

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА РАСТВОРА 3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА И ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ В УСЛОВИЯХ ПРИНУДИТЕЛЬНОЙ КОНВЕКЦИИ

О. И. Истакова¹, Д. В. Конев^{1,2}, М. А. Воротынцев^{1,2}

¹⁾ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, проспект академика Семенова, 1, 142432 Черноголовка, Россия

²⁾ Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, Ленинский проспект 31, 119071 Москва, Россия
e-mail: oistakova@gmail.com

Осуществлен спектроэлектрохимический контроль компонентов 3,4-этилендиокситиофена и полистиролсульфокислоты в процессе электролиза их водного раствора в прокачивающей конструкции, позволяющей проводить электролиз на пористом проточном электроде с однонаправленной циркуляцией электрополимеризационной среды через него. Контроль показал, что электроокисление на начальном этапе сопровождается одноэлектронным окислением мономера 3,4-этилендиокситиофена. Среднее количество электронов, приходящееся на преобразованную молекулу мономера, составляет величину 2,8, из которых 2 электрона затрачивается на образование связей С-С между фрагментами 3,4-этилендиокситиофена и 0,8 электрона на мономерное звено тратится на зарядение сопряженной полимерной цепи с образованием на ней носителей заряда – поляронов и биполяронов.

Ключевые слова: электрополимеризация; 3,4-этилендиокситиофен; полистиролсульфокислота; сопряженный полимер; спектроэлектрохимия.

SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE PROCESS OF 3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE AND POLYSTYRENESULFONIC ACID SOLUTION OXIDATIVE ELECTROLYSIS UNDER FORCED CONVECTION CONDITIONS

O. I. Istakova¹, D. V. Konev^{1,2}, M. A. Vorotyntsev^{1,2}

¹⁾ Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the
Russian Academy of Sciences, Academician Semenov avenue 1, 142432 Chernogolovka, Russia,

²⁾ Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry
of the Russian Academy of Sciences, Len-insky prospect 31, 119071 Moscow, Russia,
Corresponding author: O. I. Istakova (oistakova@gmail.com)

Spectroelectrochemical control of the 3,4-ethylenedioxythiophene and polystyrenesulfonic acid components was carried out during the electrolysis of their aqueous solution in a pumping structure that allows electrolysis to be carried out on a porous flow electrode with unidirectional circulation of the electropolymerization medium through electrode. The control showed that the electrooxidation at the initial stage is accompanied by one-electron oxidation of the 3,4-ethylenedioxythiophene monomer. The average number of electrons per converted monomer molecule is 2,8, of which 2 electrons are spent on the formation of C-C bonds between 3,4-ethylenedioxythiophene fragments and 0,8 electrons per monomer

unit are spent on charging the conjugated polymer chain with the formation of charge carriers on it - polarons and bipolarons.

Key words: electropolymerization; 3,4-ethylenedioxythiophene; polystyrenesulfonic acid; conjugated polymer; spectroelectrochemistry.

ВВЕДЕНИЕ

Электропроводящие органические материалы и покрытия на основе полиэтилен-3,4-диокситиофена (ПЭДОТ) в настоящее время являются принципиальным компонентом электрохромных покрытий, дисплеев, конденсаторов, фотоэлектрических преобразователей и ряда других устройств, круг которых расширяется благодаря интенсивным научным исследованиям в этой области [1]. В большинстве областей применения ПЭДОТ используется в составе композиции с полистиролсульфонат-анионом (ПСС).

Интерполимерный комплекс ПЭДОТ-ПСС используют в форме порошков, волокон, покрытий и пленок. Пленки получают либо путем электрохимического синтеза, позволяющего осаждать пленки на поверхности электропроводящей подложки [2], либо путем нанесения химически синтезированной водной дисперсии ПЭДОТ-ПСС на различные подложки [3]. Наибольшую востребованность с практической точки зрения имеют покрытия, полученные из дисперсии. Такие покрытия имеют высокую электропроводность порядка 10^{-2} – 10^3 См/см, обладают низкой шириной запрещенной зоны, превосходной электрохимической, термической, фото- и электрической стабильностью, хорошими пленкообразующими свойствами и высокой оптической прозрачностью в диапазоне видимого света [1,4]. Дисперсия ПЭДОТ-ПСС находит широкое применение в различных приложениях, таких как электрические и оптические устройства, тонкопленочные транзисторы, электрохромные устройства, светодиоды и актуаторы, сенсоры [5].

Наиболее распространенным способом синтеза комплекса ПЭДОТ-ПСС в проводящей форме в виде дисперсии является окислительная полимеризация мономера ЭДОТ в водном растворе, содержащем ПСС-анион, с использованием в качестве окислителя пероксодисульфатов с одновалентными катионами, такими как натрий, калий или аммоний. Пероксодисульфат обычно используется в сочетании с солью трехвалентного железа в качестве катализатора. Она обеспечивает каталитическое разложение пероксодисульфата при определенных скоростях реакции и, таким образом, имеет большое значение для высокой и воспроизводимой проводимости образующегося комплекса ПЭДОТ-ПСС [5]. Полученные дисперсии ПЭДОТ-ПСС далее подвергаются ионообменной очистке от неорганических ионов [6].

Основной идеей настоящей работы является замена реагентного синтеза дисперсии ПЭДОТ-ПСС путем окисления ЭДОТ пероксодисульфат-анионом на электродный процесс, при котором будет происходить прямое окисление ЭДОТ на электроде в растворе ПССК без использования окислителей. Генерация активных частиц – катион-радикалов ЭДОТ при синтезе дисперсии осуществлялась электрохимически на поверхности пористого электрода (анода) при непрерывной интенсивной прокачке через него полимеризационной среды, содержащей мономер и полианион ПСС. В процессе синтеза осуществлялся спектрофотометрический контроль электрополимеризационной среды, позволяющий отследить и проанализировать происходящие в ней изменения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для электролиза использовали водный раствор, содержащий ЭДОТ (Sigma-Aldrich, 99.8%) концентрации 24 ммоль/л и ПССК (Sigma-Aldrich, 18%-ный раствор, М 75000) концентрации 50 ммоль/л. Объем раствора составлял 100 мл.

Для проведения электролиза использовалась установка, в основу которой положен мембранно-электродный блок, на положительный электрод которого из резервуара подается водный раствор мономера ЭДОТ и полиэлектролита ПССК. Контур отрицательного электрода открыт на атмосферу. Отрицательный электрод представляет собой газодиффузионный водородный электрод, состоящий из углеродной бумаги (Freudenberg Performance Materials SE & Co. KG, Германия) с нанесенным каталитическим слоем Pt/C с загрузкой платины 1 мг/см², и является неполяризуемым, соответственно, измеряемое/накладываемое на ячейку напряжение является потенциалом положительного электрода, предназначенного для окисления ЭДОТ относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ). В качестве материала положительного электрода использовали углеродную вуаль (М-карбо) толщиной 0,5 мм, имеющую плотность 0,05 г/см³ и сопротивление 8–10 Ом/см². Пространства положительного и отрицательного электродов разделены перфторированной сульфокатионообменной мембраной GP-IEM-103 (Liaoning Grepalofu New Energy Company, Ltd, Китай) толщиной 75 мкм.

Реакционная смесь циркулировала через анодное пространство с помощью насосов. Дополнительный контур обеспечивал циркуляцию анолита из резервуара через проточную спектрофотометрическую кювету с длиной оптического пути 50 мкм. Поляризация осуществлялась потенциостатом P40X (Elins, Россия), электронные спектры поглощения среды в ходе эксперимента регистрировались оптоволоконным спектрофотометром AvaSpec 2048 (Avantes B.V., Нидерланды). Температура раствора в резервуаре задавалась и поддерживалась нагревателем с обратной связью.

Электролиз проводили в потенциостатическом режиме, накладывая на ячейку напряжение 1,6 В относительно ОВЭ, которое отвечает подошве волны окисления ЭДОТ (1,4 В относительно хлорид-серебряного электрода (ХСЭ, насыщ. KCl)). Скорость прокачки, регулируемая мощностью насосов, составляла 0,8 л/мин, температура синтеза 50°C). Электролиз проводили до спада тока поляризации. В процессе электролиза регистрировали спектры поглощения электрополимеризационной среды в ультрафиолетовом диапазоне длин волн. Работа спектрофотометра и потенциостата была синхронизирована по времени при помощи компьютера.

Обработка спектрофотометрических данных заключалась в разделении зарегистрированных суммарных спектров раствора на спектры индивидуальных веществ (ЭДОТ и ПССК) и продуктов реакции с неизвестными спектральными характеристиками. Решение данной задачи осуществлялось методом, предложенным и апробированным ранее [7]. Метод основан на вычитании из суммарного спектра известного спектра одного из его компонентов, умноженного на некий коэффициент x . Величина x подбирается таким образом, чтобы участок разностного спектра в окрестности максимума вычитаемого спектра наименьшим образом отклонялся от аппроксимирующей его линии. При выполнении этого условия подобранное значение x характеризует долю компонента с известным спектром в смеси, суммарный спектр которой подвергался обработке, а разностный спектр характеризует поглощение всех остальных компонентов смеси. В отличие от использованного ранее [7] однократного применения этой процедуры, здесь нами применялась двухступенчатая схема обработки, включающая в себя последовательное выделение вкладов ЭДОТ и ПССК по вышеописанному алгоритму.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены данные, полученные в ходе окисления смеси ЭДОТ-ПССК.

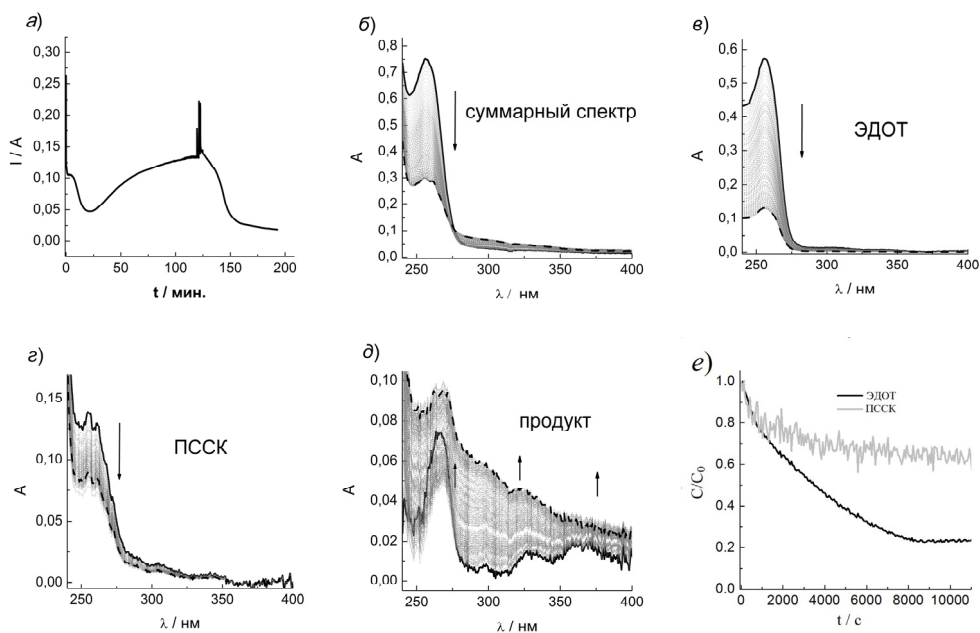


Рисунок 1. Результаты измерений и обработки данных, полученных при электролизе раствора состава 26 ммоль/л ЭДОТ и 50 ммоль/л ПССК при скорости ее подачи на анод 0.8 л/мин: (а) – изменение тока во времени при постоянном напряжении ячейки 1,6 В; (б) – электронные спектры поглощения анолита раствора в ходе электролиза; (в), (з), (д) – результаты выделения вкладов ЭДОТ, ПССК и продуктов в суммарный спектр; (е) – изменение концентраций реагентов в ходе электролиза, отнесенное к их начальному содержанию

Наблюдаемое изменение тока во времени на хроноамперограмме (рис. 1, а) отражает тенденцию, характерную при электрополимеризации многих сопряженных мономеров – резкий спад с последующим постепенным подъемом тока, который можно объяснить комбинацией процессов нуклеации зародышей проводящей фазы с каталитическим действием олигомеров, накапливающихся в растворе, а затем рост тока переходит в экспоненциальное падение скорости окисления вследствие истощения электроактивных компонентов анолита. Рис. 1, б отражает спад электронного спектра поглощения раствора по мере пропуска заряда. Каждый спектр рис. 1, б был подвергнут процедуре разложения на составляющие согласно алгоритму, описанному в экспериментальной части. Результаты представляют собой серии снижающихся во времени спектров ЭДОТ (рис. 1, в) и ПССК (рис. 1, з), описывающих суммарные спектры с точностью до остатка (рис. 1, д). Последний представляет собой, по всей видимости, суперпозицию постепенного роста поглощения во всей УФ-области из-за рассеяния света частицами образующихся олиго- и полимерных продуктов. Слабо выраженный максимум при 270 нм, вероятно, связан с накоплением в объеме раствора малого количества растворимых олигомеров, нейтральных или несущих на себе небольшой положительный заряд. Основные полосы поглощения этих частиц

расположены в видимой области, которая недоступна для онлайн-измерений в выбранном режиме съемки на спектрофотометре. Вклады ЭДОТ и ПССК в УФ часть спектра, пересчитанные на изменение относительных концентраций в ходе электролиза, показаны на рис. 1, *е*. Степень конверсии ЭДОТ в продукты снижается линейно и выходит на постоянный уровень при глубине преобразования 80 %, при этом доля заряда, затрачиваемая в расчете на молекулу ЭДОТ, растет от единицы (образование катион-радикала) до ~ 4.5 на завершающих этапах процесса. По мере расходования ЭДОТ снижается и содержание в среде ПССК (здесь и далее речь идет о мольном содержании молекулярных звеньев ПСС в объеме раствора). Единственное объяснение этого факта – включение ее в состав побочного продукта – полимерного слоя ПЭДОТ на поверхности анода.

Данные рис. 1, *а* и 1, *е* позволили рассчитать две характеристики процесса: мольное отношение расходов ЭДОТ и мономерных звеньев поликислоты в ходе окисления, а также количество электронов, затрачиваемое на одну молекулу мономера, преобразующуюся в целевой или побочный продукт (рис. 2). Видно, что отношение расходов $\Delta\text{НПСС}$: $\Delta\text{ЭДОТ}$ снижается от ~ 2 до единицы и в течение всего эксперимента остается на этом уровне (рис. 2, *а*). Величина 1,0 для этого отношения может объясняться включением заряженных фрагментов ПССК в полимерную пленку ПЭДОТ-ПСС, образующуюся на аноде в качестве побочного продукта.

Среднее количество электронов, приходящееся на преобразованную молекулу мономера, составляет величину $\sim 2,8$, что говорит об образовании полимера с достаточно высокой степенью полимеризации (затрачивается ~ 2 электрона на молекулу на образование связей С-С между фрагментами ЭДОТ) и его нахождении в продукте в заряженном состоянии (дополнительно 0,8 электрона на мономерное звено тратится на зарядение сопряженной полимерной цепи с образованием на ней носителей заряда – поляронов и биполяронов).

Примечательно, что электроокисление на начальном этапе сопровождается одно-электронным окислением мономера (рис. 2, *б*). Это сильный аргумент в пользу того, что в данных условиях накопление продукта полимеризации протекает в объеме среды, а не на поверхности электрода (в последнем случае быстрый рост цепи контактирующего с электродом полимера будет сопровождаться потерей большого количества электронов в расчете на мономер).

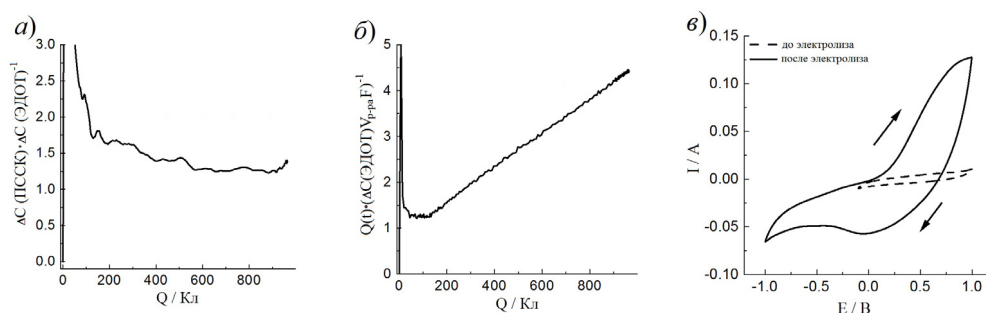


Рисунок 2. Обработка данных электролиза (рис. 1): (а) – отношение расходов поликислоты и мономера ($\Delta\text{C}_0\text{-C}(t)$) в ходе окисления; (б) – отношение текущего пропущенного заряда Q к произведению $\Delta\text{C}(\text{ЭДОТ})V_{\text{ра}}F$, характеризующее количество электронов, затраченное на окисление молекулы ЭДОТ; (в) – циклические вольтамперограммы рабочего электрода до и после электролиза, развертка напряжения между -1,0 (-0,1) В и 1,0 В (второй цикл), скорость развертки 0,01 В/с

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, было установлено, что в потенциостатическом режиме при напряжении на ячейке электролизёра 1,6 В достигается конверсия мономера в продукты окислительной полимеризации, составляющая 80%, при этом доля мономера в составе побочного продукта – твердого электроактивного осадка на электроде, не превышает 15 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00966 А). Часть работ выполнена в рамках Госзадания (№ государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Review on application of PEDOTs and PEDOT: PSS in energy conversion and storage devices / K. Sun [et al.] // J. Mater. Sci. - Mater. Electron. – 2015. – Vol. 26, № 7. – P. 4438–4462.
2. Growth mechanisms, morphology, and electroactivity of PEDOT layers produced by electrochemical routes in aqueous medium / E. Tamburri [et al.] // Synth. Met. – 2009. – Vol. 159, № 5–6. – P. 406–414.
3. Printable anodes for flexible organic solar cell modules / T. Aernouts [et al.] // Thin solid films. – 2004. – Vol. 451. – P. 22–25.
4. Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics / Ed. by I.F. Perepichka, D.F. Perepichka. – Chichester: John Wiley & Sons, 2009. – 910 p.
5. PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer / Ed. by A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lovenich, U. Merker, K.I.F. Reuter. – Boca Raton: CRC press, 2010. – 343 p.
6. PEDOT/PSS: Synthesis, characterization, properties and applications / F. Louwet [et al.] // Synth. Met. – 2003. – Vol. 135, № 1. – P. 115–118.
7. In situ UV-visible spectroelectrochemistry in the course of oxidative monomer electrolysis / D.V. Konev [et al.] // Electrochim. Acta. – 2015. – Vol. 179. – P. 315–325.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ КРЕМНИЕВОГО СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА ЛЕГИРОВАНИЕМ НИКЕЛЕМ

**З. Т. Кенжаев¹, В. Б. Оджаев², С. Б. Исамов¹, К. А. Исмаилов³,
Б. К. Исмаилов¹, А. Б. Иброхимов¹, Т. Б. Исмаилов³**

¹⁾ *Ташкентский государственный технический университет, Университетская 2,
100095, г. Ташкент, Узбекистан, e-mail: zoir1991@bk.ru*

²⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4,
220030 Минск, Беларусь, e-mail: odzaev@bsu.by*

³⁾ *Каракалпакский государственный университет, Ч. Абдиров 1,
230112, КАР, г. Нукус, Узбекистан, e-mail: kanatbay.ismailov@gmail.com*

Экспериментально показано, что диффузии никеля из сформированного обогащенного слоя никеля в приповерхностной области кремния, является эффективным методом геттерирования рекомбинационных центров в кремнии и увеличивает эффективность фотоэлемента на 20–25 %.

Ключевые слова: кремний; солнечный элемент; кластеры никеля; геттерирование; время жизни.