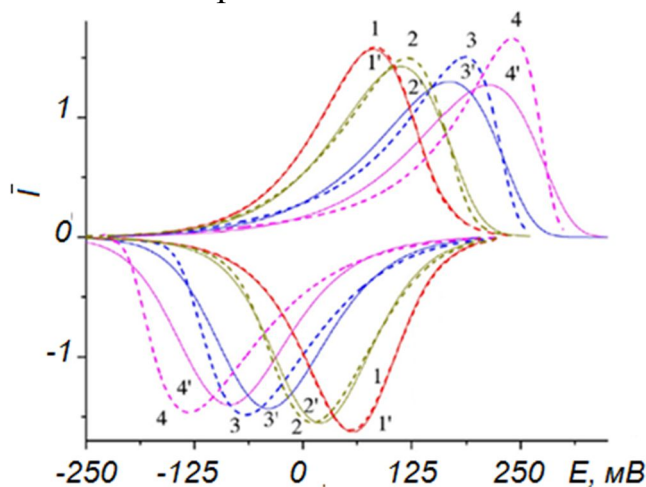


Рис.5. Влияние скорости развертки v на приведенные кривые $\bar{I} = I \cdot RT / vF^2NAL$ от E , рассчитанные по Фрумкину (пунктир) и Батлеру-Фольмеру (сплошная линия). Скорости развертки равны 5, 25, 100, 250 мВ/с.

Показано, что с увеличением скорости развертки потенциала вольтамперный отклик, соответствующий подходу Фрумкина (пунктир), все больше отличается от ЦВА-кривых, рассчитанных по уравнению Батлера-Фольмера (сплошная линия). Приведенные токи пика, соответствующие уравнению Батлера-Фольмера, слегка уменьшаются с ростом скорости развертки v , тогда как аналогичные значения анодных ветвей ЦВА-кривых, рассчитанные по Фрумкину, изменяются немонотонно. Однако, этот эффект отсутствует для катодных ветвей. Указанное различие вольтамперных откликов обусловлено более высокой необратимостью процесса переноса электрона по Фрумкину, чем по Батлеру-Фольмеру (при одинаковых значениях потенциала). Совместно с относительно более высокой необратимостью наблюдается уменьшение полуширин анодных пиков, рассчитанных по Фрумкину, по сравнению с кривыми, посчитанными по Батлеру-Фольмеру (рис.5).

В разделе 3.3 рассмотрена медленная стадия инжекции каунтер-ионов на границе пленка полимера/раствор электролита. Рассматривается система, которая состоит из электрода, модифицированного пленкой редокс-полимера в растворе электролита. Используется допущение о равновесности всех процессов, кроме переноса каунтер-ионов через границу пленка/раствор электролита. Используемые уравнения: электронейтральность пленки, равенство электрохимических потенциалов электрона в пленке и электроде, уравнение для тока заряжения, уравнение БФ или Фрумкина. Для нахождения пси-прим потенциала используется уравнение непрерывности вектора электрической индукции. Из всех этих уравнений в итоге удастся получить одно уравнение (в случае БФ) или систему из двух уравнений (в случае подхода Фрумкина - одно алгебраическое и одно дифференциальное), решая которую, можно построить зависимости протекающего тока от потенциала электрода. На рис.6. проведено сравнение ЦВА-кривых, рассчитанных как с учетом (подход Фрумкина), так и без учета (БФ) влияния строения ДЭС на замедленный перенос каунтер-ионов через границу пленка редокс-полимера/раствор электролита. Показано, что в случае стадии медленной инжекции каунтер-ионов на границе раздела пленка редокс-полимера/раствор электролита изменение концентрации каунтер-ионов в растворе влияет на форму катодных/анодных ветвей, в отличие от случая медленной инжекции электронов на границе электрод/пленка, для которого ее изменение лишь сдвигает катодные/анодные пики друг относительно друга по оси потенциалов.

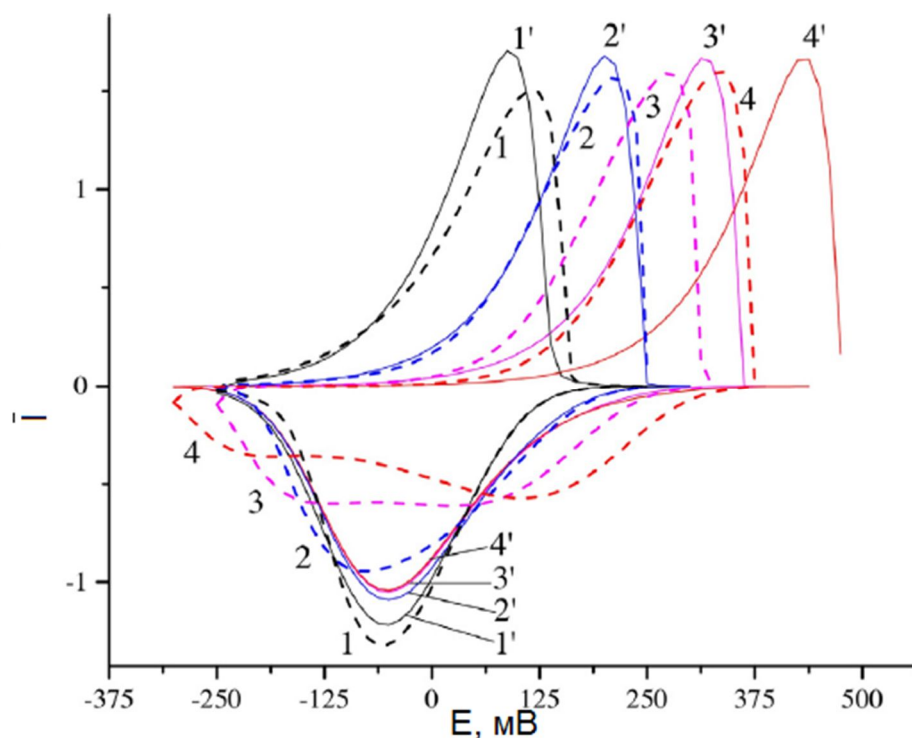


Рис.6. Приведенные вольтамперные кривые $\bar{I} = I \cdot RT / vF^2 NAL$ от E , соответствующие различным значениям концентраций в растворе прилегающего электролита; случай замедленной инжекции каунтер-ионов. Пунктир соответствует подходу Фрумкина, сплошная линия – подходу Батлера-Фольмера. $C_0 = 1, 0.1, 0.01, 0.001$ М для кривых 1,1'; 2,2'; 3,3'; 4,4', соответственно. Скорость развертки потенциала $v = 45$ мВ/с.

Видно, что концентрация каунтер-ионов сильно влияет на анодные ветви кривых, посчитанных с использованием модели ДЭС по Гельмгольцу (т.е. по уравнению БФ). Однако, влияние той же концентрации на катодные ветви тех же кривых относительно слабое. В то же время, наблюдается значительное влияние концентрации каунтер-ионов как на катодные, так и на анодные ветви кривых, посчитанных с использованием модели ДЭС Гуи (т.е. в рамках подхода Фрумкина), причем, если для анодных ветвей наблюдается параллельный сдвиг, с незначительным изменением формы, то катодные ветви претерпевают существенные изменения (рост полуширины пика и его уменьшение, образование затянутого плато). Это означает, что в случае вольтамперных кривых, осложненных медленной стадией инжекции каунтер-ионов, можно ожидать изменения их формы с уменьшением концентрации электролита.

В разделе 3.4 проведено краткое обсуждение полученных в главе 3 результатов. В этой связи необходимо указать на два факта. Первый, в обоих рассматриваемых подходах, значения пиков тока ЦВА-кривых практически пропорциональны скорости развертки потенциала, по крайней мере, в

рассмотренном диапазоне скоростей. Поэтому, одновременное присутствие такой пропорциональной зависимости I от v и значительная асимметрия форм катодной и анодной ветвей (в частности, сдвиг между катодным и анодным потенциалами пика), действительно, может рассматриваться как следствие процессов медленной инжекции переносчиков заряда. Второе, в данной работе показано, что оба подхода приводят к неравенству между катодным и анодным токами пика, когда отношение коэффициентов переноса стадий инжекции α/β отклоняется от единицы. Учитывая вышеперечисленное, можно подытожить, что уравнение Батлера-Фольмера может быть использовано для качественной трактовки асимметрии вольтамперных кривых как феномена, возникающего из-за присутствия стадии замедленной инжекции переносчиков заряда. Однако, ответить на более детальные вопросы, например, какой именно вид переносчиков заряда отвечает за наблюдаемую асимметрию ЦВА-кривых, кажется возможным, только если полученные данные трактуются по уравнениям, включающим поправки Фрумкина. Так, при их учете возможно отличить медленную стадию переноса электронов от переноса каунтер-ионов, так как изменение концентрации каунтер-ионов в растворе электролита приводит к сильному изменению формы катодных ветвей ЦВА-кривых только в случае замедленной стадии инжекции каунтер-ионов.

Анализ эффектов строения ДЭС, проведенный в главе 3 диссертации на примере редокс-полимерных пленок, вообще говоря, можно осуществить и в случае пленок проводящих полимеров. Однако при таком обобщении возникает ряд трудностей. В частности, при записи скорости образования поляронов на электродной подложке неясным представляется вопрос о точном нахождении внешней плоскости Гельмгольца, и, соответственно, вопрос о том какая часть потенциала влияет на энергию активации такой электродной реакции, а какая - на распределение концентраций. Возникает, также, вопрос о том, как влияет потенциал в диффузном слое на распределение плотности заряда в поляроне, или же плотность заряда в поляроне постоянна и не зависит от потенциала? Вышеперечисленные обстоятельства говорят о том, что описание полярон-проводящих пленок при помощи теории ДЭС Штерна (и уравнений Фрумкина) затруднительно без введения каких-либо дополнительных допущений, поэтому анализ соответствующих эффектов был ограничен в диссертации случаем редокс-полимерных пленок.

В четвертой главе приведены базовые уравнения для расчета ЦВА-кривых, соответствующих наличию межчастичных взаимодействий (в редокс-полимерной пленке).

В разделе 4.1 рассматриваются основные уравнения для расчета ЦВА-кривых электродов, модифицированных пленками редокс-полимеров, при наличии в последних межчастичных взаимодействий. Получены связи пиковых токов и полуширины пиков с аттракционной постоянной a_0 , характеризующей межчастичные взаимодействия.

В разделе 4.2 проведена оценка аттракционной постоянной a_0 для практически равновесной системы (пленки poly[Co(SaltmEn)], содержащей металлические центры кобальта). По уравнениям (4.13, 14) из раздела 4.1 можно построить график зависимости полуширины $w_{1/2}$ от аттракционной постоянной a_0 , из которого следует, что наблюдаемая на опыте полуширина кобальтового пика ЦВА, приблизительно равная 145 мВ, соответствует значению $a_0 \approx 0.51$.

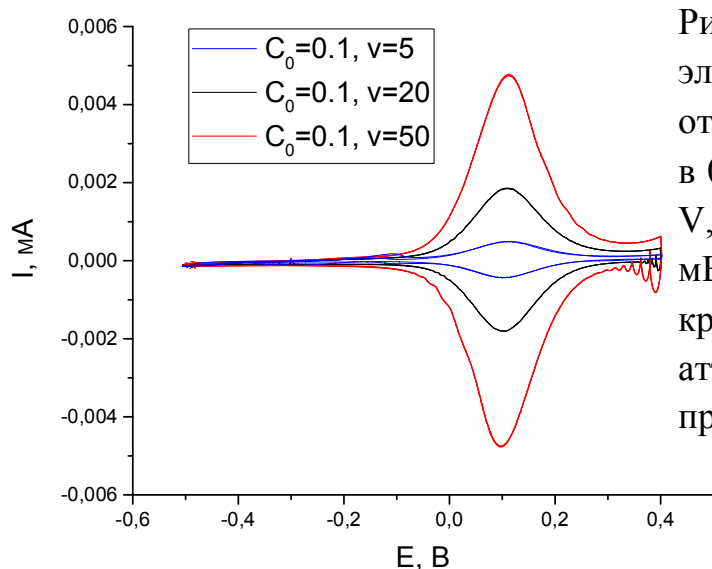


Рис.8. Неводный серебряный электрод сравнения = +300 мВ относительно Ag/AgCl. Тестирование в 0.1 моль/л Et₄NBF₄/ACN, -0,5 – 0,4 V, v (скорость развертки) = 5, 20, 50 мВ/с, соответственно. Полуширина кривых ≈ 145 мВ. Значение аттракционной постоянной a_0 приблизительно равняется 0.51.

Таким образом, была проведена оценка значения аттракционной постоянной пленки poly[Co(SaltmEn)].

В пятой главе проведены дополнительные пояснения выбора выражений химических и электрохимических потенциалов в случае полимерных пленок с катион-радикальными носителями тока. Приведено доказательство правомочности использования этих выражений при помощи уравнения Гиббса-Дюгема.

Основные результаты работы и выводы

1. Разработано термодинамическое описание пленок органических проводящих полимеров, содержащих поляроны произвольной длины m , и проверена правомочность его использования при сопоставлении с имеющимися литературными данными. Экспериментальные результаты, показывающие

влияние степени допирования полимерной пленки на полуширину ее вольтамперного отклика, качественно объясняются развитой теорией. Таким образом, можно говорить о хорошей корреляции между используемым теоретическим подходом и экспериментом.

2. Разработано квазиравновесное описание вольтамперных кривых электродов, модифицированных пленками электроактивных полимеров как с неоднородной популяцией катион-радикалов (поляронных носителей тока), так и со смешанной популяцией катион-радикалов с дикатионами (биполяронами). Полученные результаты (образование плато в области положительных потенциалов, расщепление ЦВА-кривой на пару пиков или образование плеча до/после пика) качественно согласуются с литературными данными.

3. Разработано обобщенное описание неравновесных вольтамперных откликов пленок редокс-полимеров, в которых происходит замедленный перенос электронов на границе электрод/пленка полимера, и проверена правомочность его использования при сопоставлении с имеющимися литературными данными.

4. Проведено описание неравновесных вольтамперных откликов пленок редокс-полимеров, в которых происходит замедленный перенос каунтер-ионов на границе пленка полимера/раствор электролита, и проверена правомочность его использования при сопоставлении с имеющимися литературными данными.

5. Установлено, что использование вольтамперометрических измерений при одновременном изменении концентрации каунтер-ионов в растворе омывающего электролита способно выявить конкретный тип переносчиков заряда, участвующих в стадии медленной инъекции. Таким образом, обоснована возможность экспериментально отличать стадию замедленной инъекции электронов на границе электрод/пленка от замедленной инъекции каунтер-ионов на границе пленка/раствор.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. **D. V. Anishchenko**, O. V. Levin, V. V. Malev. Quasi-equilibrium voltammetric curves of polaron-conducting polymer films. // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 188. – P. 480-489.

2. **D. V. Anishchenko**, O. V. Levin, V. V. Malev. Double layer structural effects in cyclic voltammetry curves complicated with non-equilibrium injection of charge carriers into redox polymer films. // *Electrochimica Acta*. – 2017. – V. 241. – P. 375-385.

Тезисы докладов

1. **Д. В. Анищенко**, О. В. Левин, В. В. Малев. Моделирование процессов переноса заряда в системах с поляронной проводимостью. // Ломоносов-2015. XXII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых. Россия, Москва, 2015 г. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).
2. **D. V. Anishchenko**, O. V. Levin, V. V. Malev. Modeling of cyclic voltammograms of conducting polymers with polaronic conductivity. // The 10-th International Frumkin Symposium on Electrochemistry. Russia, Moscow, 20. 10. 2015 – 23. 10. 2015, P. 27.
3. **D. V. Anishchenko**, O. V. Levin, V. V. Malev. Double layer effects at the limiting character of charge carriers injection processes into/out electroactive polymer films. // The 6-th Baltic Electrochemistry Conference: Electrochemistry of Functional Interfaces and Materials. Finland, Helsinki, 15. 06. 2016 – 17. 06. 2016, P. 29.

Автор выражает благодарность д.х.н. Левину О. В., к.х.н. Сизову В. В. за ценные консультации при интерпретации полученных данных.