

Санкт-Петербургский государственный университет

Направление подготовки: Химия

Выпускная квалификационная работа:

«Электрохимическое поведение пленок поли-3,4-этилендиокситиофена в области высоких положительных потенциалов»

Выполнил:

Каменский Михаил Александрович

студент 4 курса, 09 группы,

уровень подготовки – бакалавриат

Зав. кафедрой электрохимии:

профессор, д.х.н. *Кондратьев В.В.*

Научный руководитель:

доцент, к.х.н.

Елисеева Светлана Николаевна

Санкт-Петербург

2018

Содержание

СОДЕРЖАНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ	3
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	5
1.1. ИСТОРИЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ	5
1.2. ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРАХ.....	8
1.3. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИ-3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА	9
1.4. ПРОЦЕСС ПЕРЕОКИСЛЕНИЯ ДЛЯ ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ.....	12
1.4.1. ПРОЦЕССЫ ПЕРЕОКИСЛЕНИЯ ПОЛИТИОФЕНОВ И PEDOT.....	13
1.5. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ	15
2. ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МЕТОДЫ	17
2.1. ЦИКЛИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ	17
2.2. СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА	18
2.3. СКАНИРУЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ.....	21
2.4. РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	22
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	25
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	27
4.1. ЦИКЛИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ	27
4.2. СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА	34
4.3. СКАНИРУЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ.....	43
4.4. РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	47
ВЫВОДЫ	48
БЛАГОДАРНОСТИ	49
СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	50

Введение

Одним из направлений развития современной электрохимии является разработка новых, более мощных и долговечных источников энергии, или модифицирование уже имеющихся. Наиболее активно в настоящее время происходит развитие суперконденсаторов и химических аккумуляторов на основе как органических, так и неорганических материалов.

Суперконденсатор – электрохимическое устройство, позволяющее запасать большое количество энергии за счет заряжения двойного электрического слоя или протекания редокс-процесса, и практически мгновенно отдавать весь накопленный заряд. Материалами для суперконденсаторов в настоящее время являются оксиды переходных металлов (RuO_2 , MnO_2), углеродные материалы с развитой поверхностью. В качестве электролитов в подобных источниках питания используются растворы кислот, в частности, H_2SO_4 , различной концентрации. Свое применение данные устройства находят в электромобилях, источниках питания.

Среди других материалов, пригодных для создания суперконденсаторов, активно исследуются в теоретическом и практическом отношении органические проводящие полимеры. Это связано с возможностью их перезарядки, высокой химической и электрохимической стабильностью в различных средах, высокой скоростью накопления заряда и емкости. Помимо электроактивности, подобные соединения сохраняют свойства, присущие практически всем полимерам: механическую стабильность, гибкость, большую экологичность по сравнению с неорганическими материалами. Комбинация всех перечисленных свойств делает область применения проводящих полимеров весьма обширной.

Среди большого числа проводящих полимеров можно выделить поли(3,4-этилендиокситиофен) или PEDOT. Это объясняется его химической устойчивостью и тем, что он способен работать как в органических электролитах, так и в водных. Данный полимер обладает хорошими энергозапасующими свойствами, что делает возможным его применение в суперконденсаторах или аккумуляторах.

Однако, для применения проводящих полимеров в энергозапасующих устройствах возникает вопрос об их электрохимической стабильности в области высоких положительных потенциалов. В частности, диапазон потенциалов работы полимера будет определять его теоретическую и практическую емкости. Стабильное

поведение полимеров возможно лишь в определенном диапазоне потенциалов. Будут ли меняться свойства соединений и насколько сильно – вопрос, который до сих пор волнует исследователей.

Для PEDOT границы потенциала, в которых наблюдается стабильный отклик, установлены, однако что произойдет при расширении этой границы, на данный момент не исследовано. Будет ли происходить изменение свойств пленки, обратимые или необратимые эти изменения – эти и другие вопросы возникают при использовании данного материала в химических источниках тока.

В данной работе исследованы процессы, протекающие в пленках проводящего полимера PEDOT в области высоких анодных потенциалов в водном растворе серной кислоты, и оценено влияние этих процессов на основные свойства полимера.

1. Литературный обзор

1.1. История изучения проводящих полимеров

Одно из современных направлений исследований в электрохимии – электрохимия полимер-модифицированных электродов – получило широкое развитие в последние десятилетия. Существует несколько способов модификации электродов, однако одним из наиболее широко применяемых модификаторов являются электроактивные полимеры. В настоящее время принято деление на два основных типа электроактивных полимеров: электропроводящие (или проводящие) полимеры и редокс-полимеры. [1]

Электропроводящие полимеры имеют в своей структуре систему сопряженных π -связей, которая позволяет делокализовать электрон, что обеспечивает его перенос и, соответственно, проводимость в системе. В редокс-полимерах в структуре присутствует активный центр, и перенос электрона осуществляется от центра к центру скачкообразно.

Проводящие полимеры могут быть как полупроводниками, так и хорошими проводниками, в зависимости от степени допирования полимера.

	Conductivity (S/cm)	Materials
Metallic conductors	10^6	Copper
	10^4	Iron
	10^2	Graphite
	10^0	Bismuth
Semi-conductors	10^0	Indium/Antimony
	10^{-2}	Gallium/Arsenic
	10^{-4}	Germanium
	10^{-6}	Silicon
	10^{-8}	
Isolators	10^{-10}	Glass
	10^{-12}	
	10^{-14}	Diamond
	10^{-16}	Sulfur
	10^{-18}	Polyethylene
	10^{-18}	Polystyrene
	10^{-20}	Teflon® Quartz

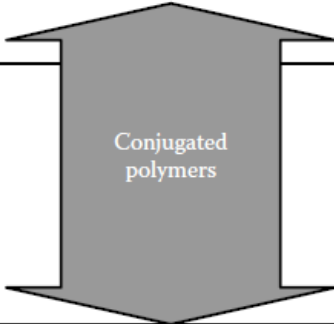


Рис. 1. Классификация различных веществ по проводимости. [2]

В 1977 году Алан Хигер, Алан Мак-Диармид и Хидэки Ширакава сообщили о высокой проводимости окисленного йодо-легированного полиацетилена. Позже эти исследователи опубликовали передовые на тот момент труды о структуре и механизмах проводимости в органических проводниках. За эти исследования они были удостоены в 2000 году Нобелевской премии по химии «за открытие и развитие проводящих полимеров». Полиацетилен был первым открытым проводящим полимером с внутренним типом проводимости. В легированном (допированном) состоянии полиацетилен проводил почти так же, как металлы, его проводимость была равна $10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Однако ввиду того, что полиацетилен крайне легко реагирует на воздухе, область его применения была невелика. Возникла необходимость в более стабильных к окружению соединениях. Спустя несколько лет было показано, что полимеры на основе гетероциклов с атомами N и S обладают большей стабильностью по отношению к внешней среде [1,3].

Электрохимия поли(гетероциклов) началась с полипиррола. Первые данные по этому соединению были получены в 1963 году. Группа Вейса и соавторов проводила исследования с тетрайдодопироллом, в ходе которых был получен полимер с положительным зарядом на пиррольном кольце и где в качестве аниона выступил I_3^- [4–6]. В 1968 группа итальянских ученых (Dall' Olio и сотрудники) сконцентрировала свое внимание на электрополимеризации пиррола и изучении свойств полученных продуктов [7]. Полипиррол показал себя как перспективный материал ввиду своей высокой электрической проводимости и стабильности. Тем не менее, полипиррол в восстановленном состоянии обладал более низкой электронной проводимостью, чем в окисленном (с присутствием в структуре анионов).

Помимо пиррола, в органической химии существует группа соединений, которые обладают свойствами, близкими к свойствам пиррола, но содержащие в своем составе атом S – тиофены. В отличие от полипиррола, политиофены лишены токсичности, обладают более низким давлением пара мономера и высоким значением оптической прозрачности.

Наличие проводимости у олиго- и политиофенов было открыто примерно в то же время, как у полипиррола: впервые оно было показано в 1967. Это был аналог ионной проводимости, где анионами выступали CCl_3COO^- и CF_3COO^- . Электронную проводимость политиофенов наблюдали уже в 1982. Политиофен был получен в

растворах ClO_4^- и BF_4^- [8]. Это дало толчок к развитию химии политиофенов ввиду большого количества их практических применений. Однако несмотря на свою стабильность на воздухе в присутствии влаги, у поли(алкилтиофенов) были проблемы с растворимостью в различных средах, как водных, так и органических. Растворимые олиготиофены обладали свойствами полупроводников.

Для улучшения характеристик тиофенов и предотвращения протекания побочных реакций в положения 3 и 4, начали использовать дизамещенные тиофены. Однако введение двух алкильных заместителей накладывало определенные ограничения: стерическая затрудненность, более низкие значения проводимости, шире запрещенная зона. Для устранения таких эффектов начали применять тиофены, где вместо алкильных заместителей использовались алкокси-заместители [2].

Первые работы по алкоксизамещенным тиофенам появились в 1988 году. Изначально были получены 3-замещенные тиофены, потом проведено замещение атома водорода в положении 4 (сначала на алкил, потом алкокси-заместитель). На данный момент одним из наиболее активно изучаемых полимеров тиофенового ряда является PEDOT ввиду крайне обширной области применения [2].

Проводящие полимеры обладают рядом выгодных характеристик, среди которых высокая электроемкость, скорость обмена зарядом, возможность работы практически в любых растворителях, оптические свойства. Их недостатками являются узкий рабочий диапазон потенциалов и нестабильность поведения во времени. Также для большинства проводящих полимеров характерна почти полная нерастворимость в любых средах.

В настоящее время область применения органических проводящих полимеров довольно широка. Это различные светочувствительные диоды, органические транзисторы, солнечные батареи, ион-селективные электроды, блоки памяти, антистатические покрытия, топливные элементы, суперконденсаторы, дисплеи. Однако их применение ограничено тем, что многие из этих полимеров нестабильны во времени и не обладают эффективными параметрами [1–3]. Политиофены являются наиболее перспективными материалами, поскольку они химически более стабильны, чем полипиррол, полианилин, полиацетилен и их производные. Тиофены в р-допированном состоянии обладают высокими проводящими характеристиками. Поэтому изучение таких полимеров открывает новые возможности для техники.

1.2. Процессы переноса заряда в проводящих полимерах

Можно представить два основных варианта переноса электронов в таких полимерах: «прыжковый» перенос между редокс-центрами или группами, связанными в жесткий каркас, и электронная проводимость по системе сопряженных связей. Первая модель характерна для редокс-полимеров (редокс-центром наиболее часто выступает атом переходного металла), вторая – для электропроводящих [1].

Перенос электрона в электропроводящих полимерах может быть объяснен со следующих позиций: в структуре полимера существует система сопряженных π -связей, и в ходе процесса окисления в системе возникает полярон – фрагмент с положительным/отрицательным зарядом на одном конце мономерного звена и радикалом на другом конце звена. Поскольку в большинстве проводящих полимеров образуется положительно заряженный фрагмент, то он может быть назван катион-радикалом. Наличие положительного заряда позволяет такому звену вступать в электрохимические превращения (например, допирование анионом из раствора). Перемещение поларона по системе π -связей обеспечивает проводимость в системе. Такое перемещение возможно только при наличии рядом с полароном нейтральной части молекулы, которой может быть передан заряд. При дальнейшем окислении возможны два пути: отрыв электрона из другого звена с образованием нового поларона и отрыв электрона из поларона с образованием биполарона – частицы с двумя положительными зарядами на разных концах звена. Этот процесс сопровождается соответствующим движением противоиона для компенсации возникающего в полимере заряда [1,9].

Электронная структура молекул полимера с сопряженными связями в невозбужденном состоянии находится в равновесии, и их проводимость, как правило, мала. Чтобы превратить такие полимеры в высокопроводящие, их химически или электрохимически допируют. Реакцией допирования называют химическое или электрохимическое окисление или восстановление полимера с одновременным внедрением или выводом компенсирующих заряд ионов (каунтер-ионов или допантов). Процесс допирования ведет к сужению запрещенной зоны полимера, что приводит к росту его электронной проводимости.

В зависимости от допирующего компонента различают p-допирование, когда допирующий ион стягивает на себя электроны и n-допирование, когда допирующий

ион отдает электроны. Процесс допирования протекает крайне легко, но при этом необходимо добиться как можно более равномерного распределения иона-допанта (иона, которым допируют полимер). Например, для политиофенов или полипирролов допантом будет являться анион, присутствующий в растворе электролита [1,3].

1.3. Структура и свойства поли-3,4-этилендиокситиофена

Поли-3,4-этилендиокситиофен (PEDOT) – проводящий полимер, который выгодно отличается от других полимеров своей высокой стабильностью при перезарядке (при протекании редокс-реакций) и способностью проводить ток как в органических растворах электролитов, так и в водных. Также достоинствами PEDOT являются оптическая прозрачность, низкий редокс-потенциал, обратимость процесса переноса заряда.

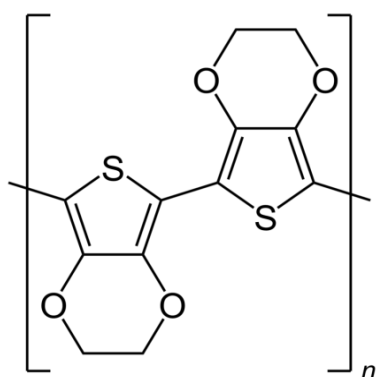


Рис. 2. Структурная формула поли-3,4-этилендиокситиофена.

Получают данный полимер чаще всего электрохимическим путем [1–3]. Электроосаждение пленки PEDOT на проводящую подложку (электрод) может осуществляться как из органических, так и из водных растворов электролитов. Процесс полимеризации на электродах протекает следующим образом: при достижении потенциала, достаточного для окисления, от молекулы мономера отщепляется электрон, что приводит к образованию на атоме серы положительного заряда. Такой образовавшийся катион является очень активным, и потому взаимодействует с нейтральной молекулой или другим таким же радикалом. Образовавшийся димер также теряет электрон и соединяется со следующей частицей мономера EDOT. Наличие атомов кислорода в положениях 3 и 4 приводит к снижению потенциала окисления, так как небольшой заряд в системе уже имеется за счет полярного эффекта. Подобная конфигурация способствует созданию более устойчивой структуры. Процесс электрополимеризации (электроосаждения) можно осуществлять потенциостатически, гальваностатически или потенциодинамически из

растворов EDOT с добавкой электролита. Наиболее часто в качестве электролита применяется LiClO_4 , хотя существуют методики, в которых вместо LiClO_4 используют Na_2SO_4 , NaCl , KCl и другие соли. Условия осаждения оказывают на свойства пленки сильное влияние: на толщину, структуру, морфологию поверхности полимерной пленки и на электрохимические характеристики [1,2].

Также PEDOT можно получать химическими методами. Первый – окисление исходного мономера в растворах с подходящими окислителями: FeCl_3 , соединениями Mn в высших степенях окисления, комплексными солями церия (IV), сульфонатами железа (III) [2]. Второй метод – использование в качестве исходного соединения другого тиюфена, в котором изначально может отсутствовать кислород [10].

Внешне пленка PEDOT, полученная электрохимически, представляет собой бархатистое темно-синее покрытие, равномерно распределенное на электроде. Такая пленка может быть обратимо окислена или восстановлена в определенном диапазоне потенциалов в присутствии омывающего электролита любой природы. Электрохимически активным фрагментом в проводящих полимерах является двойная связь $\text{C}=\text{C}$, отщепление электрона от которой приводит к формированию на начальной стадии окисления катион-радикала (полярона). Структура пленки пористая (размер пор от нескольких десятков до нескольких сотен нм), полимер имеет большую удельную площадь поверхности.

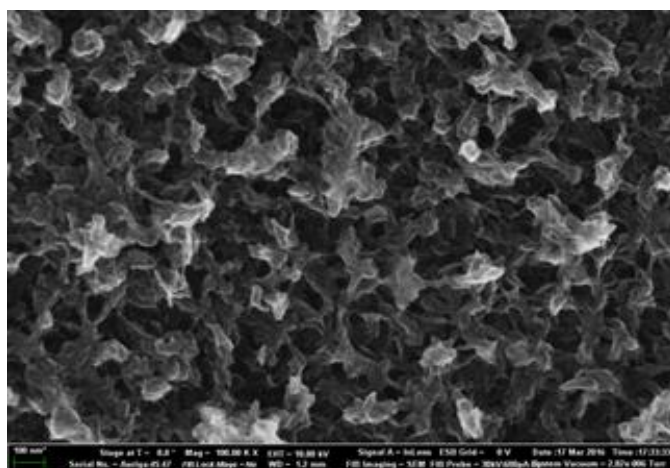


Рис. 3. СЭМ-изображение пленки PEDOT [1]

Реакция окисления схожа с реакцией полимеризации: под действием тока из системы удаляется электрон, образуется полярон, возникающий положительный заряд компенсируется входом аниона-допанта для сохранения электронейтральности системы в целом. В качестве полимерной единицы окисленной или восстановленной

формы рассматривается фрагмент полимерной цепи из 3 ÷ 4 звеньев – тиюфеновых гетероциклов, на которых в окисленном состоянии делокализован положительный единичный заряд, компенсируемый частицей противоположного знака – анионом A^- [8]. По сути, процесс окисления есть процесс p-допирования полимера. Возможный путь протекания реакции представлен на рис. 4:

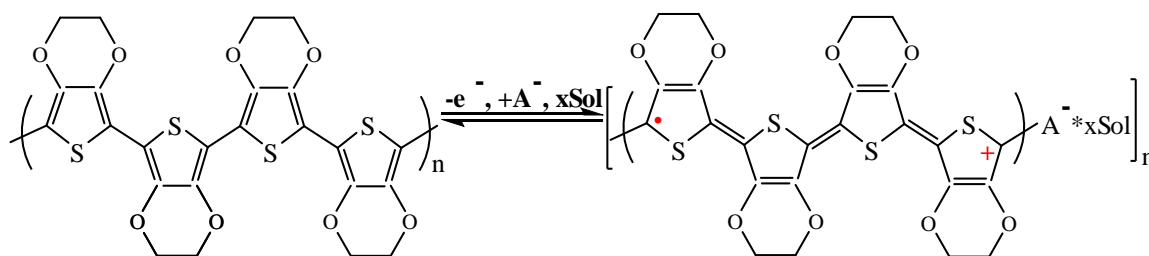


Рис. 4. Электродная реакция в пленке PEDOT [1].

К основным электрохимическим свойствам PEDOT относят высокую удельную емкость, механическую гибкость, химическую стабильность и в восстановленном, и в окисленном состояниях, высокую проводимость [11]. На основе PEDOT создают композитные материалы: с наночастицами металлов, оксидов металлов. Так, известны композиты PEDOT/Au, PEDOT/Pd, PEDOT/MnO₂ [12–15]. Такие композиты обладают новыми электрохимическими свойствами, которые могут быть использованы в электроанализе, электрокатализе, химических источниках тока.

Еще одним из свойств PEDOT является низкая растворимость практически в любых растворителях. Однако ее можно повысить, если добавить к PEDOT растворимый полимер, который способен образовывать анионы в своей структуре. Таким полимером является полистиролсульфонат (PSS). Таким образом, сополимер PEDOT:PSS обладает всеми преимуществами проводящих полимеров, а также растворим в воде. Это может быть важно, если полимер необходим в растворенном или диспергированном виде. Так, сейчас ведутся исследования по применению такого сополимера в литий-ионных батареях [16–18].

Однако до сих пор остается вопрос с поведением полимера в области высоких анодных потенциалов (свыше 1 В). Какие процессы там происходят? Будут ли происходить процессы разрушения пленки? В каких пределах пленка стабильна во времени и сохраняет свои электрохимические свойства – вопросы, которые стоят перед исследователями.

1.4. Процесс переокисления для проводящих полимеров

Как известно, процессы окисления и восстановления для проводящих полимеров обратимы, если верхняя граница потенциала лежит ниже критической точки, за которой начинаются необратимые изменения пленки.

Процессом переокисления называют процесс необратимого окисления проводящего полимера при потенциалах выше его рабочего диапазона. Под рабочим диапазоном электроактивных веществ понимают такой диапазон потенциалов, в котором наблюдается стабильное электрохимическое поведение (т.е. повторяются электрохимические отклики). В случае переокисления (выхода за пределы стабильной работы) возможно значительное изменение свойств пленки.

На ранних стадиях процесс переокисления можно рассматривать как значительное повышение уровня допирования полимера, и, для оценки данного процесса, можно использовать методы определения степени или уровня допирования. Одним из таких методов является кулонометрия. В работе [19] проводились кулонометрические исследования пленок поли(3-метил)тиофена и полибифтиофена, осажденные на платине. Было показано, что полный заряд при протекании анодного процесса состоит из двух составляющих: связанной с протекающей фарадеевской реакцией и связанной с процессом переокисления. Авторами было показано, что для катодного процесса вторая составляющая заряда отсутствовала, значит, процесс переокисления связан только с анодной составляющей.

Также изучаются процессы переокисления и других классов проводящих полимеров. В частности, для полипиррола процесс переокисления ведет к значительному снижению проводимости, механических свойств, адгезии к подложке [20–22]. Практически все преимущества данного материала исчезают в ходе процесса переокисления. Стабилизировать полимер можно или в кислых растворах с низким значением pH, или использованием больших по размеру заместителей в системе [22]. Было показано, что для полипиррола потенциал окисления в растворе салицилата натрия не должен превышать 0.4 В относительно пары Ag/AgCl, что указывает на важность используемого электролита и влияния его природы и концентрации на процесс переокисления [22].

1.4.1. Процессы переокисления политиофенов и PEDOT

Как и другие проводящие полимеры, PEDOT подвержен процессам деструкции и электрохимического переокисления в частности. Так, в работах Ланга и др. [23–25] исследовалась пленка PEDOT, синтез (7200 с, гальваностатически, ток 0.2 А/см²) и электрохимические исследования которой проводились в водных растворах электролитов на золотой подложке. Было показано, что процессы переокисления имеют место при потенциалах выше 0.8 В относительно насыщенного каломельного электрода. Стоит отметить, что в данных работах эффект переокисления пленки мал вплоть до потенциала 1.2 В. При достижении верхней границы потенциала 1.5 В, видны заметные изменения электрохимических и морфологических свойств пленки. Это подтверждается различными электрохимическими методами. При исследовании структуры пленки видны изменения в ее морфологии: пористая структура пленки уступает место кристаллическим образованиям [23]. Эти явления объясняются внутренними изменениями в структуре полимера, а именно: в результате переокисления пористая пленка деградирует (растрескивается), приобретая определенную кристалличность структуры. Такая пленка хуже взаимодействует с анионом ввиду уменьшения ее удельной площади. Еще одно предполагаемое объяснение ухудшения свойств пленки – частичное ее расслоение или отслоение от электрода и возможное участие материала самого электрода в окислительно-восстановительном процессе.

Методом циклической вольтамперометрии было показано, что при циклировании потенциала золотого электрода с нанесенным полимером, в области высоких потенциалов до $E_{\text{вр}} = 1.5$ В наблюдался катодный пик (при $E = 0.8$ В), соответствующий восстановлению оксида золота [24]. Также было показано, что при повышении потенциала циклирования до 1.5 В возникает пик окисления пленки, но отсутствует пик восстановления на катодной ветви. Авторы [23–25] предполагают, что возможно протекание некоторых процессов, которые ведут к необратимым изменениям пленки (ее деградации).

На импедансных спектрах, зарегистрированных после переокисления (циклирования до 1.4 и 1.5 В) PEDOT, в области высоких частот видна «арка» – часть полуокружности, которой не наблюдалось для пленок, исследованных в их рабочем диапазоне (до 0.8 В относительно хлорсеребряного электрода). Это еще одно

доказательство того, что с пленкой в области высоких потенциалов происходят необратимые изменения [25].

На микрофотографиях пленки в статье [23] видны кристаллические образования, которые подтверждают гипотезу о склеивании пор в единые структуры, что значительно ухудшает взаимодействие с анионом и приводит к общей деградации пленки.

В статье [26] был предложен возможный механизм процесса переокисления политиофенов. Авторы затрудняются распространить механизм (рис. 5) на PEDOT ввиду того, что положения 3 и 4 у PEDOT заблокированы, что может привести к определенным изменениям в механизме. Тем не менее, они говорят о снижении общей электроактивности пленки после переокисления, что может происходить при разрушении системы π -связей.

Авторами [27] было показано, что в ходе процесса формируются сульфогруппы из серы в составе тиофенового кольца. Далее происходит окисление атомов С, после чего идет полная деструкция полимера. Были зафиксированы изменение окраски раствора, возрастание анодных токов при переокислении, на ИК-спектрах появлялись полосы, характерные для SO и SO₂ групп.

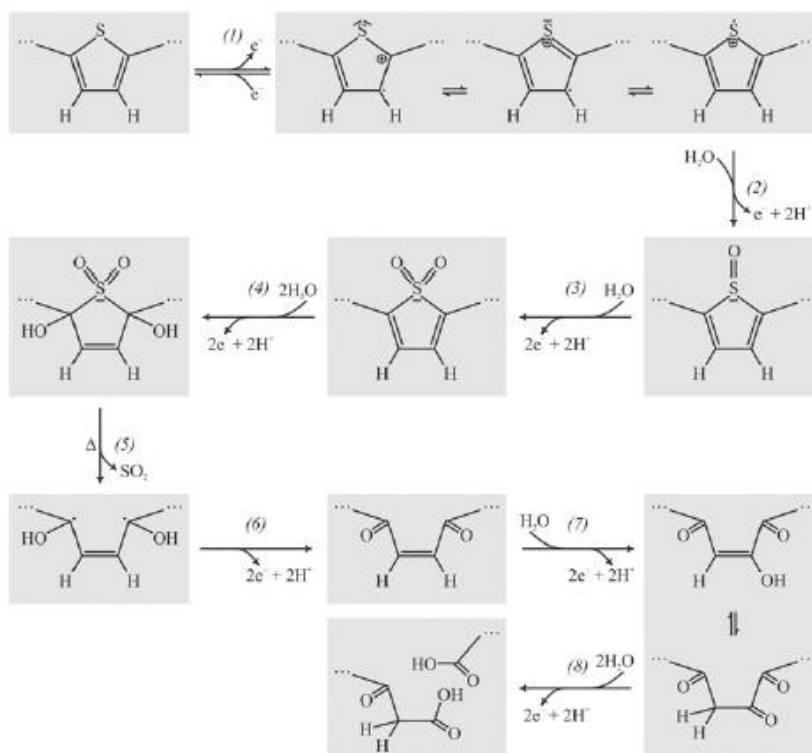


Рис. 5. Общий механизм деградации политиофенов в ходе переокисления [26].

Процесс переокисления PEDOT зависит не только от выбранного диапазона потенциалов, но и от внешних условий: pH раствора, температура. Так, в статье [28] была исследована зависимость процессов переокисления PEDOT:PSS от pH раствора. При переходе от кислых (pH = 2) к щелочным (pH = 12) растворам сопротивление в системе, измеренное 4-хзондовым методом, возрастает более чем в два раза. При исследовании анодных кривых наблюдалось раздвоение пика окисления, что говорит о протекании двух различных химических или электрохимических процессов в щелочном растворе. Методом ЦВА было показано, что эти пики соответствуют необратимым процессам. Также в ходе переокисления происходит изменение структуры полимера: на ИК-спектрах наблюдался отклик SO₂ группы, возможно также образование карбонильной или карбоксильной групп. Отклик O=S=O группы также наблюдался и на РФЭС пленок. Таким образом, авторы [28] делают вывод, что процесс переокисления легче протекает в сильнощелочных растворах.

1.5. Постановка задач исследования

Как следует из анализа литературных данных, процессы переокисления PEDOT имеют большое практическое значение. В данной работе была поставлена цель – исследовать процессы окисления и переокисления пленки PEDOT при различной верхней границе по потенциалу (далее называемому в работе E_{up}) в водном электролите (серной кислоте). В отличие от исследований, проведенных в группе Ланга и соавторов [23–25], синтез пленок PEDOT осуществлялся не из водных растворов, а из ацетонитрильных.

Для этого были поставлены следующие задачи:

- Исследовать процессы окисления полимера в зависимости от диапазона потенциалов;
- Выявить границы, в которых начинают протекать процессы переокисления полимера;
- Оценить стабильность электрохимического поведения PEDOT в рабочем диапазоне потенциалов и в ходе процесса переокисления;
- Изучить влияние процесса переокисления на электрохимические свойства полимера;
- Оценить изменение структуры полимера в результате электрохимического переокисления.

В данных исследованиях были применены методы, изложенные далее. Метод циклической вольтамперометрии был использован для оценки стабильности полимера и изучения основных электрохимических параметров. Метод спектроскопии электрохимического импеданса применялся для детального изучения процессов переноса заряда на границе пленка/раствор и в толще пленки. Поверхность электрода и структура полимера в ходе процесса электрохимической деградации исследовались методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

На основании полученных данных был сделан вывод о влиянии переокисления на структуру и электрохимические свойства полимера и показано, до каких пределов возможно повышать анодный потенциал при окислении PEDOT с сохранением стабильных электрохимических откликов PEDOT.

2. Используемые методы

В работе использовались как электрохимические методы изучения материалов, так и методы исследования поверхности пленок. В данном разделе будут описаны электрохимические методы: циклическая вольтамперометрия и спектроскопия фарадеевского импеданса, а также методы сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

2.1. Циклическая вольтамперометрия

Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) в настоящее время является одним из наиболее развитых и распространенных методов электрохимических исследований. Метод ЦВА заключается в регистрации зависимости тока от потенциала, изменяющегося во времени по линейному закону. Метод позволяет проводить качественный и количественный анализ закономерностей электродных процессов.

При изучении модифицированных электродов ЦВА является стандартным методом первоначального исследования новых систем. Данный метод позволяет получить информацию о природе медленной стадии процесса переноса заряда. Также метод ЦВА полезен для проверки стабильности работы модифицированного электрода (задается n число циклов), при правильном выборе подходящих для исследований электролитов, их концентраций, а также рабочего диапазона потенциалов (обычно он подбирается экспериментально для электродов, модифицированных различными пленками).

Для электродов, модифицированных пленками проводящих полимеров, форма наблюдаемых вольтамперограмм зависит от толщины модифицирующей пленки, степени обратимости электронного обмена на границе электрод/пленка, от механизма транспорта заряда внутри пленки. Например, проводящие полимеры в большинстве своем обладают свойствами суперконденсаторов, и поэтому им свойственно стремление формы ЦВА к прямоугольнику (форме ЦВА, соответствующей идеальному конденсатору (рис. 6)).

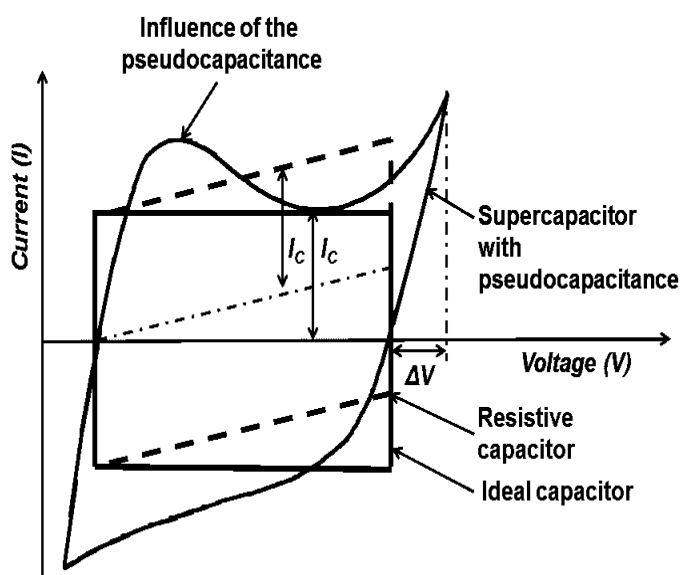


Рис. 6. Внешний вид ЦВА для различных типов конденсаторов

Удельная емкость материалов ($\Phi/\text{см}^2$) в методе ЦВА определяется по уравнению:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta E \cdot s}, \quad (1)$$

где ΔQ – заряд системы, который рассчитывается по формуле:

$$\Delta Q = \frac{1}{v} \int_{E_2}^{E_1} I(E) dE, \quad (2)$$

в которой I – ток (А), v – скорость развертки (В/с), s – площадь поверхности электрода (см^2). Как можно увидеть из приведенного выше уравнения, удельная емкость зависит от скорости развертки, которая является экспериментально контролируемой величиной.

Чаще всего, в случае относительно толстых пленок, лимитирующей стадией процесса предполагают диффузию противоионов (катионов или анионов), компенсирующих изменения заряда в пленке, в структуру пленки [1].

2.2. Спектроскопия электрохимического импеданса

Метод спектроскопии электрохимического (или фарадеевского) импеданса (СЭИ) основан на измерении сопротивления электрохимической ячейки. На электрод при заданном потенциале, накладывают синусоидальное напряжение с амплитудой в $5 \div 10$ мВ. Предполагается, что переменный ток, возникающий в системе при малых амплитудах переменного напряжения, также имеет синусоидальную форму и ту же частоту, что и приложенное переменное напряжение. Общее сопротивление электрической цепи такому току называют импедансом. Откликом системы является

импедансный спектр, который может быть представлен в различных координатах. Наиболее часто спектры представляются в комплексных координатах $-iZ''(Z')$, где $i = \sqrt{-1}$ – мнимая единица.

На спектр фарадеевского импеданса модифицированных электродов кроме переноса заряда, происходящего в объеме пленки, оказывают влияние процессы, имеющие место на границах раздела электрод/пленка и пленка/раствор. В большинстве моделей влияние границ представляют введением схемы, состоящей из параллельно соединенных резистора и конденсатора, где резистор (R_{ct}) отвечает за затрудненную инжекцию носителей заряда через границу раздела, а конденсатор (C_{dl}) – за зарядку двойных электрических слоев. Кроме того, в эквивалентные схемы часто включается также резистор R_s , отвечающий за сопротивление участка раствора омывающего электролита от пленки до кончика электролитического ключа. Таким образом, простейшая эквивалентная схема для однородной электроактивной пленки, известная как схема Рэндлса, учитывающая влияние одной из границ раздела, будет выглядеть так, как представлено на рис. 7:

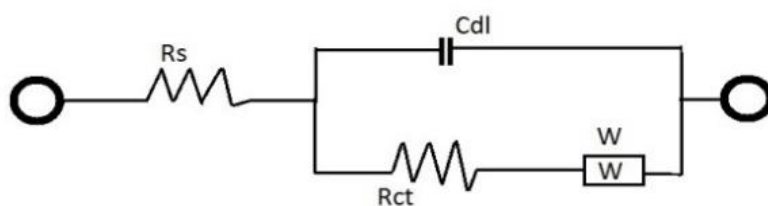


Рис. 7. Простейшая схема Рэндлса для интерпретации импеданса модифицированных электродов.

На рис. 8 приведен идеальный спектр такой схемы в комплексных координатах $-iZ''(Z')$, называемых также координатами Найквиста.

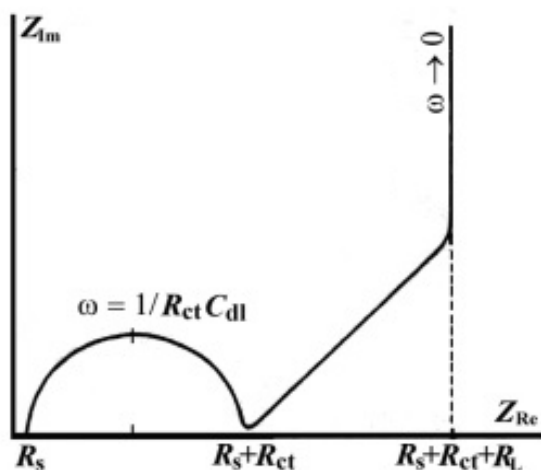


Рис. 8. Спектр импеданса в комплексных координатах Найквиста.

Если существует большое различие времени релаксации различных электродных процессов, то полная диаграмма импеданса показывает различные частотные области, соответствующие каждому электродному процессу. В пределе высоких частот мы должны наблюдать сопротивление раствора электролита, R_s . В области несколько меньших частот импеданс обусловлен процессом, происходящим на поверхности электрод/пленка, и на спектре наблюдается полуокружность, временная константа которой определяется произведением сопротивления переносу заряда и емкости двойного слоя, $R_{ct} \cdot C_{dl}$. Эти два параметра могут быть получены из диаметра и частоты максимума полуокружности.

В области низких частот основной вклад вносит диффузия. Можно выделить две области: линейная область с фазовым углом $\pi/4$, отвечающая полубесконечной диффузии, представляемая импедансом Варбурга W , и вторая линейная область при еще меньших частотах. Считая, что диффузия ионов в растворе протекает гораздо быстрее, чем в твердом веществе, разумно предположить, что массоперенос определяется диффузией ионов в пленке. Область очень низких частот с фазовым углом $\pi/2$ можно считать емкостным откликом системы. В таком случае процесс диффузии будет постепенно ограничиваться накоплением заряда в пленке, приводя к ограничивающей, или низкочастотной, емкости C_f [1,29].

В случае, если присутствуют характерные участки (полуокружность или прямая под углом $\pi/4$), для описания могут быть использованы модельные представления. Одним из подходов может быть модель Матиаса-Хааса, когда существует лишь два типа переносчика заряда: подвижный (противоион) и неподвижный (полимер) [30,31]. В данной модели используется уравнение для импеданса в случае, когда процесс переноса заряда контролируется одновременным переносом электронов и противоионов. Предполагается, что сама полимерная пленка содержит только два носителя заряда, а также может содержать частицы, не обладающие редокс-активностью. В качестве электролита используется полностью диссоциирующий бинарный электролит. Кроме того, считается, что ток, протекающий в процессе окисления/восстановления полимерной пленки, имеет исключительно фарадеевскую природу. Согласно этой модели, импеданс в высокочастотной области можно представить следующим выражением:

$$Z' + iZ'' = R_{ct} + R_s + \frac{\sigma_w}{\sqrt{\omega}}(1 - i) \quad (3),$$

где σ_w – константа Варбурга, Ом*см²/с^{1/2}, ω – угловая частота, рад/с.

В соответствии с данной моделью из импедансных спектров можно определить:

1) Низкочастотную емкость C_{lf} :

$$-Z'' = \frac{1}{\omega * C_{lf}} \quad (4)$$

Из наклона линейного участка зависимости $-Z'' - \omega^{-1}$ определяется величина $1/C_{lf}$, после чего рассчитывается параметр низкочастотной емкости.

2) Константу Варбурга σ_w

$$-Z'' = \sigma_w * \omega^{-1/2} \quad (5)$$

Для нахождения σ_w необходимо, чтобы наклон касательной к графику функции $-Z'' - \omega^{-1/2}$ уходила в 0 и была параллельна линейному участку функции $Z' - \omega^{-1/2}$.

После определения C_{lf} и σ_w можно вычислить D_{eff} , см²/с, по формуле

$$D_{eff} = \frac{1}{2} * \left(\frac{(t_e^2 + t_m^2) * L}{2 * \sigma_w * C_{lf}} \right)^2, \quad (6)$$

где t_e и t_m – числа переноса электронов и противоионов. В качестве оценки принимаем, что $t_e = t_m = 0.5$.

2.3. Сканирующая электронная микроскопия

В сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изображение формируется сигналами, генерируемыми в процессе прохождения тонко сфокусированного пучка электронов, проходящего через поверхность образца. Для получения сигнала используются вторичные, отраженные и поглощенные электроны. Основные характеристики метода: диаметр пучка электронов (зонда), контрастность, область генерации сигнала. Они определяются неровностями в образце, его химическим составом, а также рассеянием электронов. Рассмотрим, как получают СЭМ-изображения на вторичных электронах, поскольку в данной работе использовался именно этот метод.

При воздействии зонда первичные электроны, проникающие в образец, взаимодействуют с электронами внешних оболочек атомов объекта, передавая им часть своей энергии. Происходит ионизация атомов образца, а высвобождающиеся в этом случае электроны могут покинуть образец и быть выявлены в виде вторичных электронов. Они характеризуются очень малой энергией (до 50 эВ) и поэтому выходят из участков образца очень близких к поверхности. Глубина слоя, дающего

вторичные электроны, составляет $1 \div 10$ нм. В пределах этого слоя рассеивание электронов пренебрежимо мало, поэтому при получении изображений во вторичных электронах разрешающая способность определяется прежде всего диаметром первичного зонда. Вторичные электроны обеспечивают максимальную в сравнении с другими сигналами разрешающую способность порядка $5 \div 10$ нм. Поэтому они являются в СЭМ главным источником информации для получения изображения поверхности объекта, и именно для этого случая приводятся паспортные характеристики прибора. Количество образующихся вторичных электронов слабо зависит от атомного номера элемента. Основным параметром, определяющим выход вторичных электронов, является угол падения пучка первичных электронов на поверхность объекта. Таким образом, вариации наклона микроучастков поверхности вызывают резко выраженные изменения в выходе вторичных электронов. Этот эффект используется для получения информации о топографии поверхности. С целью увеличения эмиссии вторичных электронов часто образец устанавливается под углом к оси зонда. При этом будет ухудшаться резкость изображения – оно будет более размыто по краям. Для ее исправления в СЭМ предусмотрена система компенсации угла наклона. Метод наклона образца применяют при исследовании плоских объектов (металлографических шлифов и др.). Для образцов с сильно развитым рельефом полностью провести коррекцию угла наклона не удастся [32,33].

2.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) – полуколичественный метод исследования элементного состава, химического и электронного строения атомов на поверхности изучаемого материала. Он основан на явлении внешнего фотоэффекта. Основными уравнениями, описывающими данный метод, являются I и II законы фотоэффекта.

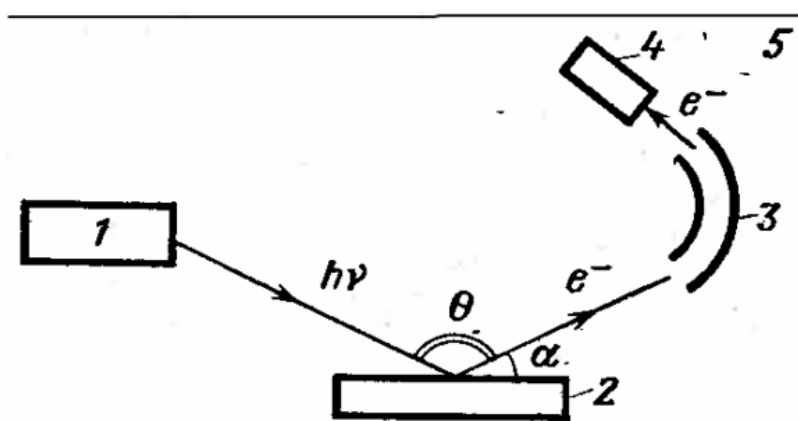
Суть метода РФЭС заключается в определении величины работы выхода $A_{\text{вых}}$ электрона, в спектроскопии свободных молекул называемой энергией ионизации, по известной величине энергии ионизирующего излучения $h\nu$ и измеряемой в эксперименте кинетической энергии фотоэлектрона E_k . Для свободных молекул (газов) уравнение для нахождения экспериментальных значений энергии ионизации выглядит следующим образом: $E_e = h\nu - E_k$, где E_e – энергия удаления электрона с колебательного уровня.

Поскольку для возбуждения фотоэмиссии используется излучение с известной длиной волны, энергия связи испускаемых электронов может быть найдена по уравнению, следующему из закона сохранения энергии:

$$E_b = h\nu - (E_k + \varphi), \quad (7)$$

где E_b – энергия связи, φ – работа выхода материала спектрометра. Это соотношение используется для твердых образцов.

Спектры РФЭС получают облучением материала пучком рентгеновских лучей с регистрацией зависимости количества испускаемых электронов от их кинетической энергии. Исследуемые электроны испускаются по всей глубине проникновения используемого мягкого рентгеновского излучения в исследуемый образец (обычно порядка 1 мкм, что очень много по сравнению с размерами атомов и молекул). Однако, выбитые рентгеновскими квантами электроны настолько сильно поглощаются исследуемым веществом, что испущенные на глубине около 100 Å они уже не могут достичь поверхности, испуститься в вакуум и, соответственно, быть детектированными прибором. Именно поэтому методом РФЭС можно собрать информацию о самых верхних (около 10 ÷ 30) атомных слоях образца без информации об его объеме. Поэтому РФЭС незаменим, как метод анализа и контроля в ряде отраслей таких, как полупроводниковая индустрия, гетерогенный катализ, и т.д.



Принципиальная схема экспериментальной установки: 1 — рентгеновская трубка; 2 — образец; 3 — электронный монохроматор; 4 — детектор; 5 — защита от магнитного поля Земли.

Рис. 9. Схема установки для съемки спектров методом РФЭС [34].

РФЭС — метод анализа поверхности, который может быть использован для анализа химического состояния материала как в его первоначальном состоянии, так и

после некоторой обработки, например скола, разреза или очистки в воздухе или сверхвысоком вакууме для исследования внутреннего химического состава образца, облучения высокоэнергетическим пучком ионов для очистки поверхности от загрязнений, нагрева образца, чтобы изучить изменения вследствие нагревания, помещения в атмосферу реактивного газа или раствора, облучения ионами с целью их внедрения, облучения ультрафиолетовым светом [32,34].

3. Экспериментальная часть

В ходе данной работы были синтезированы пленки PEDOT на стеклоглеродной (СУ), золотой (Au) и платиновой (Pt) подложках. Пленки были проанализированы методами циклической вольтамперометрии, спектроскопии электрохимического импеданса (СУ, Au, Pt), сканирующей электронной микроскопии (СУ, Au) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (СУ).

Синтез пленки осуществлялся в гальваностатическом режиме из раствора состава: 0.05 М 3,4-этилендиокситиофен (EDOT) / 0.1 М LiClO₄ / AN (ацетонитрил). Для приготовления растворов для синтеза использовались: 3,4-этилендиокситиофен (EDOT) (Aldrich), безводный перхлорат лития («х.ч.»), прокаленный в сушильном шкафу до постоянного веса (T = 110 ÷ 120 °С), ацетонитрил («о.с.ч.», фирма «Криохром», содержание воды 0.008%).

Условия синтеза: $i = 1 \text{ мА/см}^2$, $t = 200 \text{ с}$. Площадь золотого электрода составила 0.024 см², стеклоглеродного – 0.07 см², платинового – 0.08 см². Для электрохимического синтеза пленки PEDOT на электродах и проведения электрохимических измерений использовали потенциостат-гальваностат AutoLab 30 (EcoChemі, Нидерланды). Синтез осуществлялся в трехэлектродной ячейке (рис. 10).

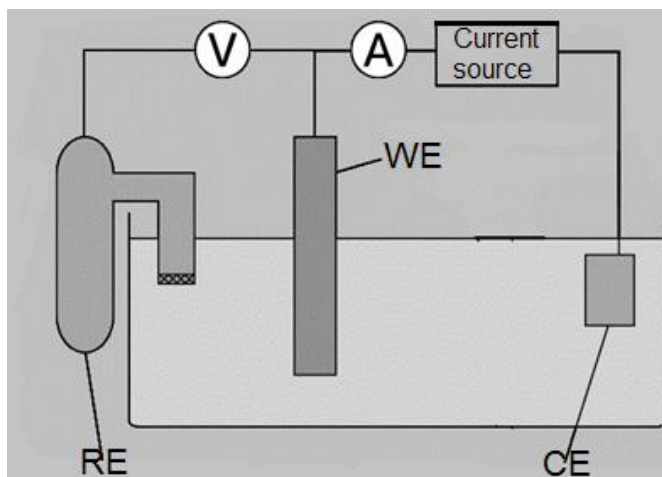


Рис. 10. Конструкция трехэлектродной ячейки для электрохимического осаждения и исследований.

Все электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке, где WE – рабочий электрод (СУ, Au, Pt), CE – вспомогательный (Pt электрод большей площади), RE – электрод сравнения (хлоридсеребряный) в насыщенном растворе хлорида натрия или проволока Ag/AgCl, которая выступала в роли псевдоэлектрода

сравнения при измерениях электрохимического импеданса. Далее все потенциалы приводятся относительно хлоридсеребряного электрода (х.с.э.) сравнения.

Полученную на электроде пленку и другие электроды ячейки промывали деионизованной водой. В электрохимических исследованиях (ЦВА, СЭИ) в качестве электролита использовали раствор 0.1 М серной кислоты («о.с.ч.», плотность 1.84 г/мл, «Вектон») в деионизованной воде.

Условия регистрации ЦВА: скорость развертки потенциала (v) 50 мВ/с, нижний предел потенциала циклирования -0.3 В. Верхний предел циклирования (E_{up}) варьировался от 0.8 В до 1.5 В. На графиках с различным E_{up} представлены третьи циклы ЦВА при каждом верхнем пределе циклирования.

Условия регистрации импедансных спектров: диапазон частот 100 кГц ÷ 0.1 Гц, 50 точек, время выдерживания 300 с, амплитуда 5 мВ. Импедансные спектры снимались после циклирования до различных E_{up} . На графиках в разделе 4.2 указаны спектры, снятые после 3-го цикла в каждом диапазоне потенциалов. Все представленные ниже спектры зарегистрированы при потенциале $E = -0.1$ В.

Исследования пленок методом сканирующей электронной микроскопии проводились в МРЦ «Нанотехнологии» на сканирующем электронном микроскопе Zeiss SUPRA 40VP (Carl Zeiss, Германия). Были получены изображения морфологии поверхности пленок PEDOT до и после циклирования (разные E_{up}). Синтез пленок PEDOT для получения СЭМ-изображений осуществляли как на полированных золотых электродах, которые являются наиболее гладкими, что крайне важно при исследовании поверхности, так и на СУ пластинах.

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводились на СУ пластинах в МРЦ «Физические методы исследования поверхности» на фотоэлектронном спектрометре ESCALAB 250Xi (Thermo Fisher Scientific). Были получены РФЭС спектры полимерной пленки PEDOT до и после переокисления.

4. Обсуждение результатов

В ходе синтеза на Cu -электроде наблюдали образование темно-синей бархатистой пленки полимера PEDOT.

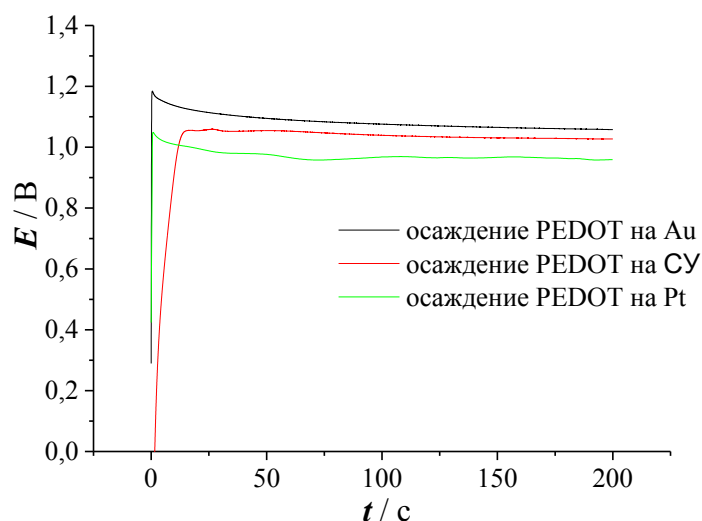


Рис. 11. Электроосаждение пленки PEDOT на различных подложках (потенциал приведен относительно х.с.э.)

На рис. 11 показана зависимость потенциала электрода от времени осаждения. На первых секундах синтеза полимерной пленки на Cu наблюдается возрастание потенциала электрода до 1,05 В (отн. х.с.э.), затем потенциал плавно уменьшается за 200 с до 1,02 В (отн. х.с.э.). На золоте в начале процесса потенциал электрода достигает значения 1,18 В, после чего снижается до 1,05 В. На платиновом электроде происходит рост потенциала электрода до 1,05 В, после чего происходит его плавное снижение до 0,96 В. Ход кривой для трех различных подложек совпадает, что позволяет утверждать, что на синтез подложка не влияет.

4.1. Циклическая вольтамперометрия

На рис. 12,а представлены циклические вольтамперограммы (ЦВА) пленки PEDOT в 0,1 М H_2SO_4 на стеклоуглеродной подложке от номера цикла в диапазоне потенциалов $-0,3 \div 0,8$ В при скорости развертки 50 мВ/с. Как видно, на ЦВА PEDOT наблюдается типичный псевдоемкостной отклик в виде квазипрямоугольной формы, который ранее наблюдался в работах [14,25]. В ходе многократного циклирования в области потенциалов $-0,3 \div 0,8$ В наблюдается стабильное поведение пленки.

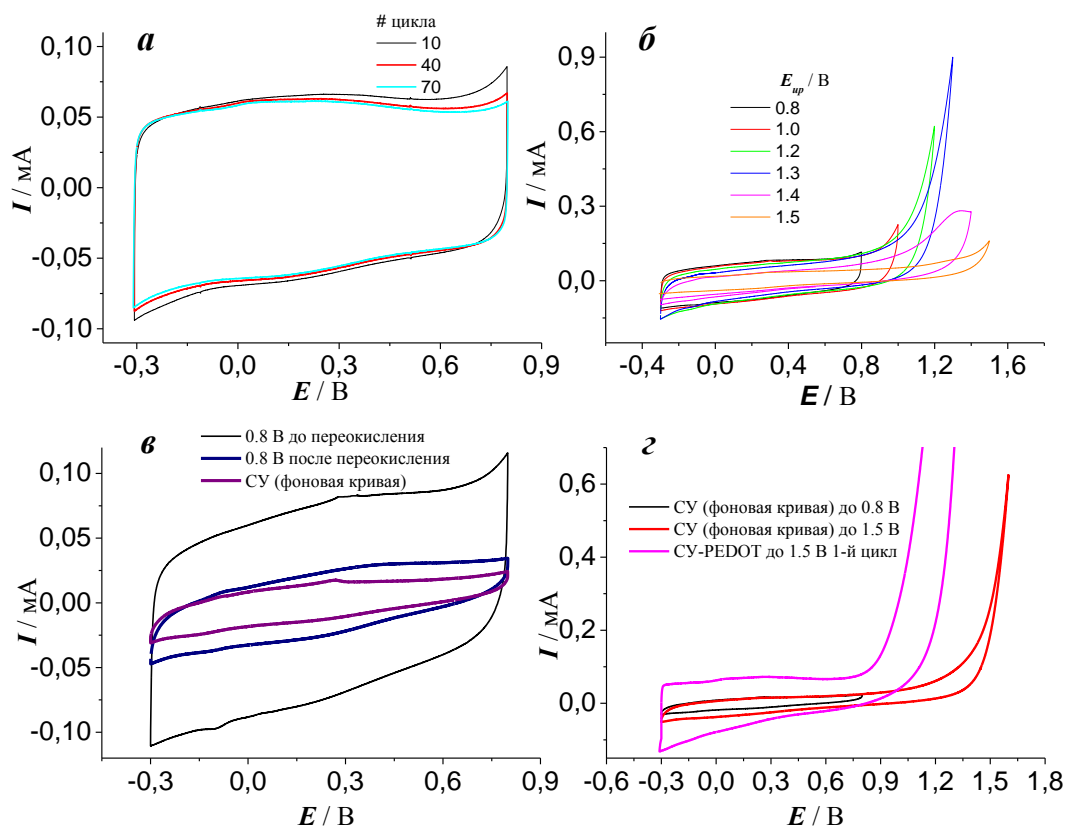


Рис. 12. Циклические вольтамперограммы PEDOT на СУ в 0.1 М H_2SO_4 : **а** – до $E_{up} = 0.8$ В от номера цикла; **б** – в зависимости от верхнего предела циклирования (E_{up}), 3-й цикл, для одной пленки последовательно; **в** – до и после переокисления в диапазоне $-0.3 \div 0.8$ В, 3-й цикл; **г** – до 1.5 В 1-й цикл в сравнении с фоновыми токами СУ при циклировании до 0.8 В и до 1.5 В.

На рис. 12,б представлены ЦВА PEDOT с увеличением верхнего предела приложенного потенциала (E_{up}). Видно, что с ростом положительного предела развертки потенциала до 1.2 В на ЦВА PEDOT наблюдается увеличение анодных токов. Снижение общей электрохимической активности пленки от цикла к циклу, оцениваемое как снижение заряда под анодной ветвью кривой, происходит в этом диапазоне потенциалов медленно. Увеличение анодного предела развертки потенциала до 1.3 В и выше приводит к более резкому снижению электрохимической активности пленки. При достижении $E = 1.4$ В становится очевидно, что процесс электрохимической деградации прогрессирует. Быстрое снижение анодных токов при наиболее положительных потенциалах E_{up} и отсутствие соответствующего катодного пика позволяет предположить, что протекает необратимый процесс окисления пленки.

На рис. 12,в показаны ЦВА-кривые PEDOT, зарегистрированные до и после переокисления в диапазоне потенциалов $-0.3 \div 0.8$ В. По форме ЦВА PEDOT после переокисления напоминает исходную. Однако по значениям токов она близка к фоновым токам стеклоуглерода, что свидетельствует о значительном падении токов на ЦВА PEDOT после её переокисления. Это может говорить как о снижении общего числа электроактивных фрагментов в пленке, так и об ее отсутствии на электроде.

На рис. 12,г представлены фоновые ЦВА для СУ-электрода и ЦВА пленки PEDOT при расширении положительного предела потенциала до $E_{up} = 1.5$ В (1-й цикл). Как видно наблюдается резкое возрастание анодного тока при окислении полимера при потенциалах выше 1.0 В, в то время как на фоновой кривой для СУ заметный подъем анодного тока происходит при потенциале около $E_{up} = 1.5$ В. Это говорит о том, что анодные токи в области потенциалов $1 \div 1.5$ В на СУ/PEDOT преимущественно связаны с процессами окисления самой полимерной пленки, а не с процессами окисления воды или выделения кислорода на электроде.

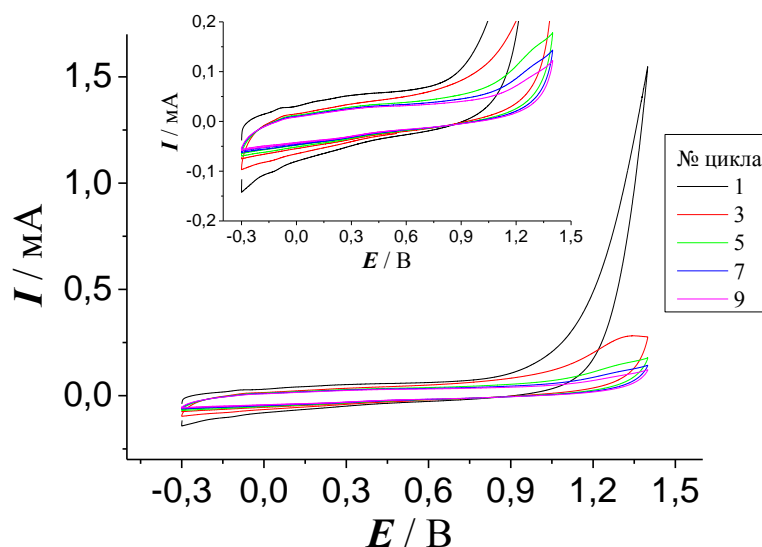


Рис. 13. ЦВА до $E_{up} = 1.4$ В в зависимости от номера цикла.

Как видно из рис. 13, на ЦВА PEDOT в диапазоне потенциалов $-0.3 \div 1.4$ В от номера цикла, на первом цикле анодные токи сильно возрастают при $E \approx 1.2$ В, на третьем и последующих циклах наблюдается их заметное падение во всем диапазоне циклирования (см. врезку рис. 13). При многократном циклировании потенциала происходит постепенное падение токов во всех исследуемых диапазонах потенциалов.

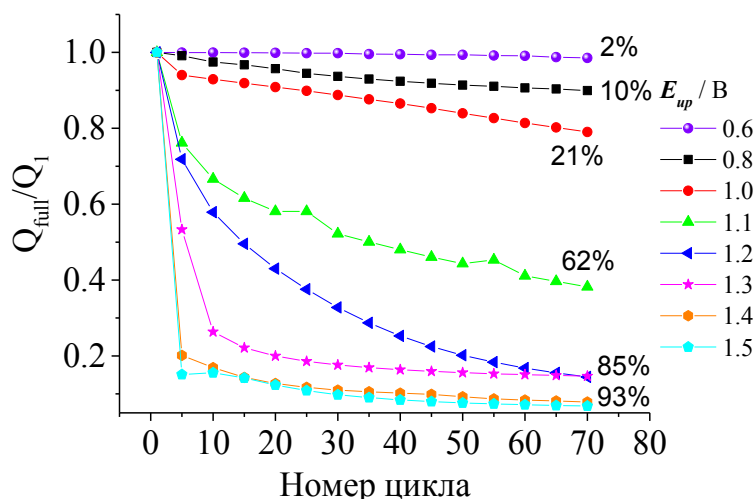


Рис. 14. Стабильность электрохимического отклика системы CV/PEDOT в ходе 70 циклов ЦВА в зависимости от диапазона потенциалов.

На рис. 14 представлено отношение суммарного заряда под ЦВА-кривой к заряду первого цикла от номера цикла при постоянном циклировании пленки в области потенциалов (для разных положительных пределов потенциала E_{up}). Оценка емкости полимерной пленки в зависимости от диапазона циклирования потенциала электрода показала, что после 70 циклов до 0.6 В емкость падает на 2%, до 0.8 В – на 10%, до 1.1 В – на 62%, до 1.2 и 1.3 В – на 85% и после 1.4 и 1.5 В – на 93%. Это косвенно указывает на то, что повышение верхнего предела E_{up} до таких потенциалов, как 1.2 ÷ 1.5 В не целесообразно для практического применения. В таблице 1 приведены значения емкостей.

Таблица 1. Величины заряда и емкости PEDOT на 1, 5, 10, 20, 50 и 70 циклах при $E_{up} = 0.8$ В и 1.4 В.

	№цикла	Q , мКл	C , мФ/см ²		№цикла	Q , мКл	C , мФ/см ²
	0.8 В	1	0.1379		17.9	1.4 В	1
5		0.1367	17.8	5	0.1101		9.2
10		0.1344	17.5	10	0.0924		7.8
20		0.1320	17.1	20	0.0696		5.8
50		0.1260	16.4	50	0.0504		4.2
70		0.1240	16.1	70	0.0429		3.6

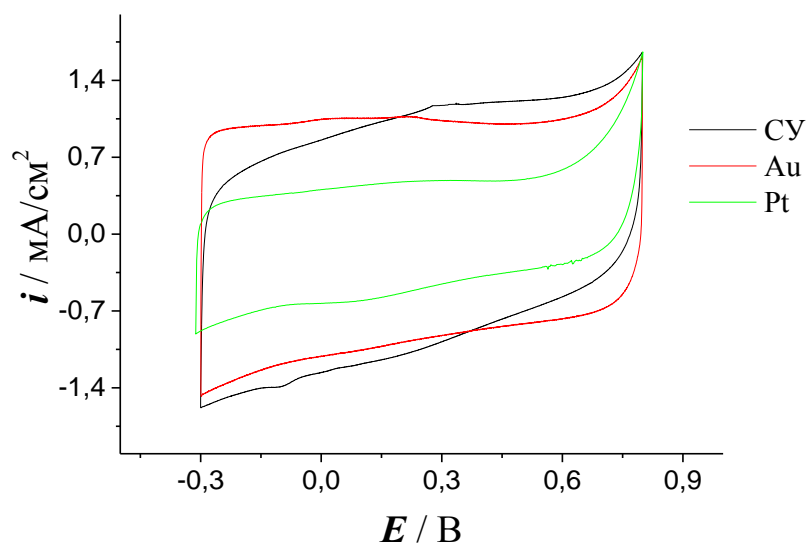


Рис. 15. Сопоставление ЦВА-кривых на различных подложках (для 3-го цикла).

На данном графике представлены ЦВА пленки PEDOT, полученные на разных подложках. Как видно, в области потенциалов $-0.3 \div 0.8$ В различия в кривых хоть и присутствуют, но они не столь существенны, как могло бы ожидаться. Форма у всех трех кривых прямоугольная, что свидетельствует о псевдоемкостном отклике пленки, рост токов при $E = 0.8$ В виден на всех трех кривых, но на Pt электроде он выражен более четко, чем на Cu или Au. По величине токов в системе есть разница между платиновой подложкой и двумя другими. Это может быть объяснено тем, что потенциал при синтезе на платине был наименьшим, и, так как истинная площадь поверхности электрода неизвестна, полученная пленка имеет меньшую толщину, чем та же пленка, синтезированная на Cu или золоте.

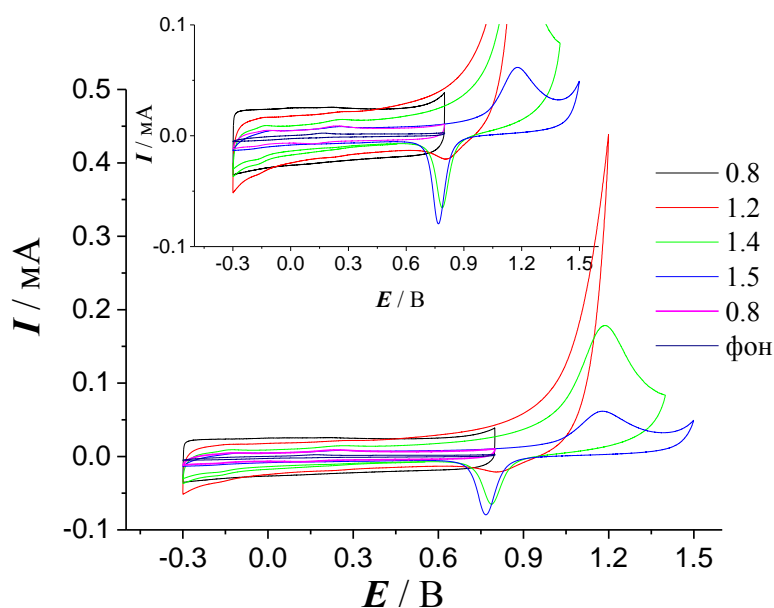


Рис. 16. ЦВА PEDOT на золотой подложке в зависимости от $E_{ур}$.

Из рис. 16 видно, что поведение PEDOT на Au при последовательном увеличении потенциала несколько отличается от того, что наблюдалось на СУ, пусть и с сохранением основных тенденций. При увеличении E_{up} до 1.2 В наблюдается заметный рост анодных токов, поведение пленки близко к тому, что наблюдалось на СУ. При достижении $E_{up} = 1.2$ В и его увеличении до 1.5 В на катодной ветви ЦВА при $E = 0.77$ В появляется слабовыраженный пик, который становится уже и выше по абсолютному значению при переходе к 1.4 и 1.5 В соответственно. Данный пик отвечает процессу восстановления оксида золота. Пик, соответствующий процессу образования оксида, наблюдается при $E = 1.19$ В, что согласуется с [24,25] и отчетливо виден на ЦВА при циклировании до $E_{up} = 1.4$ и 1.5 В.

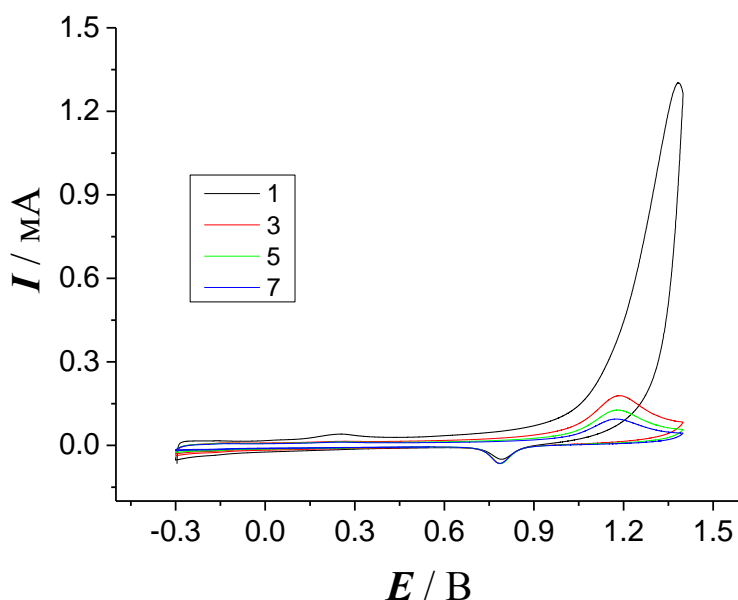


Рис. 17. ЦВА PEDOT на золотой подложке от номера цикла, зарегистрированные до постоянного $E_{up} = 1.4$ В.

Представленные зависимости демонстрируют то, что поведение полимерной пленки на золоте имеет небольшие отличия от пленки, синтезированной на СУ. Как и в случае СУ, резкое падение тока на третьем цикле свидетельствует о снижении общей электроактивности пленки. Также на третьем цикле возникает пик окисления золота, который далее проявляется на всех последующих ЦВА. Пик восстановления золота на первом цикле отсутствует, как в случае ЦВА до более низких потенциалов, и появляется на третьем цикле. Из этого можно сделать вывод, что процесс переокисления при циклировании до потенциала 1.4 В протекает не мгновенно, но достаточно быстро. Кроме того, помимо процесса переокисления PEDOT, в данной

области потенциалов протекают процессы окисления и восстановления подложки (золота).

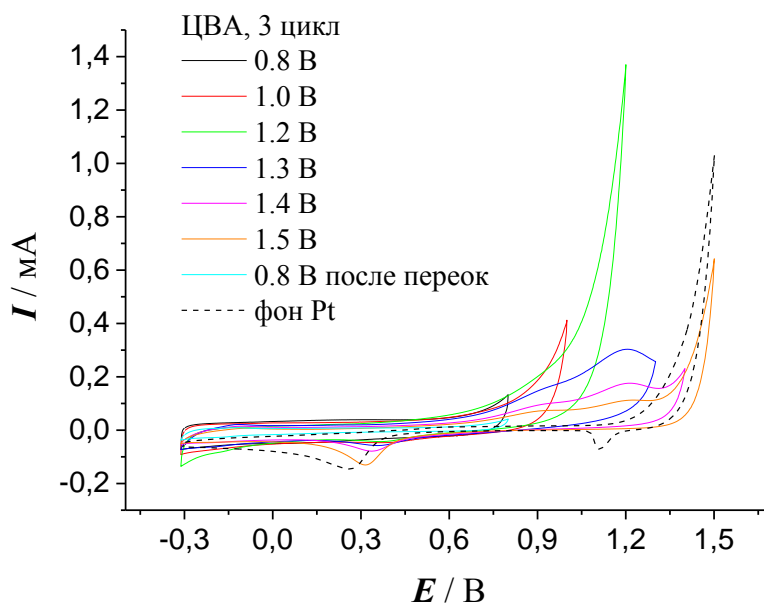


Рис. 18. ЦВА PEDOT на Pt электроде при циклировании до различных $E_{ср}$.

На рис. 18 представлены ЦВА полимерной пленки на платиновом электроде. Здесь легко заметить, что при изменении субстрата для пленки происходит незначительное ухудшение характеристик. Процессы переокисления для системы Pt/PEDOT начинаются при потенциале 1.3 В, а при дальнейшем росте $E_{ср}$ только прогрессируют. При $E = 1.3$ В заметен слабо выраженный пик, который наблюдался и на других подложках при потенциале 1.4 В. Этот пик, как и пик на катодной ветви при $E = 0.3$ В, может отвечать процессам разложения растворителя (воды) на кислород (анодный пик) и водород (катодный пик). Пик на ЦВА при $E = 1.5$ В связан с токами непосредственно платины (фоновый).

Таким образом, методом ЦВА была установлена область положительных потенциалов, в которой протекают процессы переокисления PEDOT: $E_{ср} = 1.2 \div 1.5$ В. Этот процесс характеризуется заметным падением токов на ЦВА до значений, близких к фоновым токам электродных подложек. Показано, что на разных подложках могут протекать различные побочные реакции, которые идут параллельно процессам электрохимической деградации. Эти процессы могут быть связаны либо с подложкой, либо с растворителем.

Чтобы установить кинетику процесса переокисления, нами был использован метод спектроскопии электрохимического импеданса.

4.2. Спектроскопия электрохимического импеданса

После регистрации ЦВА в каждом диапазоне потенциалов были сняты спектры электрохимического импеданса PEDOT при потенциале -0.1 В. При данном потенциале в используемом нами диапазоне частот полимер стабилен, с ним не происходит никаких побочных процессов, форма спектра зависит исключительно от состояния пленки [25,35].

На рис.19,а и 19,б представлены спектры электрохимического импеданса PEDOT при $E = -0.1$ В. Как видно в координатах Найквиста $-Z''(Z')$, после циклирования потенциала модифицированного электрода до указанных на рис. 19 E_{up} вплоть до 1.2 В, импедансные спектры PEDOT схожи. На спектрах доминирует вертикальная кривая, что свидетельствует о емкостном отклике пленки в целом. Наблюдаемый вид импедансного спектра предполагает, что электронный и ионный перенос на границах пленки с раствором и подложкой протекает в обратимых условиях, и лимитирующей стадией является перенос электрона.

После регистрации ЦВА до $E_{up} = 1.4$ В на импедансных спектрах PEDOT наблюдаются заметные изменения. В области высоких частот (до 9.102 Гц) появляется часть полуокружности, что свидетельствует о том, что в системе электрод/пленка/электролит повысилось сопротивление переносу заряда на одной из границ раздела пленка/раствор или электрод/пленка. Вопрос об отнесении наблюдаемой полуокружности к конкретной границе раздела для политиофеновых пленок на сегодняшний день вызывает дискуссии и разную интерпретацию. Авторы [36,37] на основании исследований влияния концентрации и природы электролита делают вывод о замедленности переноса заряда на границе пленка/раствор. В работах [24–26] показано влияние природы подложки на диаметр полуокружности, соответствующее сопротивление относят к границе пленка/электрод. Последнее отнесение кажется разумным, учитывая, что начальные процессы переокисления пленки должны происходить именно на этой границе раздела [26]. Диаметр полуокружности на импедансном спектре, зарегистрированном после снятия ЦВА PEDOT, возрастает для пленки, подвергавшейся потенциодинамической обработке при высоких значениях положительного потенциала (до 1.5 В).

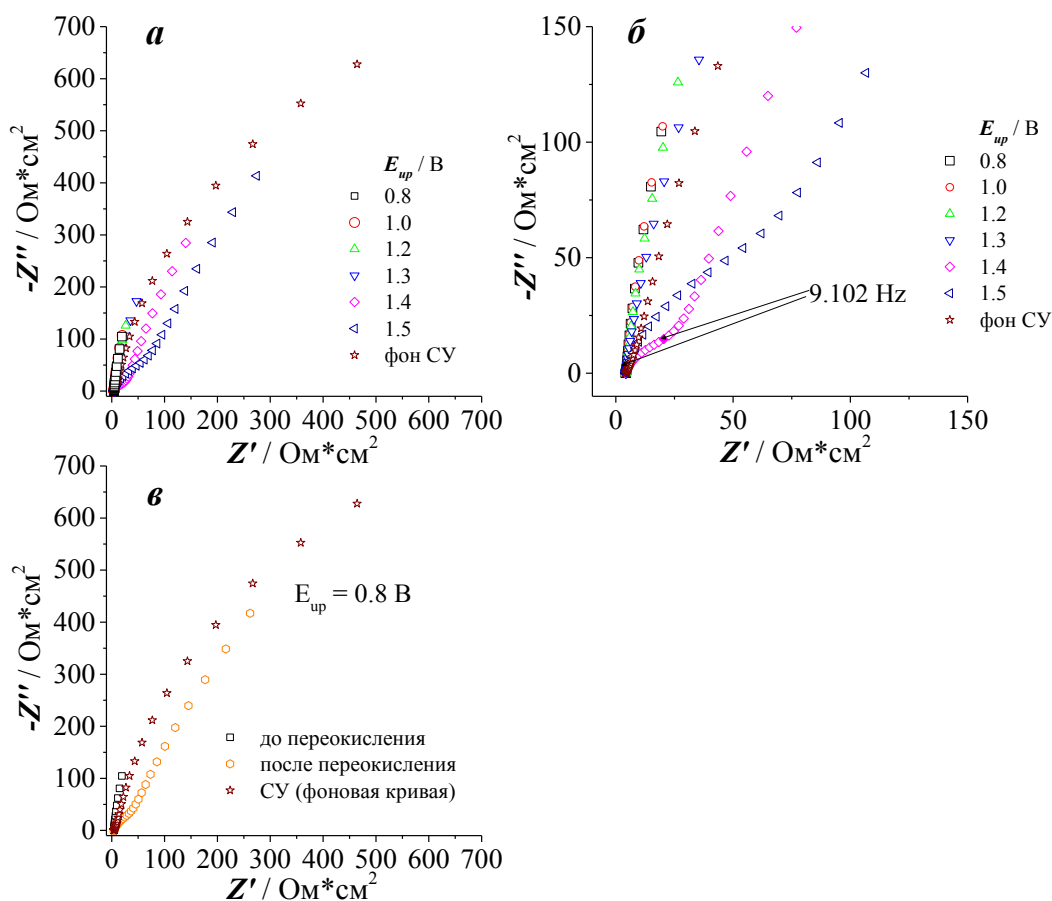


Рис 19 .а – спектры электрохимического импеданса пленки PEDOT на СУ подложке в 0.1 М H₂SO₄ при потенциале -0.1 В после регистрации трех циклов ЦВА до различных E_{up}, указанных в легенде; б – увеличенный высокочастотный участок спектров; в – импедансные спектры PEDOT после циклирования до 0.8 В (до и после переокисления) и импедансный спектр СУ без пленки PEDOT.

На рисунке 19,в представлены импедансные спектры PEDOT, зарегистрированные после циклирования пленки до 0.8 В (до и после переокисления). Под последним следует понимать, что после регистрации ЦВА PEDOT до различных E_{up}, снова были записаны ЦВА в диапазоне -0.3 ÷ 0.8 В и после этого зарегистрированы импедансные спектры пленки PEDOT после переокисления без длительного выдерживания. Можно заметить, что спектры не совпадают по форме и величинам сопротивления. Однако, можно увидеть, что спектры не совпадают и с кривыми для чистого СУ, что позволяет утверждать, что после переокисления пленка все еще присутствует на электроде. Все это свидетельствует об изменении электрохимических свойств PEDOT после переокисления, которое выражается в замедленном транспорте заряда в системе. Это согласуется также с ЦВА данными (см. рис.12,в).

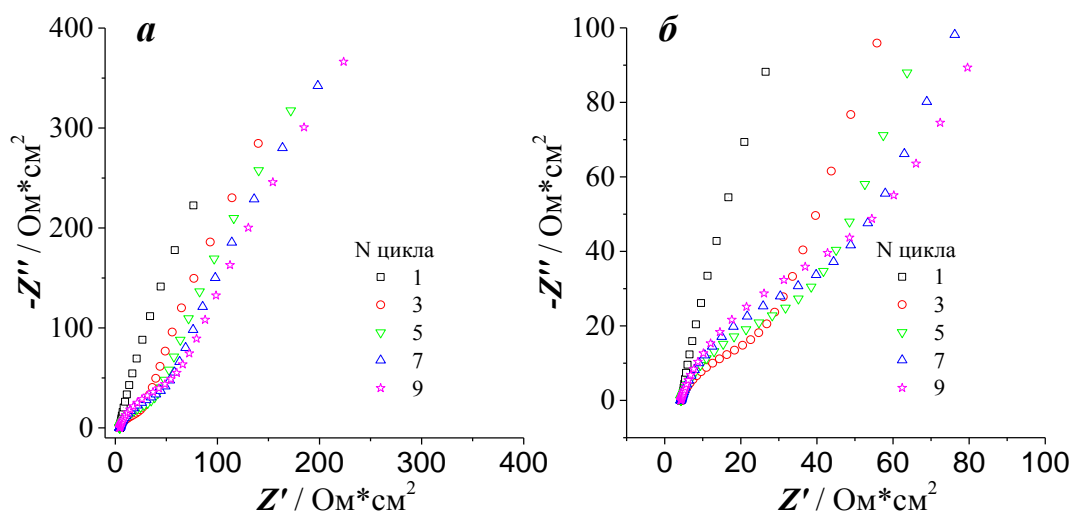


Рис. 20. *а* – спектры электрохимического импеданса пленки PEDOT на *СУ* подложке в $0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ при потенциале -0.1 В , зарегистрированные после циклирования потенциала электрода от -0.3 В до 1.4 В ($\nu = 50\text{ мВ/с}$) в зависимости от номера цикла; *б* – участок спектров в области высоких частот.

На рис.20 приведены зависимости $-Z''(Z')$, зарегистрированные после ЦВА до $E_{\text{ур}} = 1.4\text{ В}$. После первого цикла импедансный спектр по виду совпадает со спектрами, зарегистрированными при более низких потенциалах, а при регистрации последовательно нескольких циклов наблюдаются заметные изменения в форме спектров и величинах сопротивления (рис. 20,б). Это согласуется с ранее наблюдаемыми изменениями на спектрах пленки PEDOT, синтезированной из водных растворов в течение 7200 секунд на золотом электроде [25,26].

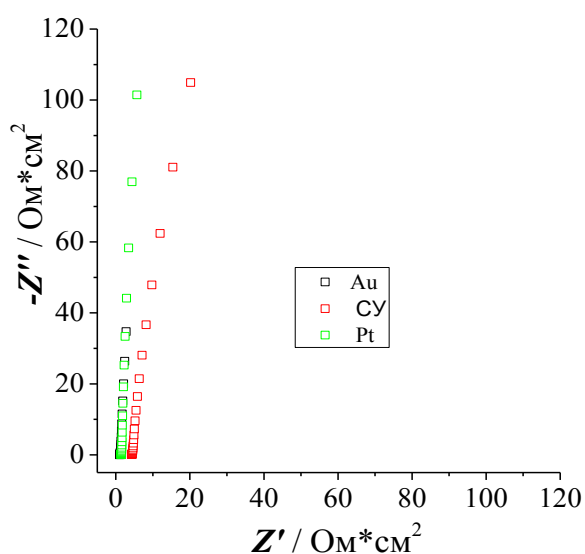


Рис. 21. Сопоставление импедансных спектров PEDOT, снятых после соответствующих 3-х циклов ЦВА до $E_{\text{ур}} = 0.8\text{ В}$ на разных подложках.

На рис. 21 представлены импедансные спектры пленок PEDOT, синтезированных на СУ, золотом и платиновом электродах. Видно, что все три зависимости обладают схожей формой, что также наблюдалось в измерениях методом ЦВА (рис. 15). На всех трех электродах можно выделить участок в области низких частот, который связан с емкостным откликом. Поскольку все использованные подложки являются проводниками, их собственное сопротивление определяется исключительно конструкцией системы и практически сведено к минимуму.

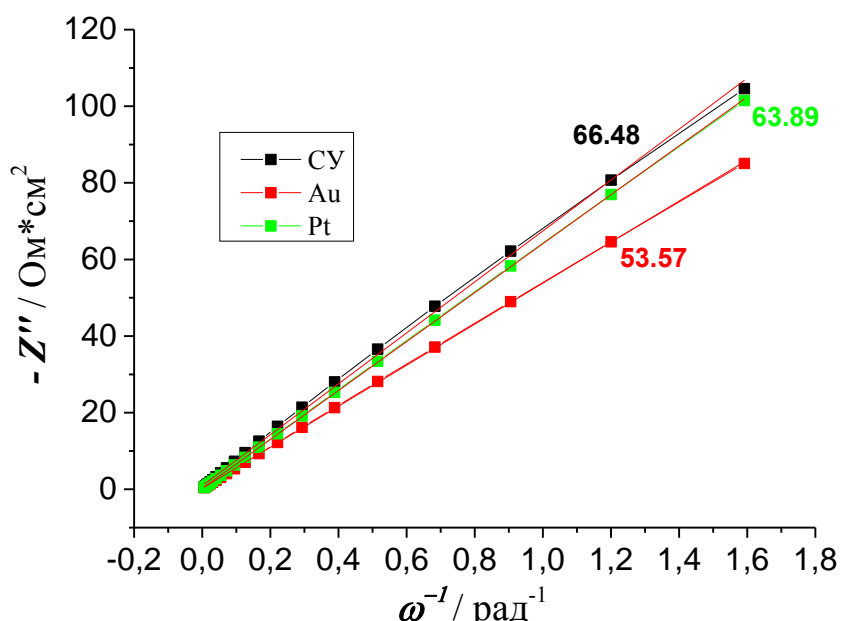


Рис. 22. Зависимость $-Z'' - \omega^{-1}$ для пленок PEDOT на разных подложках в 0.1 M H₂SO₄ при потенциале -0.1 В, E_{ур} = 0.8 В (до переокисления).

Для построения зависимостей $-Z'' - \omega^{-1}$, представленных на рис. 22, были выбраны 20 точек в области низких частот: от 28 Гц до 0.1 Гц. Из наклона графиков по формуле (4) была рассчитана низкочастотная ёмкость для различных подложек. Далее, с использованием метода Матиаса-Хааса (рис 23), по формуле (6) были оценены величины D_{eff} в пленке PEDOT на разных подложках.

Таблица 2. Параметры переноса заряда электродов, модифицированных пленкой PEDOT (0.1 M H₂SO₄, E_{ур} = 0.8 В).

Материал подложки	b	C _{lf} , мФ*см ²	σ _w , Ом*см ² /с ^{1/2}	D _{eff} , см ² /с
Стеклоуглерод	66.48	15.0	4.85	2.34*10 ⁻¹⁰
Золото	53.57	18.7	3.36	3.17*10 ⁻¹⁰
Платина	63.89	15.6	0.61	1.37*10 ⁻⁸

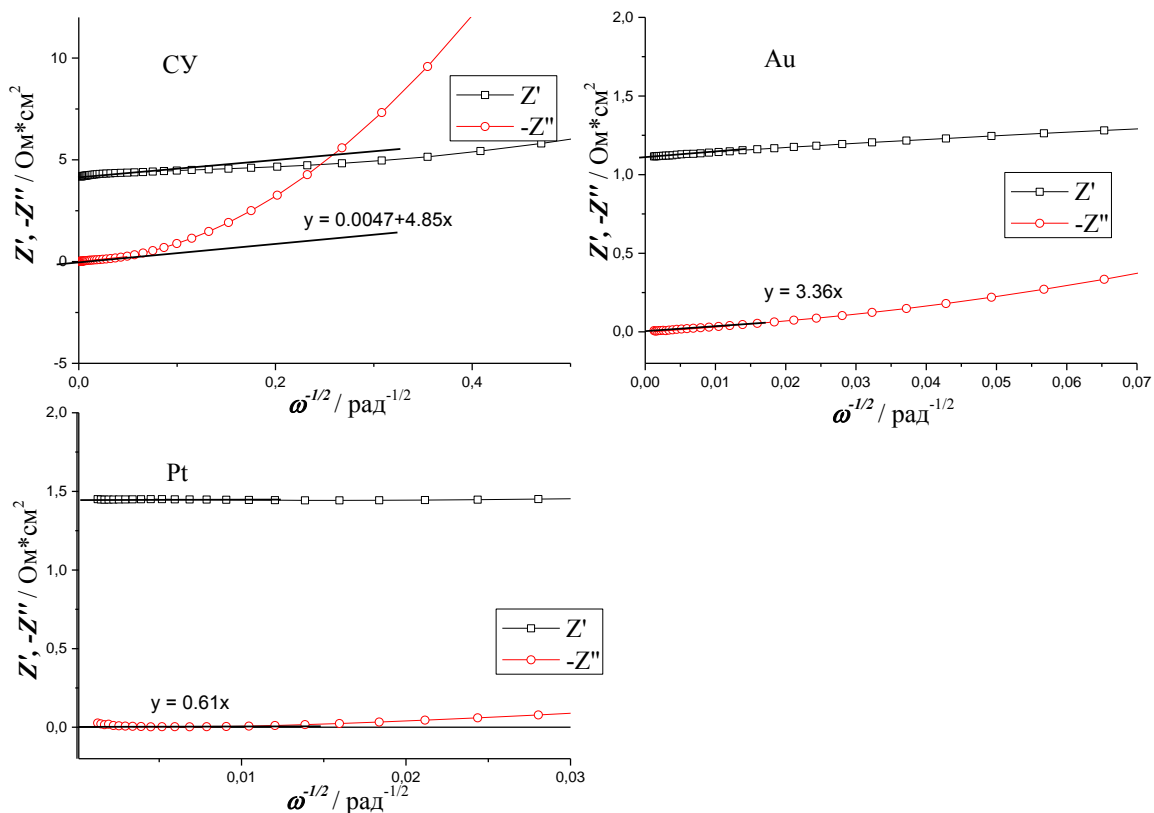


Рис. 23. Зависимости Z' , $-Z''$ от $\omega^{-1/2}$ для пленок PEDOT на разных подложках при $E = -0.1 \text{ В}$

На рисунке представлены начальные участки зависимостей Z' и $-Z''$ от обратного корня из частоты. При экстраполяции на ноль в соответствии с уравнением (5) была определена константа Варбурга σ_w (значение a в формуле принято равным 0) для трех различных подложек, после чего из полученных значений σ_w и C_{lf} был оценен коэффициент диффузии D_{eff} противоиона. Из полученных значений видно, что для систем Cu/PEDOT и Au/PEDOT значения D_{eff} близки и лежат в пределах одного порядка, в то время как для системы Pt/PEDOT значение D_{eff} выше. Это может быть связано с тем, что мы имеем более тонкую пленку (см. рис. 15), для которой диффузия противоиона в структуру протекает легче, чем для более двух других подложек.

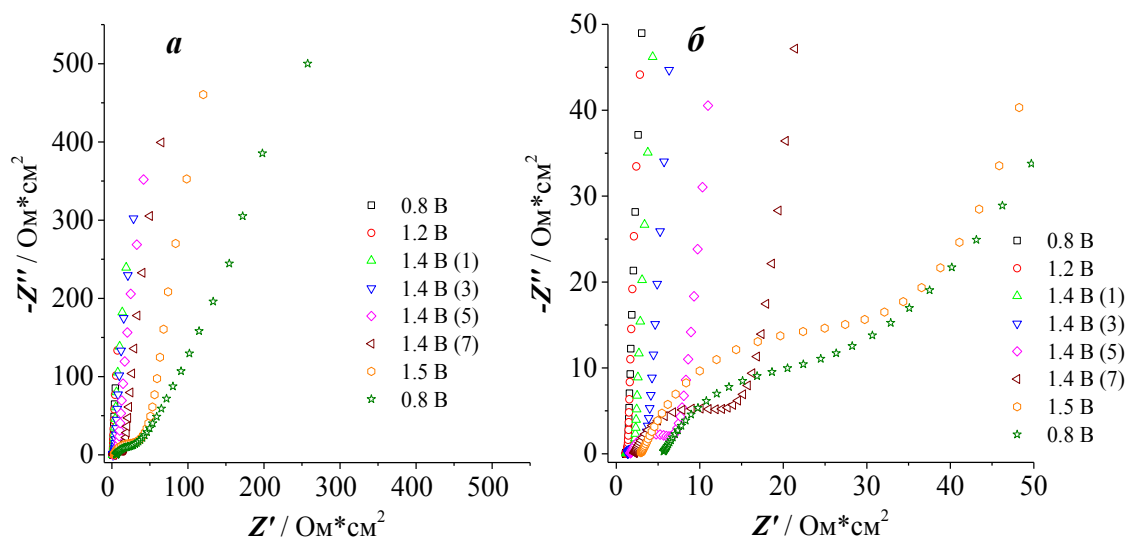


Рис. 24. **а** – импедансные спектры PEDOT на Au подложке в 0.1 М H_2SO_4 , зарегистрированные при $E = -0.1$ В после циклирования до различных значений E_{up} , **б** – увеличенный высокочастотный участок спектров.

На импедансных спектрах Au/PEDOT (рис. 24) возникает полуокружность после циклирования до $E_{up} = 1.4$ В, наблюдаемая при исследовании для СУ/PEDOT, однако на золоте она более четко выражена. Если продлить в высокочастотной и области средних частот импедансный спектр до пересечения с осью oX , то полученные значения R_{ct} составили для спектров после циклирования до $E_{up} = 1.4$ В – 6 Ом·см² (для 3 цикла), до $E_{up} = 1.5$ В – 44 Ом·см² ($R_s = 1$ Ом·см²).

На стеклоуглероде наблюдается аналогичная закономерность. Для пленки, для которой $E_{up} = 1.4$ В $R_{ct} = 36$ Ом·см², для $E_{up} = 1.5$ В – 75 Ом·см² ($R_s = 4$ Ом·см²).

Как и на СУ, видно, что импедансные спектры PEDOT, снятые после циклирования в диапазоне $-0.3 \div 0.8$ В до и после переокисления, различаются по форме.

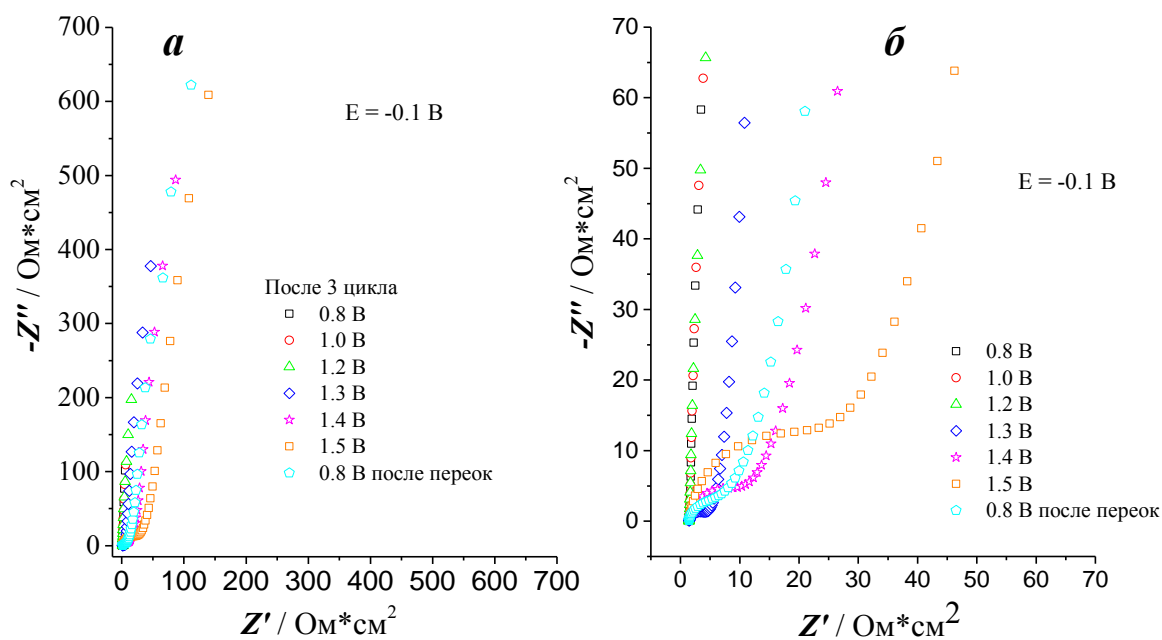


Рис. 25. **а** – импедансные спектры PEDOT на Pt подложке в 0.1 M H₂SO₄, зарегистрированные при E = -0.1 В после циклирования до различных значений E_{up}, **б** – высокочастотный участок.

На импедансных спектрах PEDOT на платиновом электроде можно отследить те же тенденции, которые были видны на СУ и золоте. Для пленки, не подвергнутой переокислению, спектр имеет ярко выраженный псевдоемкостной участок, арка в области высоких частот отсутствует. По мере роста E_{up} увеличивается низкочастотный участок спектра, при достижении потенциала E_{up} = 1.3 В появляется полуокружность, которая наблюдалась для PEDOT на других подложках. При дальнейшем росте анодной границы потенциала радиус полуокружности, что говорит о возрастающем сопротивлении переносу заряда в полимере. Данные, полученные методом СЭИ, согласуются с исследованиями методом ЦВА, когда снижение токов наблюдалось при E_{up} = 1.3 В и выше. После переокисления и циклирования в рабочем диапазоне потенциалов спектр не возвращается к исходному виду, что уже наблюдалось на СУ и Au.

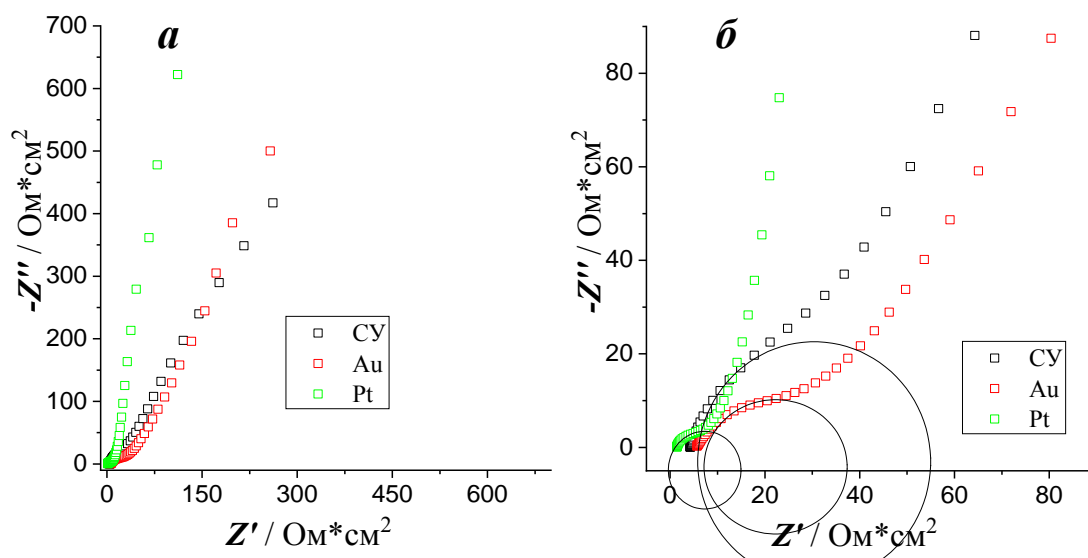


Рис. 26. *а* – импедансные спектры PEDOT на разных подложках, зарегистрированные при $E = -0.1$ В после циклирования до 0.8 В после переокисления; *б* – высокочастотный участок.

Из рис. 26 видно, что на всех подложках после переокисления и последующего циклирования в рабочей области потенциалов ($-0.3 \div 0.8$ В) на спектрах сохраняется часть полуокружности, что подтверждает необратимость переокисления PEDOT. Величина сопротивления R_{ct} (рис. 26,б) для процессов переноса заряда в системе СУ/PEDOT составила 51 Ом*см^2 , для системы Au/PEDOT – 32 Ом*см^2 и для Pt/PEDOT – 13.5 Ом*см^2 .

Как и для пленок, не подвергнутых переокислению, для переокисленного PEDOT были определены параметры переноса заряда по методу Матиаса-Хааса. Из рис. 27 была определена низкочастотная емкость C_{lf} (было взято 20 точек: от 28 Гц до 0.1 Гц), из наклонов зависимостей на рис. 28 определены параметры σ_w и D_{eff} . Данные представлены в таблице 3.

Таблица 3. Параметры переноса заряда на электродах, модифицированных пленкой PEDOT после переокисления ($0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $E_{up} = 0.8 \text{ В}$).

Материал подложки	b	C_{lf} , мФ*см ²	σ_w , Ом*см ² /с ^{1/2}	D_{eff} , см ² /с
Стеклоуглерод	302.0	3.3	30.18	$1.25 \cdot 10^{-10}$
Золото	314.5	3.2	224.28	$2.45 \cdot 10^{-12}$
Платина	363.4	2.8	63.72	$4.05 \cdot 10^{-11}$

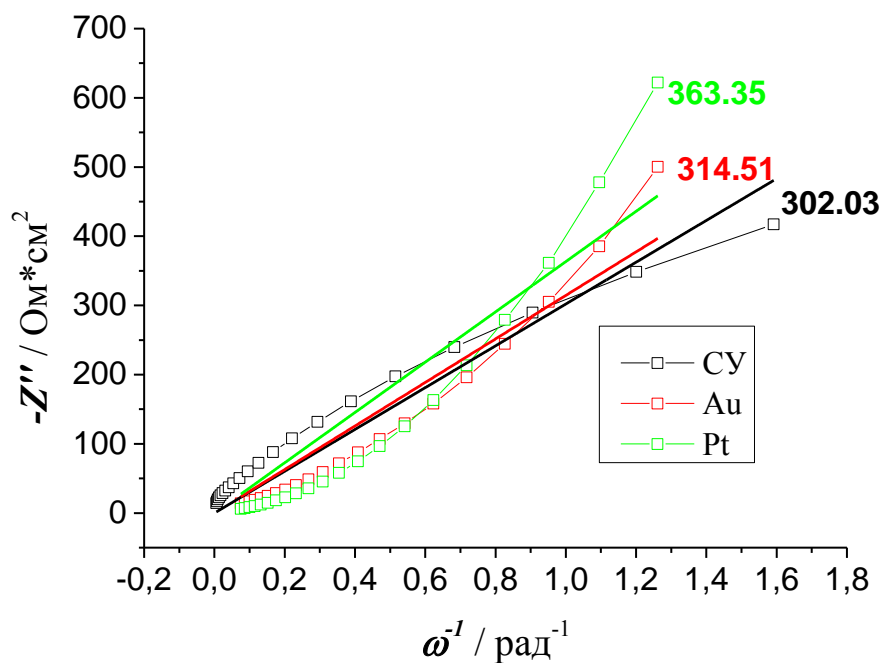


Рис. 27. Зависимость $-Z'' - \omega^{-1}$ для пленок PEDOT на разных подложках в 0.1 M H_2SO_4 при потенциале -0.1 В, $E_{ур} = 0.8$ В (после переокисления).

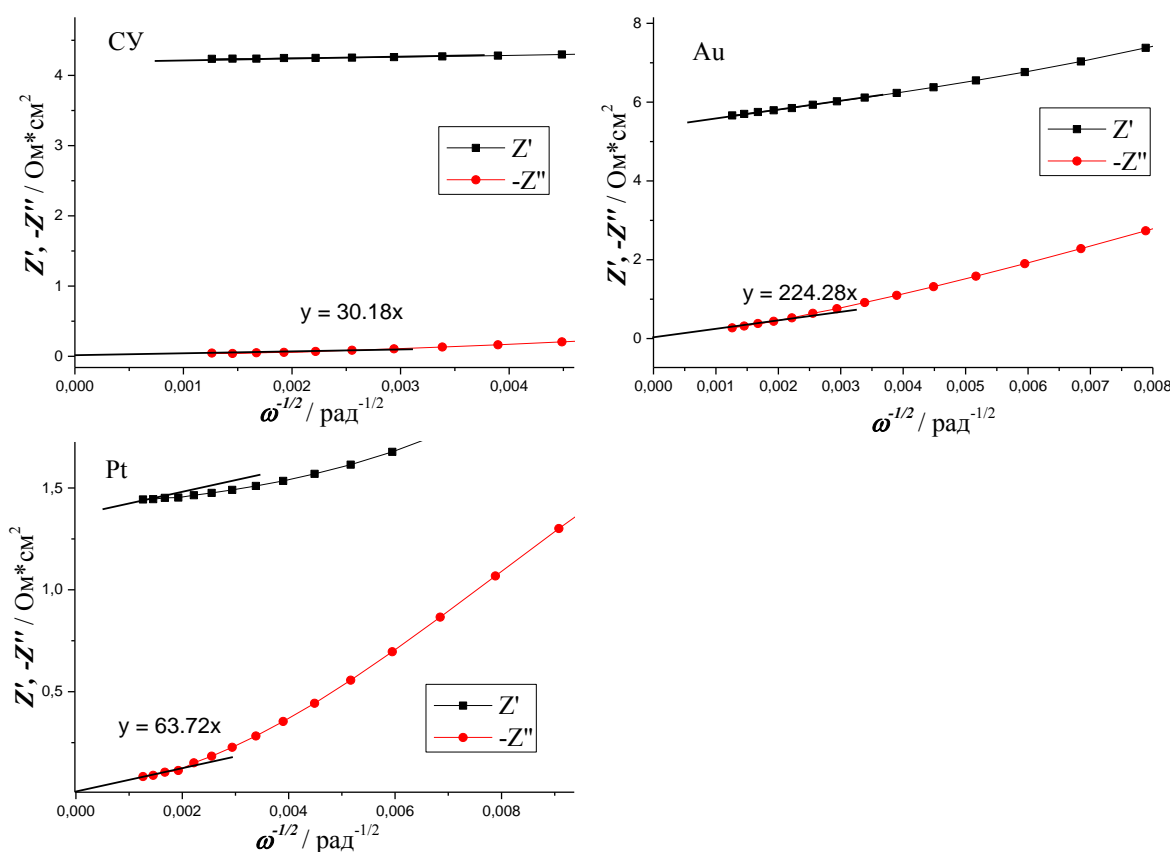


Рис. 28. Зависимости Z' , $-Z''$ от $\omega^{-1/2}$ для пленок PEDOT на разных подложках при $E = -0.1$ В

Из представленных в таблице 3 данных видно, что в результате переокисления коэффициенты диффузии на всех трех электродах уменьшились. Незначительное изменение D_{eff} на СУ связано с тем, что для чистой подложки значение D_{eff} имеет тот

же порядок ($2 \cdot 10^{-10}$ см²/с), что и для СУ, модифицированного PEDOT (данные в таблице 2).

В итоге, полученные спектры пленок PEDOT позволяют сделать вывод о том, что при переокислении возрастает сопротивление переносу заряда в полимерной пленке, что характеризуется снижением коэффициентов диффузии противоиона для всех трех подложек. Это согласуется с общим снижением ее электроактивности, что было показано методом ЦВА. Одной из возможных причин такого ухудшения свойств может быть изменение структуры полимерной пленки. Чтобы проверить это, были использованы методы исследования поверхности электрода.

4.3. Сканирующая электронная микроскопия

Морфология пленки на СУ и на золотой подложках исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии. На рис. 29 представлены СЭМ-изображения пленки PEDOT до и после измерения ЦВА до 0.8 В. Исходная структура пленки пористая, нет никаких препятствий для входа и выхода аниона-допанта. После регистрации ЦВА до $E_{up} = 0.8$ В изменений в структуре пленки не наблюдается. Это позволяет сделать вывод, что циклирование в области потенциалов до $E_{up} = 0.8$ В не влияет на структуру пленки. На электродах по-прежнему наблюдались темно-синие бархатистые пленки, хорошо видимые глазу.

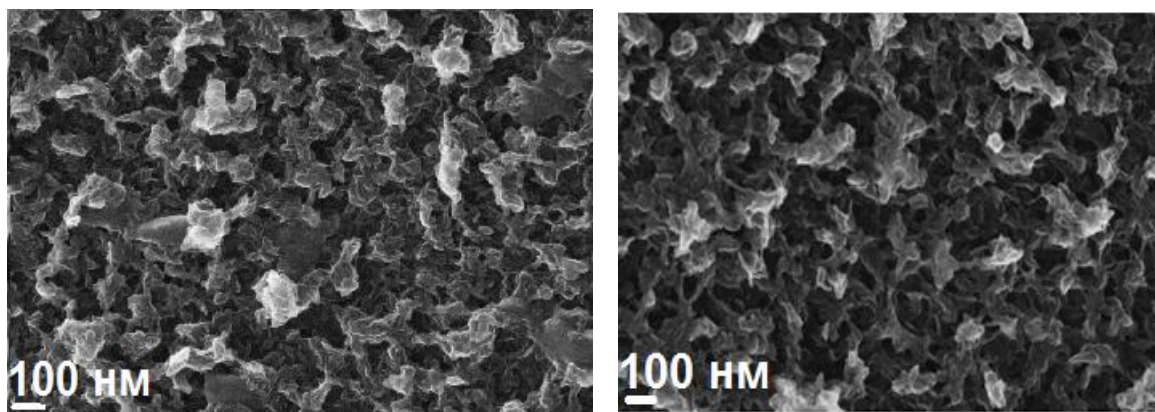


Рис. 29. СЭМ-изображения пленки PEDOT на СУ электроде до переокисления (слева – без регистрации ЦВА, справа – после циклирования до $E_{up} = 0.8$ В).

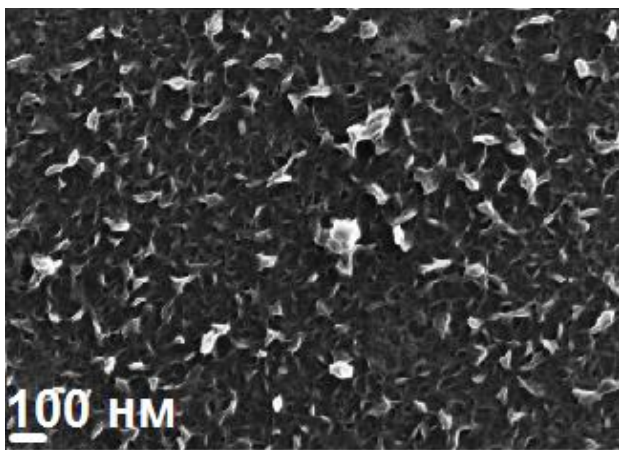


Рис. 30. СЭМ-изображение пленки PEDOT на СУ подложке после 3-х циклов до $E_{up} = 1.4$ В.

На СЭМ-изображении (рис. 30) появляются изменения в структуре полимера после циклирования потенциала до $E_{up} = 1.4$ В по сравнению с тем, что было показано на рис. 29. Наблюдается исчезновение пористой структуры пленки, ее место занимают агломераты средних размеров (порядка $80 \div 100$ нм). Однако при внимательном рассмотрении характерные для PEDOT поры еще можно наблюдать под верхним слоем новых образований. При циклировании в области высоких потенциалов происходит постепенное разрушение пленки. Визуально пленка на СУ-электроде наблюдается гораздо хуже, чем до регистрации ЦВА в области потенциалов переокисления (рис. 30, 31).

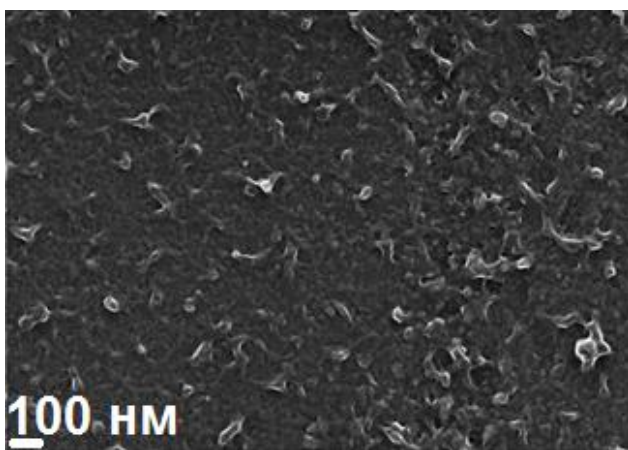


Рис. 31. СЭМ-изображение пленки PEDOT на СУ-подложке после регистрации 10 ЦВА до $E_{up} = 1.5$ В.

На СЭМ-изображении PEDOT (рис. 31) после регистрации 10 ЦВА до $E_{up} = 1.5$ В видна более плотная структура. Пор практически не видно. Это подтверждает процесс необратимого разрушения пленки под воздействием тока.

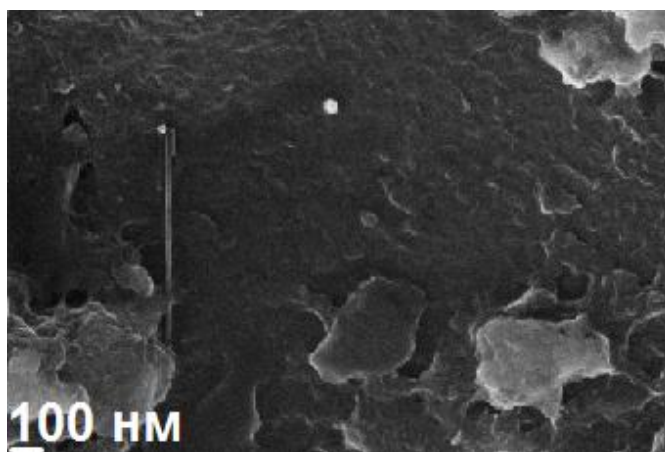


Рис. 32. СЭМ-изображение пленки PEDOT на СУ-электроде после регистрации 20 ЦВА до $E_{up} = 1.5$ В.

На рис. 32 были обнаружены некоторые участки пленки, где наблюдается еще более полная деструктуризация полимера под воздействием тока. Возможно, подобное разрушение при столь высоких значениях E_{up} можно связать с тем, что процесс деградации полимера идет быстрее, и наблюдается заметное отслоение полимерной пленки от электрода.

Исследования на золотом электроде были проведены для того, чтобы оценить, будет ли наблюдаться отслаивание пленки с электрода, на котором в области переокисления протекают побочные процессы, связанные с подложкой.

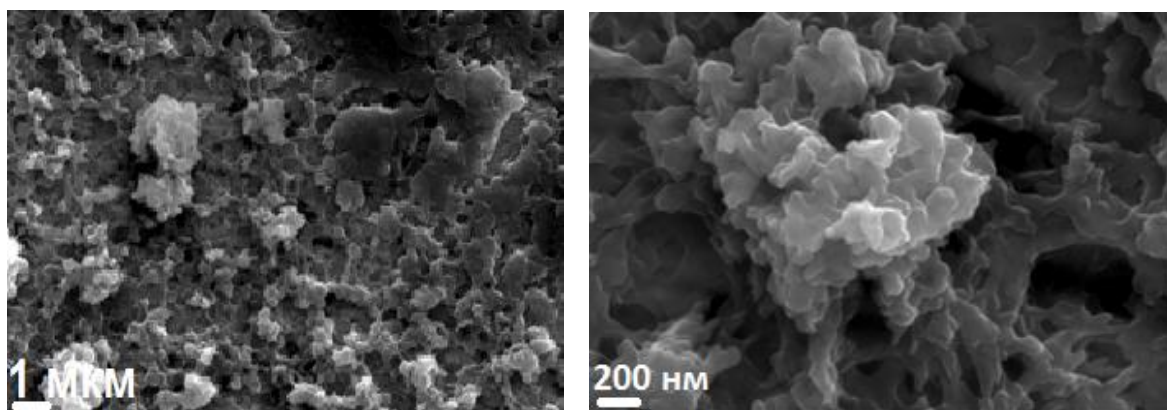


Рис. 33. СЭМ-изображения пленки PEDOT без регистрации ЦВА на золотой подложке.

На СЭМ-изображении PEDOT (рис. 33) видна пористая структура пленки, которая ранее наблюдалась на СУ. На золотом электроде после проведения синтеза также можно было увидеть темно-синюю пленку. Из работы [23] и исследований на СУ можно сделать заключение, что структура пленки после циклирования до $E_{up} = 0.8$ В не претерпевает значительных изменений.

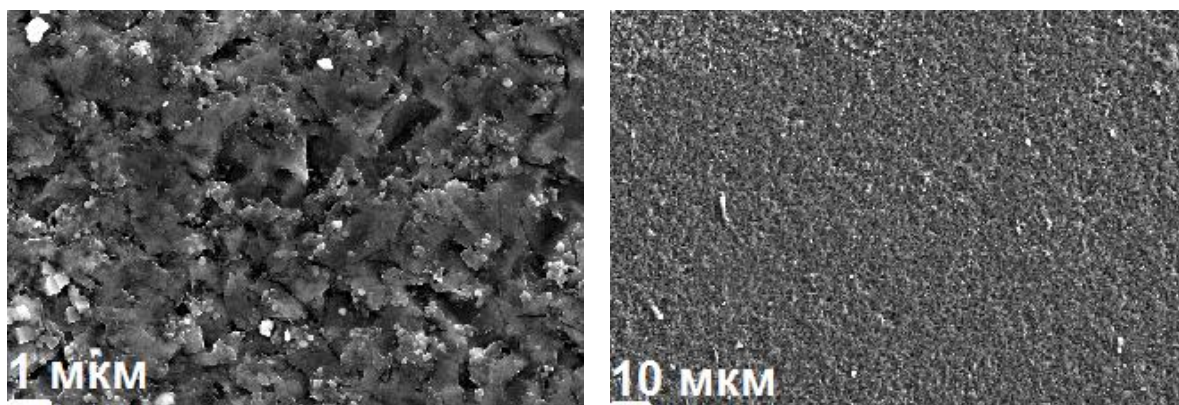


Рис. 34. СЭМ-изображения пленки PEDOT после регистрации ЦВА до $E_{up} = 1.4$ В (справа – 10 мкм, слева – 1 мкм) на золотом электроде.

На рис. 34 отчетливо видно, что с пленкой PEDOT произошли определенные изменения после циклирования до $E_{up} = 1.4$ В. Её структура стала кристаллической, более плотной. Поры, присутствовавшие в пленке ранее, частично исчезли. Наблюдаются небольшие кристаллы.

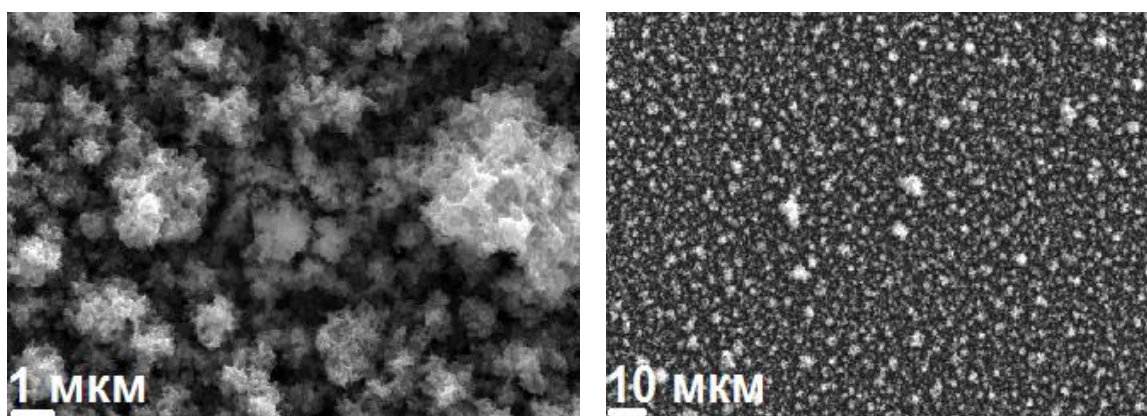


Рис. 35. СЭМ-изображения пленки PEDOT на золотом электроде после регистрации ЦВА до $E_{up} = 1.5$ В.

Как наблюдалось ранее в работе [23], в области высоких потенциалов происходят сильные изменения структуры пленки. Она становится более кристаллической, что мы видели на СУ, однако здесь это выражено еще более четко. Вновь наблюдается формирование агломератов (порядка $1 \div 3$ мкм). Также не наблюдается эффектов расслоения пленки или отслоения ее от электрода, то есть большая ее часть после переокисления ($E_{up} = 1.4$ В), как следует из СЭМ-изображений, остается на электроде.

4.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

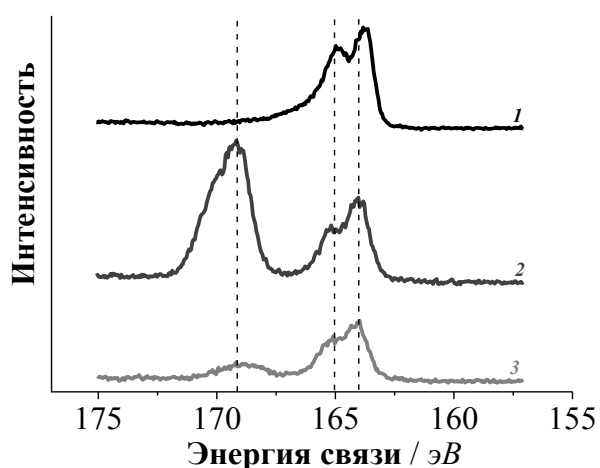


Рис. 36. РФЭС пленки PEDOT на CV-электроре: 1 – после синтеза, не подвергнутой потенциодинамической обработке; 2 и 3 – после циклирования в области высоких потенциалов: 2) 3 цикла ЦВА до 1.4 В; 3) 10 циклов ЦВА до 1.5 В.

Данным методом исследовалась электронная структура поверхностных групп поли-3,4-этилендиокситиофена. Из РФЭС на рис. 36 видно, что спин-дублет S 2p_{1/2} и S 2p_{3/2} от тиофеновой серы в допированной форме PEDOT проявляется при энергиях связи около 164.0 эВ и 165.2 эВ с соотношением интенсивностей спин-орбитального расщепления пиков близким к теоретическому 1:2, что согласуется с [38]. После циклирования пленки PEDOT в области высоких положительных потенциалов (1.4 и 1.5 В, кривые 2, 3) появляется дополнительный пик в области энергии около 169.0 эВ, который может свидетельствовать об окислении серы в тиофеновом кольце PEDOT[28,39]. В ходе процесса переокисления тиофеновой серы могут формироваться S=O и SO₂ группы. Следует отметить, что при переходе по верхнему пределу потенциала при циклировании от 1.4 В к 1.5 В, интенсивность сигналов в области энергии 169.0 эВ снижается, хотя можно было бы прогнозировать более глубокое окисление серы с ростом потенциала. Возможной причиной такого изменения сигнала может быть наблюдаемое из данных СЭМ-изображений поверхности пленки уменьшение пористости и удельной поверхности в расчете на ее геометрическую единицу. Соответственно, интенсивность сигнала, возможно, падает при уменьшении эмиссионного потока фотоэлектронов от участка поверхности в фокусе рентгеновского излучения. При этом соотношение интенсивностей пиков при энергии 169.0 эВ и 164.0 эВ практически сохраняется, что говорит в пользу предложенного объяснения.

Выводы

В результате исследования процессов переокисления пленки PEDOT на стеклоуглеродном, золотом и платиновом электродах в растворе 0.1 М серной кислоты была установлена область положительных потенциалов (1.2 ÷ 1.5 В), где в ходе циклирования потенциала электрода пленка заметно изменяет электрохимические свойства. Методами ЦВА и спектроскопии электрохимического импеданса показано изменение формы электрохимических откликов пленки PEDOT при циклировании потенциала электрода в области высоких положительных потенциалов (1.3 ÷ 1.5 В). Было продемонстрировано снижение емкости (рассчитанной из ЦВА) более чем на 80% после процесса переокисления.

Стабильность пленок при длительных (70 циклов) исследованиях была оценена методом ЦВА. Показано, что при повышении анодного потенциала с 0.8 В до 1.3 В стабильность пленки падает на 90%.

Методом СЭИ было показано, что в результате процесса переокисления возникают дополнительные затруднения процессов переноса электрона: на спектрах появляется участок полуокружности. Оценена величина R_{ct} для пленок PEDOT на трех различных подложках: 51 Ом*см² для СУ, 32 Ом*см² для Au и 13.5 Ом*см² для Pt. Показано снижение значений коэффициентов диффузии противоиона в пленке после переокисления. Исследования на различных подложках показали, что на разных свойства пленок в некоторой степени зависят от подложки, однако снижение электроактивности наблюдалось на всех трех электродах. Диапазон потенциалов, в которых наблюдается процесс переокисления, близок для трех различных подложек.

Изучено влияние величины положительного потенциала при потенциодинамической обработке пленки на ее морфологию. Показано, что степень пористости структуры пленки полимера заметно уменьшается. Методом фотоэлектронной спектроскопии изучено состояние атомов серы на поверхности пленки PEDOT до и после регистрации ЦВА при высоких положительных потенциалах. Установлено, что после циклирования пленки PEDOT в области высоких положительных потенциалов (1.4 и 1.5 В) на рентгеновских фотоэлектронных спектрах в области спин-дублета серы (S 2p_{1/2} и S 2p_{3/2}) появляется дополнительный пик с энергией около 169.0 эВ, который можно отнести к появлению O=S=O групп при окислении тиофеновой серы.

Благодарности.

Исследования методом сканирующей электронной микроскопией были проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии».

Исследования методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии были выполнены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Физические методы исследования поверхности».

Выражаю благодарность сотрудникам кафедры электрохимии, в особенности Кондратьеву Вениамину Владимировичу, Толстопятовой Елене Геннадьевне за профессиональные советы и помощь на протяжении всей работы.

Работа выполнена при финансировании грантом РФФИ №16-03-00457.

Список цитированной литературы

- [1] В.В. Малев, В.В. Кондратьев, А.М. Тимонов, Полимер-модифицированные электроды, СПб: Нестор-История, 2012.
- [2] A. Elschner, S. Kirchmeyer, K. Reuter, PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer, Taylor and Francis Group, LLC, 2011.
- [3] F. Garnier, Les polymeres conducteurs, Recherche. 193 (1987) 1306–1312.
- [4] R. McNeill, R. Siudak, J.H. Wardlaw, D.E. Weiss, Electronic conduction in polymers. I. The chemical structure of polypyrrole, Aust. J. Chem. 16 (1963) 1056–1075. doi:10.1071/CH9631056.
- [5] B.A. Bolto, D.E. Weiss, Electronic conduction in polymers. II. The electrochemical reduction of polypyrrole at controlled potential, Aust. J. Chem. 16 (1963) 1076–1089. doi:10.1071/CH9631076.
- [6] B.A. Bolto, R. McNeill, D.E. Weiss, Electronic conduction in polymers. III. Electronic properties of polypyrrole, Aust. J. Chem. 16 (1963) 1090–1103. doi:10.1071/CH9631090.
- [7] A. Dall'Olio, G. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi, Resonance paramagnetique electronique et conductivite d'un noir d'oxypyrrol electrolytique, CR Acad. Sci. Paris. 267 (1968) 433–435.
- [8] G. Tourillon, F. Garnier, New electrochemically generated organic conducting polymers, J. Electroanal. Chem. 135 (1982) 173–178. doi:10.1016/0022-0728(82)90015-8.
- [9] V. V Malev, A Phenomenological Description of Charge Transfer within Polaron-Containing Films with Unramified Polymer Chains, Russ. J. Electrochem. 53 (2017) 1145–1159. doi:10.1134/S102319351710007X.
- [10] L. Zhan, Z. Song, J. Zhang, J. Tang, H. Zhan, Y. Zhou, C. Zhan, PEDOT: Cathode active material with high specific capacity in novel electrolyte system, Electrochim. Acta. (2008). doi:10.1016/j.electacta.2008.06.053.
- [11] M. Fabretto, K. Zuber, C. Jariego-Moncunill, P. Murphy, Measurement protocols for reporting PEDOT thin film conductivity and optical transmission: A critical survey, Macromol. Chem. Phys. 212 (2011) 2173–2180. doi:10.1002/macp.201100303.
- [12] V. V Kondratiev, V. V Malev, S.N. Eliseeva, Composite electrode materials based on conducting polymers loaded with metal nanostructures, Russ. Chem. Rev. 85 (2016)

- 14–37. doi:10.1070/RCR4509.
- [13] V. V. Kondratiev, S.N. Eliseeva, T.A. Babkova, Structure and Electrochemical Properties of Composite Films Based on Poly-3,4-Ethylenedioxythiophene with Metallic Palladium Inclusions, *Russ. J. Electrochem.* 48 (2012) 205–211.
- [14] V. V. Kondratiev, N.A. Pogulaichenko, S. Hui, E.G. Tolstopjatova, V. V. Malev, Electroless deposition of gold into poly-3,4-ethylenedioxythiophene films and their characterization performed in chloride-containing solutions, *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 1291–1299. doi:10.1007/s10008-011-1518-1.
- [15] E.G. Tolstopjatova, S.N. Eliseeva, A.O. Nizhegorodova, V. V. Kondratiev, Electrochemical Properties of Composite Electrodes, Prepared by Spontaneous Deposition of Manganese Oxide into Poly-3,4-ethylendioxythiophene, *Electrochim. Acta.* 173 (2015) 40–49. doi:10.1016/j.electacta.2015.05.033.
- [16] S.N. Eliseeva, O. V. Levin, E.G. Tolstopjatova, E. V. Alekseeva, R. V. Apraksin, V. V. Kondratiev, New functional conducting poly-3,4-ethylenedioxythiophene:polystyrene sulfonate/carboxymethylcellulose binder for improvement of capacity of LiFePO₄-based cathode materials, *Mater. Lett.* 161 (2015) 117–119. doi:10.1016/j.matlet.2015.08.078.
- [17] К.А. Воробьева, С.Н. Елисеева, Р.В. Апраксин, В.В. Кондратьев, Циклическая вольтамперометрия электродов на основе LiMn₂O₄ с добавками проводящего полимера в водных и неводных электролитах, *Электрохимическая Энергетика.* 16 (2016) 34–41. doi:10.18500/1608-4039-2016-1-34-41.
- [18] S.N. Eliseeva, O. V Levin, E.G. Tolstopyatova, E. V Alekseeva, V. V Kondratiev, Effect of Addition of a Conducting Polymer on the Properties of the LiFePO₄ -based Cathode Material for Lithium-Ion Batteries, *Russ. J. Appl. Chem.* 88 (2015) 1146–1149. doi:10.1134/S1070427215070071.
- [19] H. Tang, L. Zhu, Y. Harima, K. Yamashita, Chronocoulometric determination of doping levels of polythiophenes: Influences of overoxidation and capacitive processes, *Synth. Met.* 110 (2000) 105–113. doi:10.1016/S0379-6779(99)00269-6.
- [20] D.-S. Park, Y.-B. Shim, S.-M. Park, Degradation of Electrochemically Prepared Polypyrrole in Aqueous Sulfuric Acid, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 609–614. doi:10.1149/1.2056130.
- [21] P. Novak, B. Rasch, W. Vielstich, Overoxidation of Polypyrrole in Propylene

- Carbonate An In Situ FTIR Study, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 3300–3304. doi:10.1149/1.2085406.
- [22] K. Cysewska, S. Virtanen, P. Jasiński, Study of the electrochemical stability of polypyrrole coating on iron in sodium salicylate aqueous solution, *Synth. Met.* 221 (2016) 1–7. doi:10.1016/j.synthmet.2016.09.022.
- [23] M. Ujvári, J. Gubicza, V. Kondratiev, K.J. Szekeres, G.G. Láng, Morphological changes in electrochemically deposited poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films during overoxidation, *J. Solid State Electrochem.* (2015). doi:10.1007/s10008-015-2746-6.
- [24] M. Ujvári, M. Takács, S. Vesztergom, F. Bazsó, F. Ujhelyi, G.G. Láng, Monitoring of the electrochemical degradation of PEDOT films on gold using the bending beam method, *J. Solid State Electrochem.* (2011). doi:10.1007/s10008-011-1472-y.
- [25] G.G. Láng, M. Ujvári, F. Bazsó, S. Vesztergom, F. Ujhelyi, In situ monitoring of the electrochemical degradation of polymer films on metals using the bending beam method and impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta.* 73 (2012) 59–69. doi:10.1016/j.electacta.2012.01.068.
- [26] G.G. Láng, M. Ujvári, S. Vesztergom, V. Kondratiev, J. Gubicza, K.J. Szekeres, The electrochemical degradation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films electrodeposited from aqueous solutions, *Zeitschrift Fur Phys. Chemie.* 230 (2016) 1281–1302. doi:10.1515/zpch-2016-0752.
- [27] U. Barsch, F. Beck, Anodic overoxidation of polythiophenes in wet acetonitrile electrolytes, *Electrochim. Acta.* 41 (1996) 1761–1771. doi:10.1016/0013-4686(95)00493-9.
- [28] P. Tehrani, A. Kancierzewska, X. Crispin, N.D. Robinson, M. Fahlman, M. Berggren, The effect of pH on the electrochemical over-oxidation in PEDOT:PSS films, *Solid State Ionics.* 177 (2007) 3521–3527. doi:10.1016/j.ssi.2006.10.008.
- [29] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2005. doi:10.1002/0471716243.
- [30] E. V. Alekseeva, I.A. Chepurnaya, V. V. Malev, A.M. Timonov, O. V. Levin, Polymeric nickel complexes with salen-type ligands for modification of supercapacitor electrodes: impedance studies of charge transfer and storage properties, *Electrochim. Acta.* 225 (2017) 378–391.

doi:10.1016/j.electacta.2016.12.135.

- [31] M.F. Mathias, O. Haas, An alternating current impedance model including migration and redox-site interactions at polymer-modified electrodes, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 3174–3182. doi:10.1021/j100186a073.
- [32] D.E. Newbury, D.C. Joy, P. Echlin, C.E. Fiori, J.I. Goldstein, *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer Science + Business Media, LLC, 1986.
- [33] А.И. Власов, К.А. Елсуков, И.А. Косолапов, *Электронная микроскопия*, М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011.
- [34] И.С. Осьмушко, В.И. Вовна, В.В. Короченцев, *Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия твёрдых тел : теория и практика Учебное пособие*, (2010).
- [35] J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska, Electrochemical impedance spectroscopy of oxidized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) film electrodes in aqueous solutions, *J. Electroanal. Chem.* 489 (2000) 17–27. www.elsevier.nl/locate/jelechem.
- [36] M. Fall, A.A. Diagne, M.M. Dieng, F. Deflorian, S. Rossi, P.L. Bonora, C. Della Volpe, J.J. Aaron, Electrochemical impedance spectroscopy of poly(3-methoxythiophene) thin films in aqueous LiClO₄ solutions, *Synth. Met.* 155 (2005) 569–575. doi:10.1016/j.synthmet.2005.09.043.
- [37] S.A.M. Refaey, Electrochemical impedance studies on the electrochemical properties of poly(3-methylthiophene) in aqueous solutions, *Synth. Met.* 140 (2004) 87–94. doi:10.1016/S0379-6779(03)00357-6.
- [38] G. Greczynski, T. Kugler, M. Keil, W. Osikowicz, M. Fahlman, W.R. Salaneck, Photoelectron spectroscopy of thin films of PEDOT-PSS conjugated polymer blend: A mini-review and some new results, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 121 (2001) 1–17. doi:10.1016/S0368-2048(01)00323-1.
- [39] Z.A. King, C.M. Shaw, S.A. Spanninga, D.C. Martin, Structural, chemical and electrochemical characterization of poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) (PEDOT) prepared with various counter-ions and heat treatments, *Polymer (Guildf)*. (2011). doi:10.1016/j.polymer.2011.01.042.