

Санкт-Петербургский государственный университет

***ФАЛАЛЕЕВ Егор Андреевич***

**Выпускная квалификационная работа**

***Электрохимическое исследование и моделирование процессов переноса заряда в электроактивных полимерах и композитах на их основе***

Уровень образования: бакалавриат

Направление 04.03.02 химия, физика и механика материалов

Основная образовательная программа СВ.5016.2018 «Химия, физика и механика материалов»

Научный руководитель:  
Старший научный сотрудник  
кафедры электрохимии ИХ СПбГУ,  
кандидат химических наук,  
Алексеева Елена Валерьевна

Рецензент: Доцент кафедры  
физической химии ИХ СПбГУ,  
кандидат химических наук,  
Сизов Владимир Викторович

Санкт-Петербург  
2022

## Содержание

Перечень условных обозначений.....	4
Введение.....	5
1. Литературный обзор.....	6
1.1. Общая схема работы литий-ионного аккумулятора.....	6
1.2. Основные материалы, используемые в литий-ионных аккумуляторах.....	6
1.3. Требования к связующим литий-ионных аккумуляторов.....	7
1.4. Основные непроводящие связующие, используемые в литий-ионных аккумуляторах.....	8
1.5. Использование связующих на основе электропроводящих полимеров.....	9
1.6. Методы исследования.....	11
1.6.1. Циклическая вольтамперометрия (ЦВА).....	11
1.6.2. Спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ).....	12
1.6.3. Потенциостатическое прерывистое титрование (ППТ).....	14
2. Экспериментальная часть.....	19
2.1. Параметры синтеза полимерных плёнок.....	19
2.2. Параметры циклической вольтамперометрии полимерных плёнок.....	20
2.3. Параметры потенциостатического прерывистого титрования полимерных плёнок.....	21
2.4. Параметры спектроскопии электрохимического импеданса полимерных плёнок.....	22
3. Обсуждение результатов.....	23
3.1. Исследование переноса заряда в плёнке полианилина (ПАНИ).....	23
3.2. Исследование переноса заряда в плёнке полиметилтиофена (ПМТ).....	29
3.3. Исследование переноса заряда в плёнке полиоктилтиофена (ПОТ).....	33
3.4. Исследование переноса заряда в плёнке полидодецилтиофена (ПДДТ).....	38

3.5. Исследование переноса заряда в плёнке поли-3,4-этилендиокситиофена (ПЕДОТ:ПСС).....	43
Выводы.....	51
Список литературы.....	52

**Перечень условных обозначений**

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

ППТ – потенциостатическое прерывистое титрование

СЭИ – спектроскопия электрохимического импеданса

ПАНИ – поли(анилин)

ПМТ – поли(метилтиофен)

ПОТ – поли(октилтиофен)

ПДДТ – поли(додecilтиофен)

ПЕДОТ:ПСС – поли(3,4-этилендиокситиофен) с поли(стиролсульфонатом)

$\text{Et}_4\text{NBF}_4$  – тетрафторборат тетраэтиламония

## Введение

Электроактивные полимеры сегодня являются перспективными материалами для использования в литий-ионных аккумуляторах, которые используются повсеместно в качестве источников энергии в бытовой электротехнике, электромобилях и других системах. Одним из важных составляющих литий-ионных аккумуляторов, играющим существенную роль в определении их электрохимических характеристик, является связующий компонент. Введение электроно- и ионопроводящих полимеров в состав связующего приводит к улучшению электрохимических и механических свойств литий-ионных аккумуляторов. Однако не существует детальных исследований причин такого влияния электроактивных полимеров. Поэтому в настоящее время создание электродных композитов на основе различных комбинаций активного материала и связующего компонента осуществляется методом проб и ошибок, а не рациональным поиском по заданным параметрам. Таким образом, эффективный подбор связующего возможен только на основе понимания механизма взаимодействия связующего компонента с активным материалом, а также механизма переноса заряда внутри связующего компонента.

Целью данной работы является определение параметров переноса заряда в пяти электроактивных полимерах, наиболее перспективных для использования в составах связующих в литий-ионных аккумуляторах и выбор наиболее предпочтительного полимера на основе проведённого анализа. Для достижения поставленной цели будут выполнены следующие задачи: синтез полимерных плёнок на поверхности стеклоуглеродного электрода; определение лимитирующей стадии переноса заряда методом циклической вольтамперометрии; определение числа переносимых зарядов звеном полимера с помощью метода спектроскопии электрохимического импеданса; расчёт бинарных коэффициентов диффузии по модели Монтелла с помощью потенциостатического прерывистого титрования.

## 1. Литературный обзор

### 1.1. Общая схема работы литий-ионного аккумулятора

В состав литий-ионного аккумулятора входят 4 основных компонента: катод, анод, электролит, а также сепаратор. Во время заряда электроны катода через внешнюю цепь перемещаются на анод, а ионы лития – через электролит. Достигнув анода, ионы лития и электроны рекомбинируют, образуя атомы лития, которые интеркалируют в структуру анодного материала. Таким образом, устройство получает энергию, необходимую для функционирования. Во время разряда проходит обратная реакция. Таким образом, электрическая энергия может храниться и передаваться за счёт протекания этих химических реакций. Роль связующего компонента в литий-ионных аккумуляторах заключается в поддержании контакта между частицами активного вещества, а также между электродным материалом и токосъёмником, поскольку часто структура электродных материалов не позволяет их частицам эффективно контактировать, что снижает производительность аккумулятора. [1]

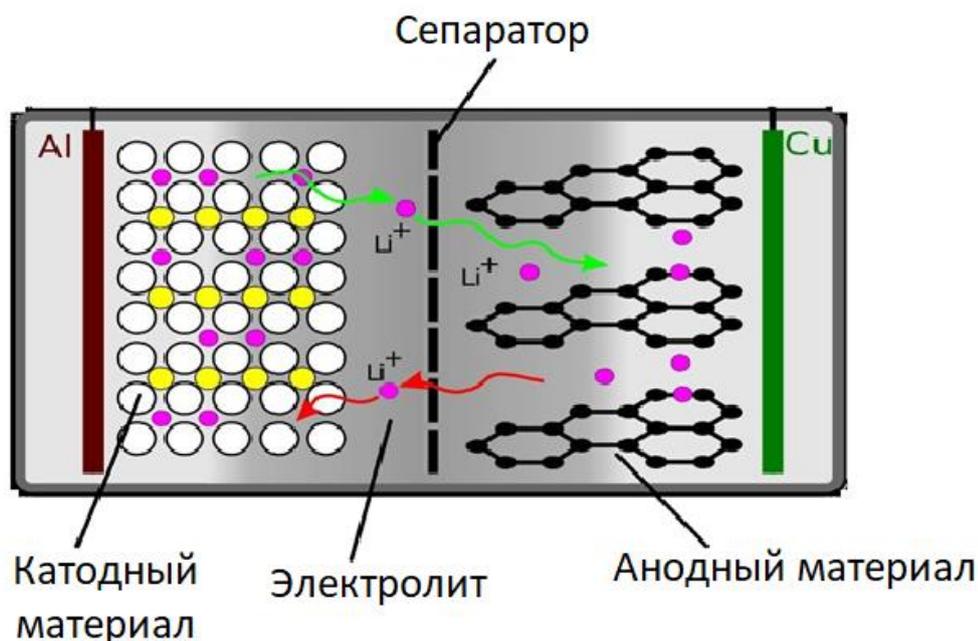


Рис 1. Схема работы литий-ионного аккумулятора

### 1.2. Основные материалы, используемые в литий-ионных аккумуляторах

В литий-ионных аккумуляторах в качестве катодного материала могут использоваться разнообразные соединения. Основным требованием к катодным материалам является их стабильность при интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития. Самые популярные из них –  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Данные материалы отличаются

низкой токсичностью, коммерческой доступностью, малым вредом окружающей среде, а также термической и структурной стабильностью. Основным недостатком является невысокая плотность энергии.

В качестве анодного материала в большинстве случаев используется графит, который отличается высокой ёмкостью. Данный материал имеет структуру, оптимальную для интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития. Кроме того, он является безвредным для окружающей природы и доступным с коммерческой точки зрения.

Основным электролитом, используемым в литий-ионных аккумуляторах, является  $\text{LiPF}_6$ , растворённый в смеси этиленкарбоната(ЕС)/диметилкарбоната(DMC) (вместо диметилкарбоната может использоваться диэтилкарбонат(DEC) или этилметилкарбонат(EMC), а также другие растворители). Другие соли лития могут показывать лучшие свойства, однако они более токсичны ( $\text{LiAsF}_6$ ) или взрывоопасны ( $\text{LiClO}_4$ ). Основным недостатком  $\text{LiPF}_6$  является его неустойчивость к гидролизу с выделением HF. Кроме того, данное соединение не обладает термической стабильностью, что ограничивает его максимальную безопасную температуру до 60 °С. [2]

### 1.3. Требования к связующим литий-ионных аккумуляторов

Катодные и анодные материалы представляют собой кристаллические твёрдые тела, которые наносятся на токосъёмник в форме порошка, частицы которого связаны между собой специальными полимерами – «связующими». Поскольку данная работа направлена на изучение материалов, используемых в качестве связующих в литий-ионных аккумуляторах, следует указать требования, предъявляемые к связующим. Связующее должно:

- 1) образовывать сильные взаимодействия с активным материалом, чтобы поддерживать адгезию в течение многих циклов заряда/разряда аккумулятора;
- 2) поддерживать адгезию с токосъёмником, чтобы избежать отслаивания электрода от токосъёмника;
- 3) обеспечивать непрерывную сеть проводимости внутри электрода;
- 4) обладать достаточными механическими свойствами, чтобы выдерживать изменения объёма электродного материала во время циклов заряда/разряда;

- 5) быть электрохимически и химически стабильным в довольно суровой среде аккумулятора;
- 6) быть применимым в технологическом плане при изготовлении электродов;
- 7) обладать достаточной коммерческой доступностью для широкомасштабного использования. [3]

#### **1.4. Основные непроводящие связующие, используемые в литий-ионных аккумуляторах**

На сегодняшний день наиболее часто используемым связующим для стандартных литий-ионных аккумуляторов является поливинилиденфторид (ПВДФ). Однако данный материал обладает несколькими недостатками. Во-первых, неполярная структура ПВДФ способна сформировать не очень сильные межмолекулярные связи с активным материалом и токосъёмником. Это приводит к тому, что после определённого количества циклов заряда/разряда аккумулятора гомогенная структура электрода нарушается, что влечёт за собой снижение ёмкости и механических свойств. [4] Во-вторых, так как ПВДФ не является проводящим соединением, для поддержания электропроводности электродных материалов требуется добавка углерода. Однако углеродные частицы имеют свойство агломерироваться, что приводит к возрастанию внутреннего сопротивления активного материала. [5]

Менее популярными, но исследуемыми и описанными в литературе являются такие соединения, как карбоксиметилцеллюлоза, хитозан и политетрафторэтилен. Эти связующие проявляют сильные взаимодействия с поверхностью активных материалов благодаря присутствию гидроксильных и карбонильных групп. Однако, как и в случае с ПВДФ, эти связующие не являются проводящими, что требует добавления углерода в состав связующего. [4,6]

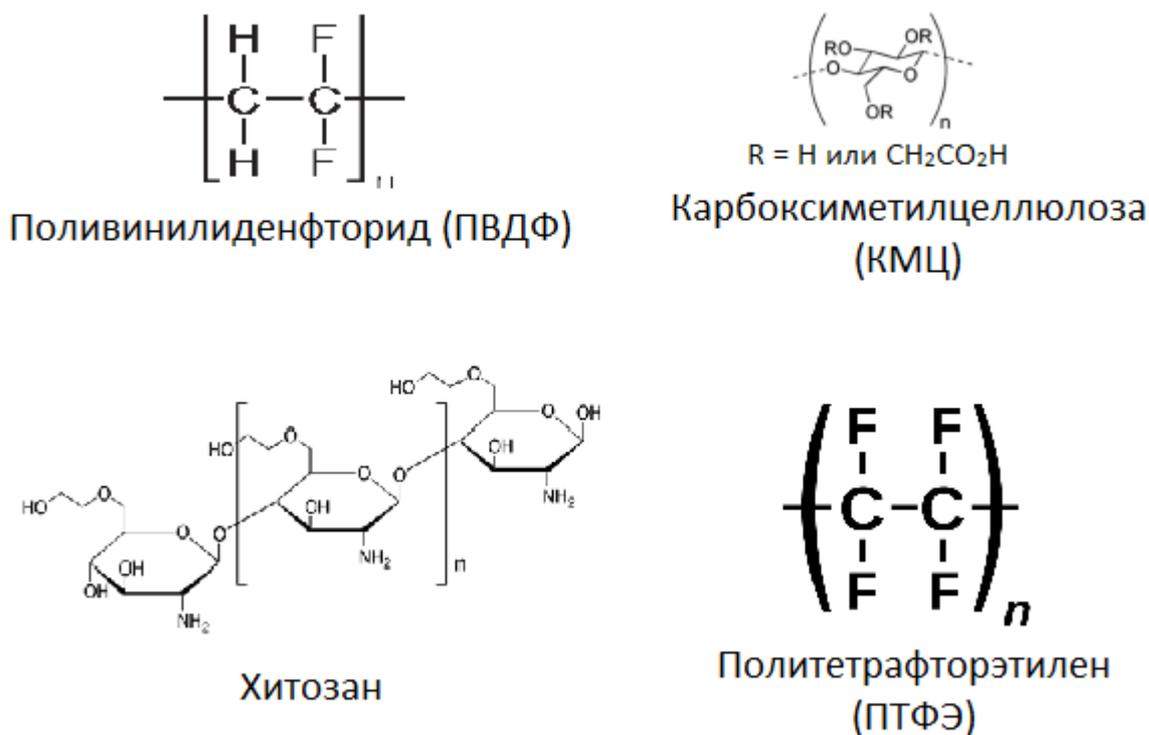


Рис. 2. Структурные формулы описанных связующих

Таким образом, использование любых непроводящих связующих в литий-ионных аккумуляторах требует добавления проводящих примесей (углерода), что является недостатком как в краткосрочном периоде (за счёт усложнения технологии производства связующего), так и в долгосрочном периоде (за счёт агломерации частиц углерода, ведущей к ухудшению свойств аккумулятора). Поэтому важно найти связующие, которые обладают, во-первых, собственной электронной проводимостью, во-вторых, хорошей адгезией к активному материалу электрода. Связующие, основанные на электропроводящих полимерах, удовлетворяют всем указанным требованиям.

### 1.5. Использование связующих на основе электропроводящих полимеров

Некоторые проводящие полимеры обладают достаточной электронной проводимостью, однако не обладают достаточными механическими и адгезионными свойствами для использования в литий-ионных аккумуляторах. Для преодоления этого недостатка можно использовать композиты из проводящих полимеров и гидрофильных полимеров. В качестве исследуемых проводящих полимеров можно использовать поли(3,4-этилендиокситиофен) (ПЕДОТ), являющийся наиболее часто используемым проводящим полимером на сегодняшний день. Кроме него, стоит обратить внимание и на другие замещённые политиофены, а также на полипирролы, полианилины и

полиникельсалены. [3] Структурные формулы некоторых проводящих полимеров приведены на Рис. 3.

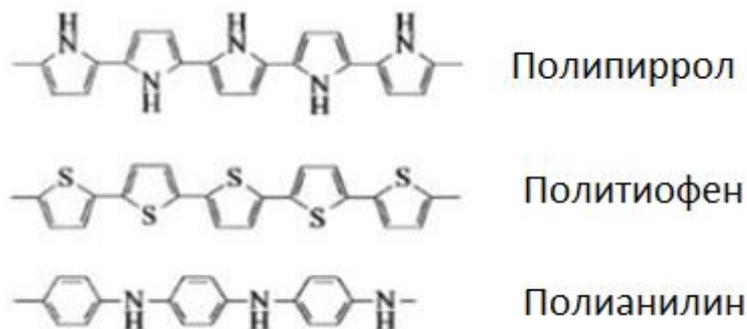


Рис. 3. Структурные формулы некоторых проводящих полимеров

Как указано выше, ПЕДОТ является наиболее популярным проводящим полимером для использования в качестве связующего в литий-ионных аккумуляторах. Для применения его в роли связующего требуется получить его дисперсию. Диспергирующим агентом является полистиролсульфонат (ПСС), которые также является и ионным допантом для ПЕДОТ. Композит ПЕДОТ:ПСС уже довольно хорошо изучен в литературе. Известно, что он обладает стабильностью в рабочем диапазоне потенциалов литий-ионных аккумуляторов. Благодаря этому ПЕДОТ:ПСС широко изучается в качестве связующего как для анодного, так и для катодного материала литий-ионного аккумулятора. [7–9] Отмечается, что использование дисперсии ПЕДОТ:ПСС вместе с КМЦ в качестве связующего приводит к увеличению удельной ёмкости аккумулятора и способности контролировать скорость заряда/разряда. Этот эффект объясняется тем, что ПЕДОТ является хорошим электронным проводником, а КМЦ – хорошим ионным проводником. Комбинация этих соединений приводит к улучшению свойств аккумулятора. [10]

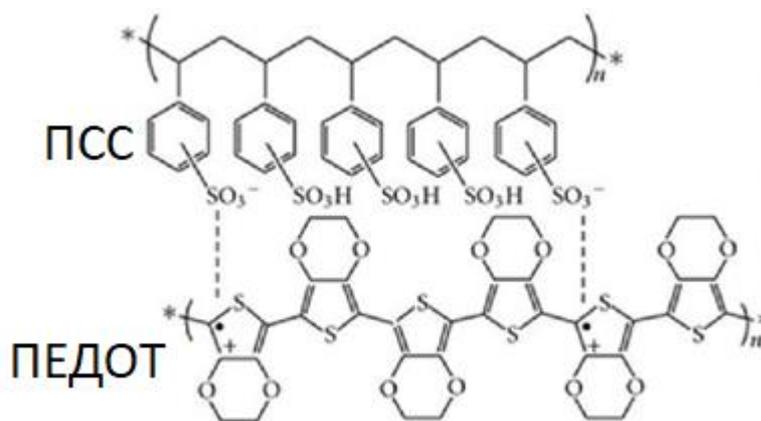


Рис. 4. Структура ПЕДОТ:ПСС

Аналогом ПЕДОТ:ПСС, часто встречающимся в литературе, является композит на основе полианилина и полиакриловой кислоты (ПАНИ:ПАА). Здесь, также, как и в ПЕДОТ:ПСС, полианилин отвечает за электронную проводимость, а полиакриловая кислота служит ионным допантом и диспергирующим агентом. За счёт карбоксильных групп полиакриловой кислоты и аминогрупп полианилина появляется возможность образования прочных межмолекулярных связей, что обеспечивает высокие механические свойства композита. [11] Отмечается, что использование данного композита вместо ПВДФ приводит к значительному возрастанию ёмкости аккумулятора. ПАНИ:ПАА способен работать в качестве связующего как для катодных, так и для анодных материалов. [12] Кроме того, данный композит прост в приготовлении. Он может быть получен как механическим смешиванием полианилина и полиакриловой кислоты, так и электрохимической полимеризацией из раствора анилина с присутствием полиакриловой кислоты. [3]

Ещё одним перспективным материалом для применения в литий-ионных аккумуляторах являются полимеры на основе политиофена. Согласно литературным данным, политиофены обладают электрохимической и термодинамической стабильностью в рабочих диапазонах литий-ионных аккумуляторов. [13] В сравнении с полипирролом и полианилином политиофены обладают более высокой проводимостью и кулоновской эффективностью. [14]

Несмотря на преимущества композитов такого типа, количество исследований их применимости в литий-ионных аккумуляторах сильно ограничено. Среди новых перспективных композитов отмечают композиты на основе полипиррола (PPy:СМС), а также поли(3,4-пропилендиокситиофена), допированного альгинатом натрия (PProDOT:SA). Данные композиты показывают увеличенную электрохимическую и механическую стабильность по сравнению с традиционной смесью ПВДФ/С. Кроме того, PProDOT:SA предотвращает изменение объёма активного материала аккумулятора. [3,15]

## **1.6. Методы исследования**

### **1.6.1. Циклическая вольтамперометрия**

Для исследования процессов переноса заряда в плёнках проводящего полимера использовался метод циклической вольтамперометрии (ЦВА). Для проведения ЦВА собирается трёхэлектродная ячейка, состоящая из рабочего электрода,

противоэлектрода и электрода сравнения. В ходе ЦВА потенциал рабочего электрода изменяется циклически с определённой скоростью между двумя граничными значениями (Рис. 5). Потенциал рабочего электрода измеряется как потенциал между рабочим электродом и электродом сравнения. Ток, возникающий в системе в процессе изменения потенциала, измеряется между рабочим электродом и противоэлектродом. Циклическая вольтамперограмма представляет собой зависимость тока от потенциала. С помощью данных, извлекаемых из вольтамперограмм, можно получать информацию о потенциалах основных окислительно-восстановительных процессов в системе, оценку емкости и стабильности электрода и иногда сделать предположения о механизмах переноса заряда в системе и о лимитирующих стадиях электрохимических превращений. [16]

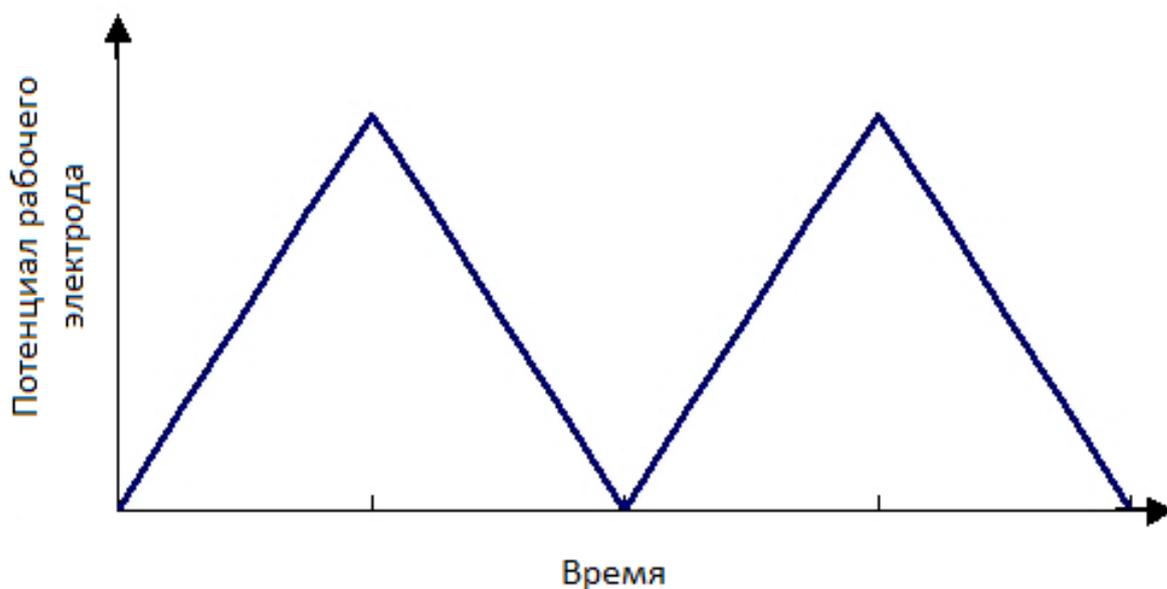


Рис 5. Изменение потенциала рабочего электрода в методе ЦВА

### 1.6.2. Спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ)

В методе электрохимического импеданса на исследуемый объект накладывается переменный потенциал и регистрируется протекающий в системе переменный ток. Общее сопротивление электрической цепи току называют импедансом. Приложенный потенциал обычно является периодической функцией времени и описывается уравнением  $E = E_0 + \Delta E \sin(2\pi ft)$ , где  $E$  – потенциал электрода,  $E_0$  – потенциал электрода в начальный момент времени,  $t$  – время,  $f$  – частота изменения потенциала,  $\Delta E$  – амплитуда изменения потенциала. Если амплитуда колебаний потенциала  $\Delta E$  достаточно мала (как правило требуется амплитуда менее 10 мВ), то ток, возникающий

в системе описывается синусоидальной функцией с той же частотой  $f$ :  $I = I_0 + \Delta I \sin(2\pi ft + \varphi)$ , где  $I$  – ток в системе,  $I_0$  – ток в начальный момент времени,  $\Delta I$  – амплитуда изменения тока  $\varphi$  – сдвиг фаз между напряжением и током. При этом частота колебаний напряжения изменяется в широком диапазоне (обычно от  $10^{-2}$  до  $10^5$  Гц). Более удобным способом работы с синусоидально изменяющимися величинами с одинаковыми частотами, но разным фазовым положением является использование мнимых показателей экспоненты. Накладываемые синусоидальные колебания потенциала таким образом можно представить, как  $E = E_0 + \exp(2\pi ft)$ , а, соответственно, токовый отклик будет записываться как  $I = I_0 + \exp(2\pi ft + \varphi)$ . В таком представлении у тока и потенциала (и любой другой колеблющейся величины) может быть как реальная, так и мнимая часть. Реальная часть отвечает реальному значению величины в данный момент времени, тогда как из мнимой части можно получить информацию о положении по фазе.

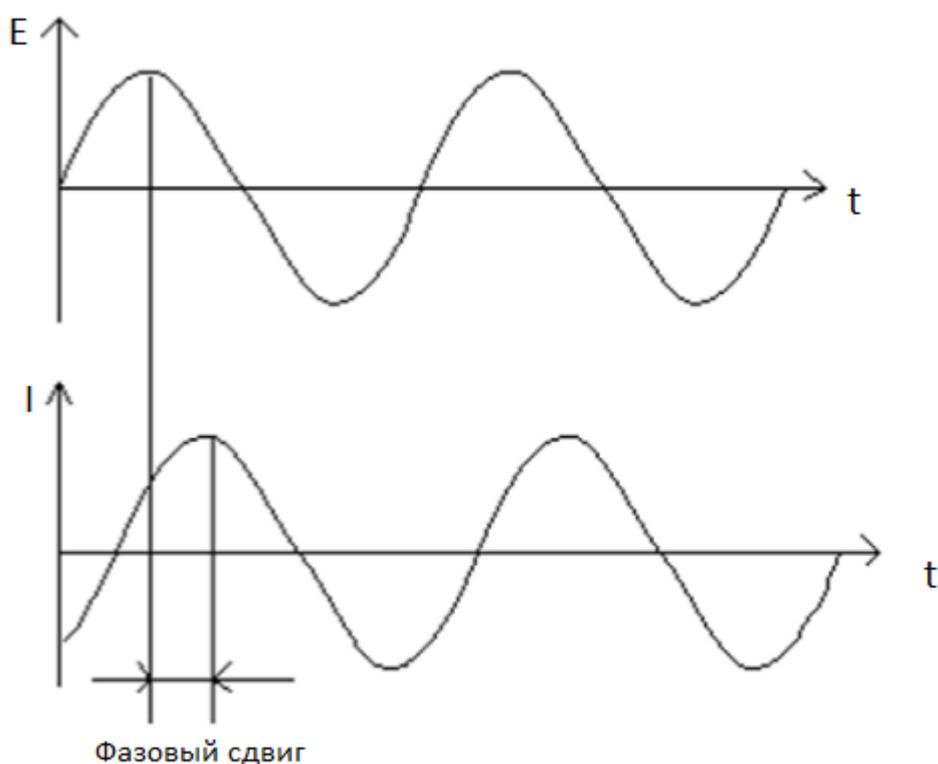


Рис. 6. Характер изменения потенциала и тока в методе электрохимического импеданса

Спектр импеданса удобно интерпретировать в координатах Найквиста, представляющих собой зависимость умноженной на минус единицу мнимой части импеданса от действительной части.

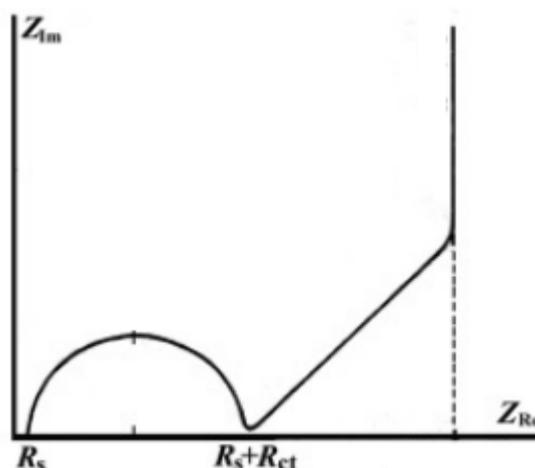


Рис. 7. Спектр импеданса в координатах Найквиста

Спектроскопия электрохимического импеданса позволяет исследовать механизмы электрохимических превращений и определять такие параметры, как сопротивление раствора электролита ( $R_s$ ), сопротивление переноса заряда ( $R_{ct}$ ), коэффициенты диффузии и др. [17]

Для моделирования процессов переноса заряда в электроактивных полимерах была выбрана эквивалентная схема, представленная на Рис. 8.

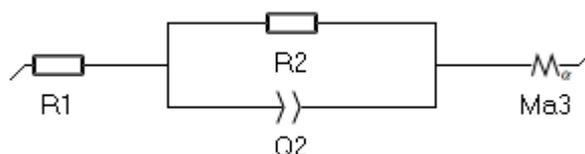


Рис. 8. Эквивалентная схема для моделирования процессов переноса заряда

В данной схеме  $R_1$  отвечает за сопротивление раствора электролита,  $R_2$  – за сопротивление переноса заряда через границу электрод/раствор электролита,  $Q_2$  учитывает ёмкость двойного электрического слоя, а  $Ma_3$  – ограниченная модифицированная диффузия, учитывающая неоднородность морфологии полимерной плёнки (например, наличие пор и разных длин диффузии в плёнке).

### 1.6.3. Потенциостатическое прерывистое титрование (ППТ)

Метод ППТ является электрохимическим методом, позволяющим изучить диффузию ионов внутри плёнки проводящего полимера. В ходе эксперимента на рабочий электрод накладывается определённый потенциал, который затем выдерживается некоторое время (до падения тока до фоновых значений), при этом измеряется протекающий в системе ток. По мере выдерживания потенциала ток будет падать, и когда его значение окажется ниже заданного фонового значения, потенциал

изменяется на определённый шаг (как правило 20-30 мВ), после чего процедура повторяется. Схематично изменения потенциала и тока в методе ППТ изображено на Рис. 9.

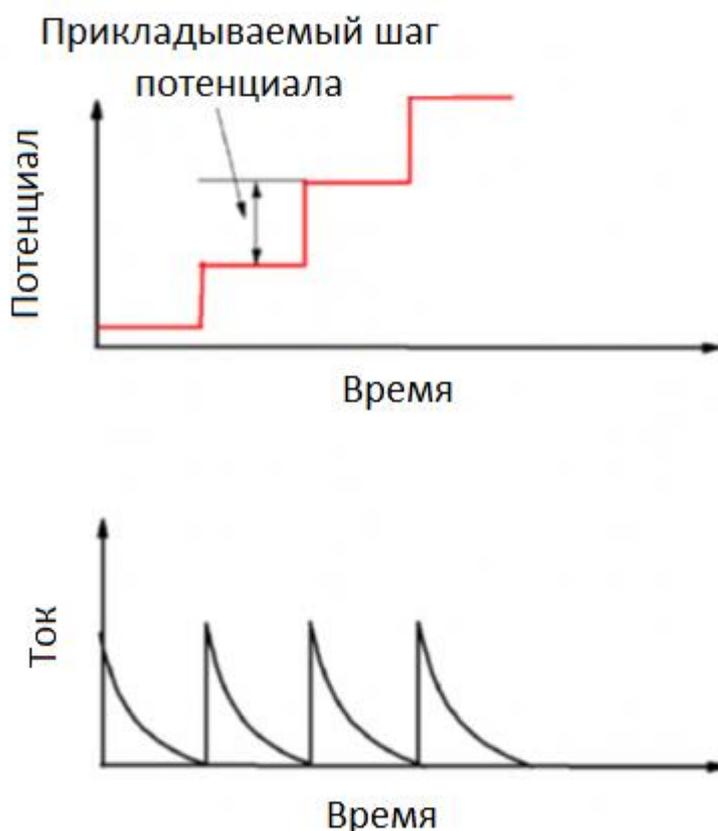


Рис. 9. Изменение потенциала и тока в методе ППТ

Когда потенциал является ступенчатой функцией времени, ток описывается уравнением Котрелла:

$$I = -nFA\Delta c \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}}, \quad (1)$$

где  $I$  – ток,  $n$  – количество электронов, участвующих в электрохимическом процессе,  $F$  – число Фарадея,  $A$  – площадь электрода,  $\Delta c$  – разность концентраций между окисленными (восстановленными) формами, возникающая при скачке потенциала,  $t$  – время,  $D$  – коэффициент диффузии

Уравнение Котрелла описывает случай линейной полубесконечной диффузии (не ограниченной длиной диффузии), и в координатах  $I \cdot t^{1/2} - \lg(t)$  представляет собой константу (что схематично отражено на кривой 1 рис.10). Однако, такое описание не работает для большинства реальных систем. Например, для пленок электропроводящих полимеров диффузия ограничена толщиной плёнки. Такая ограниченная диффузия дает токовый транзиент, схематично изображенный кривой 2

на Рис. 10. Однако, форма кривой 2 на Рис. 10 предполагает полное отсутствие кинетических ограничений при переносе заряда на межфазных границах (т.е. диффузия является единственной медленной стадией), что не всегда является правдой. Зачастую для электроактивных полимеров наблюдается медленная стадия разряда ионизации, характеризующаяся медленным переносом заряда через границы электрод/плёнка проводящего полимера и плёнка проводящего полимера/раствор электролита. В этом случае токовый ответ системы на скачок потенциала выглядит как кривая 3 на Рис. 10. В координатах  $I^*t^{1/2} - \lg(t)$  токовый транзиент характеризуется наличием трёх стадий. Сначала идёт не мгновенное возрастание  $I^*t^{1/2}$  до максимального значения, обусловленное замедленным переносом заряда через границы электрод/плёнка и плёнка/раствор электролита. После чего происходит спад величины  $I^*t^{1/2}$ , обусловленный ограниченностью плёнки. Последующее возрастание значения  $I^*t^{1/2}$  вызвано наличием фонового тока, проявляющимся всё большее влияние на величину  $I^*t^{1/2}$  с увеличением времени  $t$ . Коэффициенты диффузии для таких токовых транзиентов, подобных кривой 3 на Рис.10, рассчитываются согласно модели Монтелла, учитывающей такие факторы, как сопротивление диффузии, сопротивление переноса заряда через границы и омическое сопротивление, включающее в себя сопротивление раствора электролита. [18]

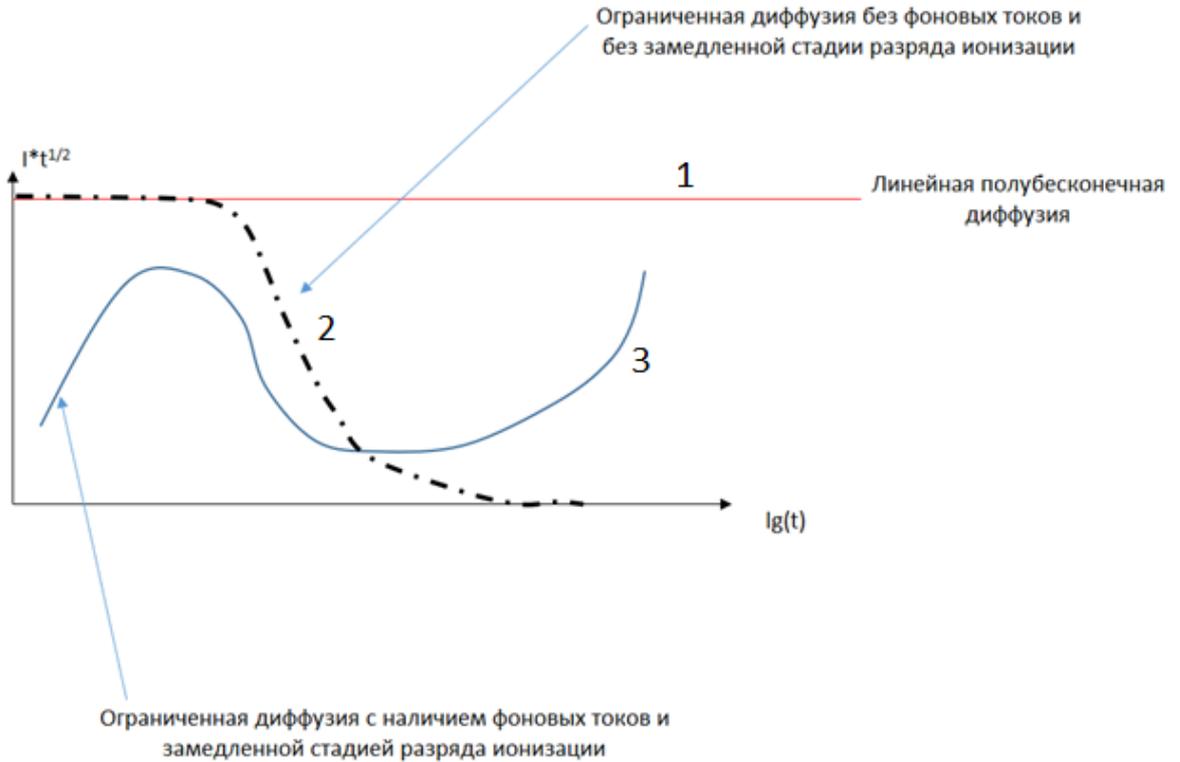


Рис. 10. Виды зависимостей  $I^*t^{1/2} - \lg(t)$  для случаев: 1 – линейная полубесконечная диффузия; 2 – диффузия, ограниченная лишь толщиной плёнки; 3 – диффузия, обладающая замедленной стадией разряда ионизации и ограниченная толщиной плёнки

Основное уравнение в модели Монтелла, описывающее временную зависимость тока в эксперименте ППТ, следующее:

$$I(t) = 2 \frac{\Delta Q}{\tau_d} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Lambda^2}{\Lambda^2 + \Lambda + b_n^2} \exp\left(\frac{-b_n^2 t}{\tau_d}\right), \quad (2)$$

где  $\Delta Q$  – изменение заряда при изменении потенциала,  $\tau_d$  – время диффузии,  $\Lambda$  – ключевой параметр, учитывающий указанные выше сопротивления диффузии, омическое сопротивление и сопротивление переноса заряда,  $b_n$  –  $n$ -ый положительный корень уравнения  $b \tan(b) - \Lambda = 0$ . [19]

Параметр  $\Lambda = \frac{R_d}{R_{ct} + R_{\Omega}}$  может быть напрямую определён на основе значений для сопротивления диффузии  $R_d$ , сопротивления переносу заряда  $R_{ct}$  и омического сопротивления  $R_{\Omega}$ , полученных из спектров электрохимического импеданса и эксперимента ППТ.

Описанные выше методы и модели будут применены для определения параметров переноса заряда в исследуемых проводящих полимерных плёнках.

## 2. Экспериментальная часть

Общая последовательность исследования процессов переноса заряда в электроактивных полимерах следующая: сначала проводится синтез или осаждение полимера на стеклоуглеродном электроде, после чего электрод с нанесённой плёнкой полимера помещается в раствор электролита вместе с электродом сравнения и противоэлектродом. Затем выполнялась последовательность опытов:

- 1) Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) плёнки полимера при различных скоростях развёртки потенциала.
- 2) Потенциостатическое прерывистое титрование (ППТ) с определённым шагом увеличения потенциала. В конце каждого шага ППТ выполнялась спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ) плёнки.
- 3) Потенциостатическое прерывистое титрование (ППТ) в обратную сторону (потенциал уменьшался от максимального до минимального с определённым шагом). В конце каждого шага ППТ выполнялась спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ) плёнки.
- 4) Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) плёнки полимера при различных скоростях развёртки потенциала.

Для исследования были выбраны следующие потенциально перспективные для применения в качестве электропроводящих связующих электроактивные полимеры: полианилин (ПАНИ), полиметилтиофен (ПМТ), полиоктилтиофен (ПОТ), полидодецилтиофен (ПДДТ) и полиэтилендиокситиофен с ионным допантом полистиролсульфонатом (ПЕДОТ:ПСС). Параметры экспериментов с данными полимерами указаны ниже.

### 2.1. Параметры синтеза полимерных плёнок

Синтез плёнок ПАНИ, ПМТ, ПОТ и ПДДТ проводился путём электрохимической полимеризации из растворов мономеров. Для этого собиралась трёхэлектродная электрохимическая ячейка и проводилась циклическая вольтамперометрия. Рабочим электродом являлся стеклоуглеродный электрод, электродом сравнения – хлорсеребряный электрод для синтеза ПАНИ и серебряный электрод в растворе  $\text{AgNO}_3$  в ацетонитриле для ПМТ, ПОТ и ПДДТ. Параметры синтеза приведены в Таблице 1.

	Мономер и его концентрация	Раствор электролита	Диапазон потенциалов	Скорость развёртки потенциала
ПАНИ	0.15М анилин	0.3М LiClO <sub>4</sub> в 0.5М водном растворе H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.2 В ÷ 1.1 В	30 мВ/с
ПМТ	0.05М метилтиофен	0.1М Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в ацетонитриле	-0.2 В ÷ 1.15 В	30 мВ/с
ПОТ	0.05М октилтиофен	0.1М Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в ацетонитриле	-0.2 В ÷ 1.15 В	30 мВ/с
ПДДТ	0.05М додецилтиофен	0.1М Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в ацетонитриле	-0.2 В ÷ 1.2 В	30 мВ/с

Таблица 1. Параметры электрохимической полимеризации ПАНИ, ПМТ, ПОТ и ПДДТ

Водный электролит для синтеза ПАНИ был выбран исходя из информации о том, что полианилин не проявляет достаточной электрохимической активности и стабильности в ацетонитрильных растворах.

Плѐнка ПЕДОТ:ПСС наносилась на стеклоуглеродный электрод следующим образом: 9 мкл коммерческого водного раствора ПЕДОТ:ПСС с различными концентрациями LiClO<sub>4</sub> (0.5М, 0.1М и 0М – раствор без добавления соли) накапывался на поверхность электрода, после чего высушивался при 60 °С в течение 30 минут.

## 2.2. Параметры циклической вольтамперометрии полимерных плѐнок

Параметры ЦВА для исследования проводящих полимерных плѐнок приведены в Таблице 2.

	Раствор электролита	Диапазон потенциалов	Скорости развёртки потенциала
ПАНИ	0.3M LiClO <sub>4</sub> в 0.5M водном растворе H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.15 В ÷ 0.85 В	5, 10, 20, 30, 50 и 100 мВ/с
ПМТ	0.1M Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в ацетонитриле	-0.15 В ÷ 0.8 В	5, 10, 20, 50 и 100 мВ/с
ПОТ	0.1M Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в ацетонитриле	-0.15 В ÷ 0.95 В	5, 10, 20, 50 и 100 мВ/с
ПДДТ	0.1M Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в ацетонитриле	-0.2 В ÷ 0.9 В	20, 50, 100, 200 и 300 мВ/с
ПЕДОТ:ПСС	0.1M Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в ацетонитриле	-0.3 В ÷ 0.8 В	5, 10, 20 и 50 мВ/с

Таблица 2. Параметры циклической вольтамперометрии исследуемых полимерных плёнок

### 2.3. Параметры потенциостатического прерывистого титрования полимерных плёнок

Параметры ППТ для исследования проводящих полимерных плёнок приведены в Таблице 3.

	Раствор электролита	Диапазон потенциалов	Шаг изменения потенциала
ПАНИ	0.3M LiClO <sub>4</sub> в 0.5M водном растворе H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.04 В ÷ 0.7 В	0.02 В
ПМТ	0.1M Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в ацетонитриле	0.08 В ÷ 0.8 В	0.02 В
ПОТ	0.1M Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в ацетонитриле	0.3 В ÷ 0.9 В	0.02 В
ПДДТ	0.1M Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в ацетонитриле	0.2 В ÷ 0.8 В	0.02 В
ПЕДОТ:ПСС	0.1M Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в ацетонитриле	-0.2 В ÷ 0.7 В	0.02 В

Таблица 3. Параметры потенциостатического прерывистого титрования исследуемых полимерных плёнок

## 2.4. Параметры спектроскопии электрохимического импеданса полимерных плёнок

Параметры СЭИ для исследования проводящих полимерных плёнок приведены в Таблице 4.

	Раствор электролита	Диапазон частот	Амплитуда потенциала
ПАНИ	0.3М LiClO <sub>4</sub> в 0.5М водном растворе H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-100 мГц ÷ 100 кГц	5 мВ
ПМТ	0.1М Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в ацетонитриле	-100 мГц ÷ 100 кГц	5 мВ
ПОТ	0.1М Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в ацетонитриле	-100 мГц ÷ 100 кГц	5 мВ
ПДДТ	0.1М Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в ацетонитриле	-100 мГц ÷ 100 кГц	5 мВ
ПЕДОТ:ПСС	0.1М Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> в ацетонитриле	-100 мГц ÷ 100 кГц	5 мВ

Таблица 4. Параметры спектроскопии электрохимического импеданса исследуемых полимерных плёнок

### 3. Обсуждение результатов

#### 3.1. Исследование переноса заряда в плёнке полианилина (ПАНИ)

Циклические вольтамперограммы плёнки ПАНИ в 0.3М LiClO<sub>4</sub> в 0.5М водном растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а также зависимость токов анодных пиков от скорости развёртки приведены на Рис. 11.

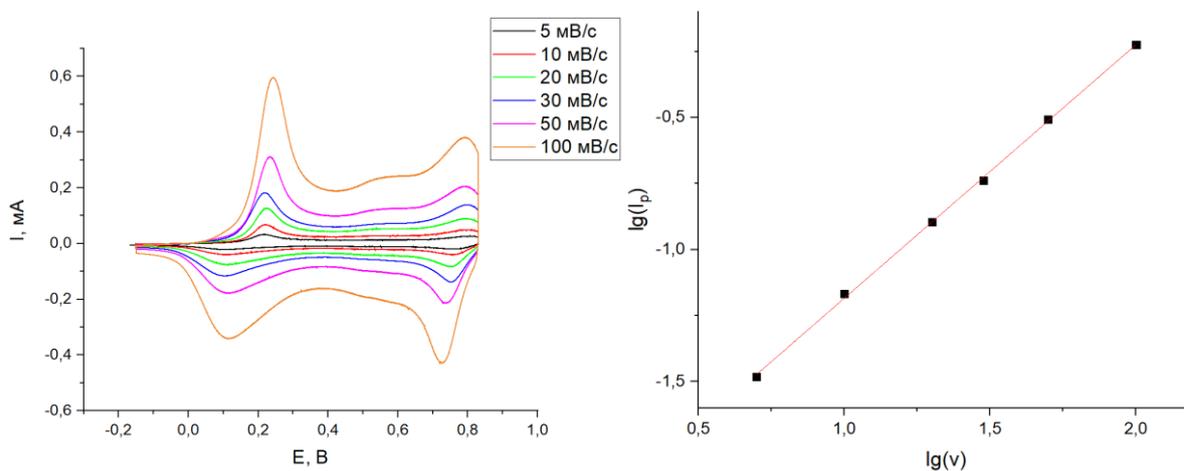


Рис. 11. ЦВА плёнки ПАНИ в 0.3М LiClO<sub>4</sub> в 0.5М водном растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (слева) и зависимость логарифма токов анодных пиков от логарифма скорости развёртки потенциала (справа)

Циклические вольтамперограммы содержат два вида пиков, соответствующих переходам между лейкоэмеральдиновой, эмеральдиновой и пернигранилиновой формами полианилина. Практически единичный наклон линейной зависимости десятичного логарифма токов анодных пиков от десятичного логарифма скорости развёртки потенциала (наклон 0.95) говорит о том, что диффузия не лимитирует перенос заряда в данной электрохимической системе. Характерной особенностью диффузионного лимитирования является корневая зависимость тока пика от скорости развёртки потенциала (т.е., когда наклон зависимости  $\lg(I_p)$  от  $\lg(v)$  примерно равен 0.5). Замедленный перенос заряда через границу также не является лимитирующей стадией для данной системы при данных скоростях развертки  $v$ . Это можно видеть из вольтамперограмм в координатах  $I/v - E$ , т.е. ЦВА нормированных на скорость развёртки потенциала (Рис. 12).

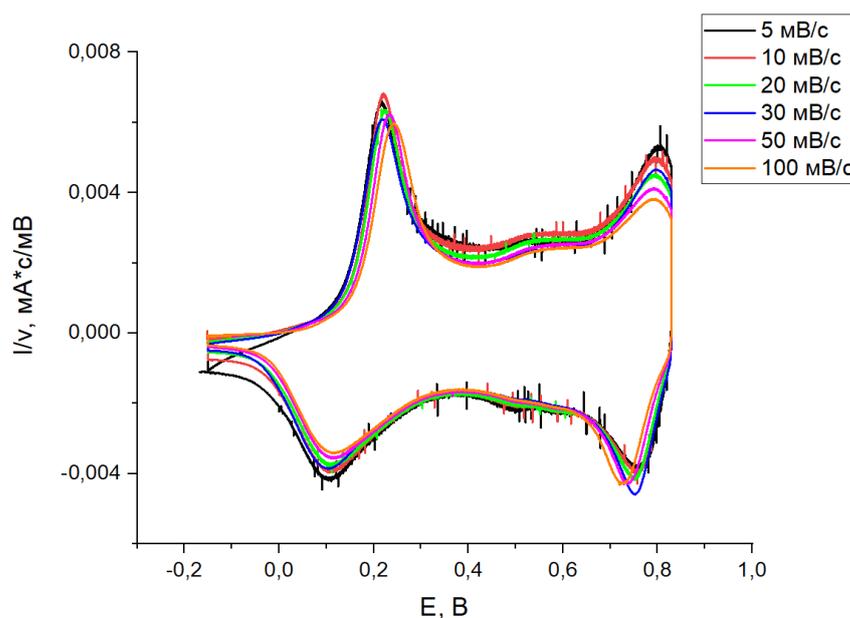


Рис. 12. Нормированные на скорость развёртки ЦВА ПАНИ

На нормированных вольтамперограммах потенциалы катодных и анодных пиков очень слабо меняются с изменением скорости развёртки, что характерно для отсутствия замедленной стадии переноса заряда через границы токоёмник/проводящий полимер и проводящий полимер/раствор электролита. В случае же лимитирования замедленной стадией разряда ионизации потенциалы пиков заметно смещались бы при изменении скорости развёртки. Таким образом, можно сделать предположение, что лимитирующей стадией переноса заряда в плёнках ПАНИ является внутреннее взаимодействие различных проводящих форм, сопровождаемое набуханием и изменением межцепочечных взаимодействий полимера. О наличии таких неравновесных изменений в системе свидетельствует сохраняющаяся при любых скоростях развертки асимметрия анодных и катодных ветвей ЦВА (гистерезис заряда/разряда).

Спектры электрохимического импеданса плёнки ПАНИ, полученные в конце каждого шага ППТ, были обработаны с помощью эквивалентной схемы, описанной в литературном обзоре на Рис. 8. В случае с полианилином, стандартная полуокружность на спектрах рано начинает сливаться с областью, описывающей диффузию, однако она всё-таки может быть визуалью отделена от диффузии и оценена при фитировании указанной эквивалентной схемой. Примеры спектров электрохимического импеданса и их фитирования для трех разных потенциалах электрода представлены на Рис. 13.

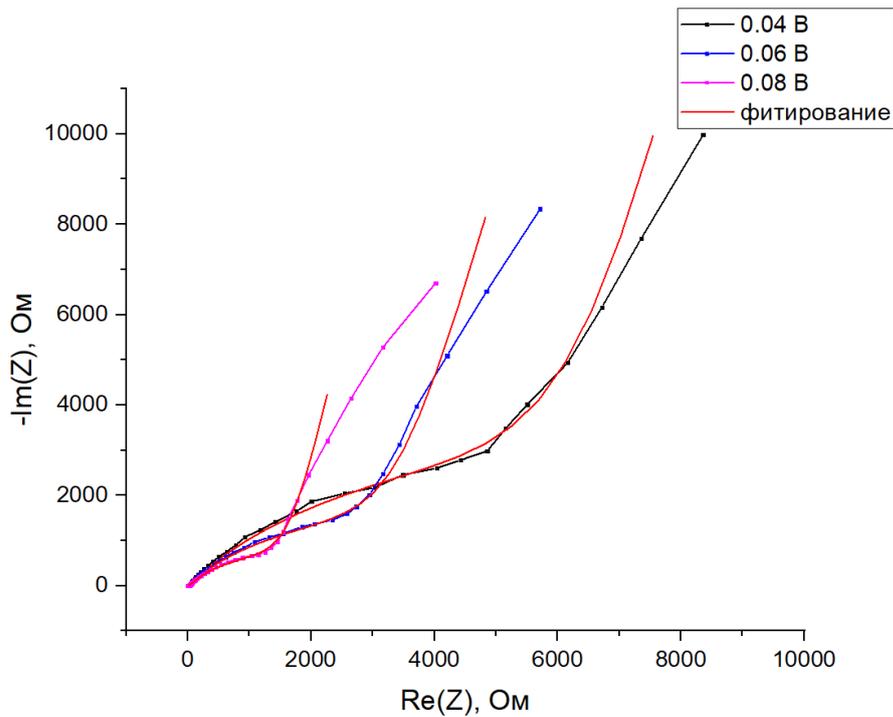


Рис. 13. Спектры электрохимического импеданса плёнки ПАНИ в 0.3М LiClO<sub>4</sub> в 0.5М водном растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при несущих потенциалах 0.04 В, 0.06 В и 0.08 В

Анализ спектров импеданса ПАНИ позволил определить сопротивления переносу заряда образца с помощью использования эквивалентной схемы. Используя зависимости сопротивления переносу заряда от потенциала, можно сделать предположение о границе, на которой происходит замедленный перенос заряда. Это может быть граница электрод/плёнка полимера или граница плёнка полимера/раствор электролита.

Из Рис. 13 видно, что полуокружности на спектрах заметно уменьшаются при увеличении потенциала. Разрабатывается методика, позволяющая оценить количество единичных зарядов, переносимых в элементарном акте реакции на стадии разряда ионизации. В данной работе эта методика будет опробована для определения количества переносимых зарядов в исследуемых полимерах. Методика основывается на применении уравнения Батлера-Фольмера для участка потенциалов, в котором полимер практически полностью восстановлен. То есть, можно предположить, что концентрация окисленных фрагментов проводящего полимера стремится к нулю, а концентрация восстановленных фрагментов практически максимальна и, следовательно, постоянна. Тогда, согласно уравнению Батлера-Фольмера, выражение для тока обмена принимает вид:

$$i_0 = F A k^0 C_{Red} e^{\frac{0.5nF}{RT}(E-E^0)} \quad (3)$$

где  $i_0$  – ток обмена,  $F$  – постоянная Фарадея,  $k^0$  – равновесная константа скорости переноса электрона,  $C_{\text{Red}}$  – концентрация восстановленной формы (практически константа),  $n$  – число переносимых зарядов,  $T$  – температура,  $E^0$  – потенциал плёнки полимера.

Пусть при увеличении потенциала с  $E_1$  до  $E_2$ , ток обмена увеличивается с  $i_{0,1}$  до  $i_{0,2}$ . Найдём отношение  $i_{0,2}$  к  $i_{0,1}$ :

$$\frac{i_{0,2}}{i_{0,1}} = e^{\frac{0.5nF}{RT}(E_2-E_1)} \quad (4)$$

Зная связь между током обмена и сопротивлением переносу заряда (5), можно получить выражение для отношения сопротивлений переносу заряда при различных потенциалах (6):

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} \quad (5)$$

$$\frac{R_{ct}^2}{R_{ct}^1} = \frac{i_0^1}{i_0^2} = 10^{-\frac{0.5n}{0.059}(E_2-E_1)} \quad (6)$$

Взяв десятичный логарифм от обеих частей выражения (6), а также перенеся разность потенциалов в левую часть, получим:

$$\frac{\lg R_{ct}^2 - \lg R_{ct}^1}{(E_2-E_1)} = -\frac{0.5n}{0.059} \quad (7)$$

Левая часть выражения (7) есть не что иное, как наклон линейного участка зависимости  $\lg(R_{ct}) - E$ . Обозначим его за  $S$ . Тогда число переносимых зарядов равно:

$$n = -\frac{S \cdot 0.059}{0.5} \quad (8)$$

Пример определения числа переносимых зарядов ПАНИ по зависимости логарифма сопротивления переносу заряда от потенциала приведён на Рис. 14.

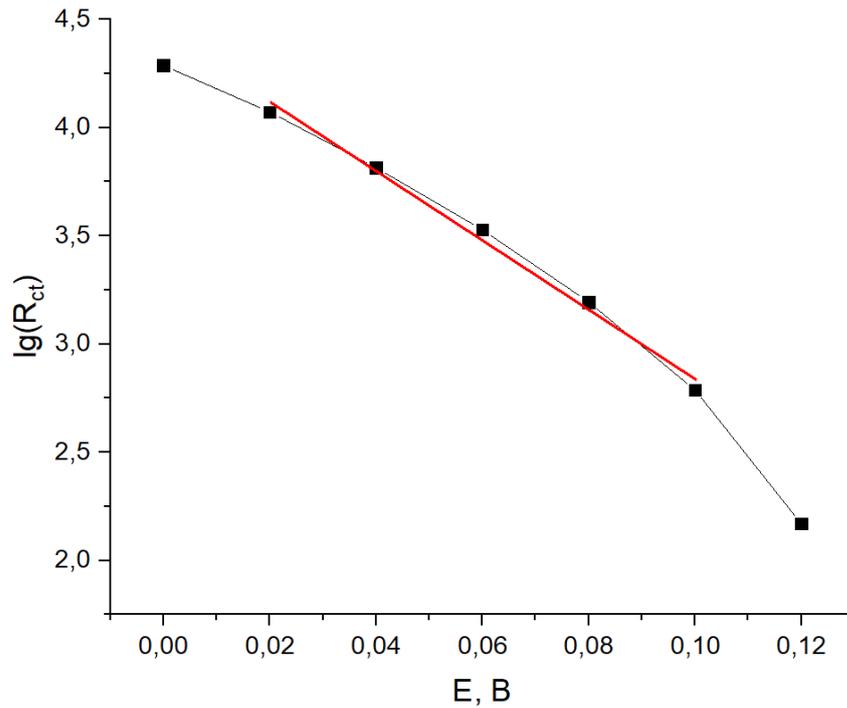


Рис. 14. Зависимость сопротивления переноса заряда от потенциала для плёнки ПАНИ

Наклон  $S$  выбранного участка на Рис. 14 равен  $-15.9$ . При подстановке в формулу (8) получаем  $n = 1.87 \approx 2$ . То есть, происходит одновременный перенос двух зарядов в элементарном акте лимитирующей стадии. Так как используется электролит с зарядами  $+1$  и  $-1$ , мы можем сказать, что данное сопротивление переносу заряда относится к границе металл/полимер (так как элементарный акт с участием двух ионов маловероятен).

Для расчётов коэффициентов диффузии по модели Монтелла были построены зависимости вида  $I^*t^{1/2} - \lg(t)$  для всех шагов ППТ. Пример полученной кривой и её обработки по модели Монтелла представлен на Рис. 15.

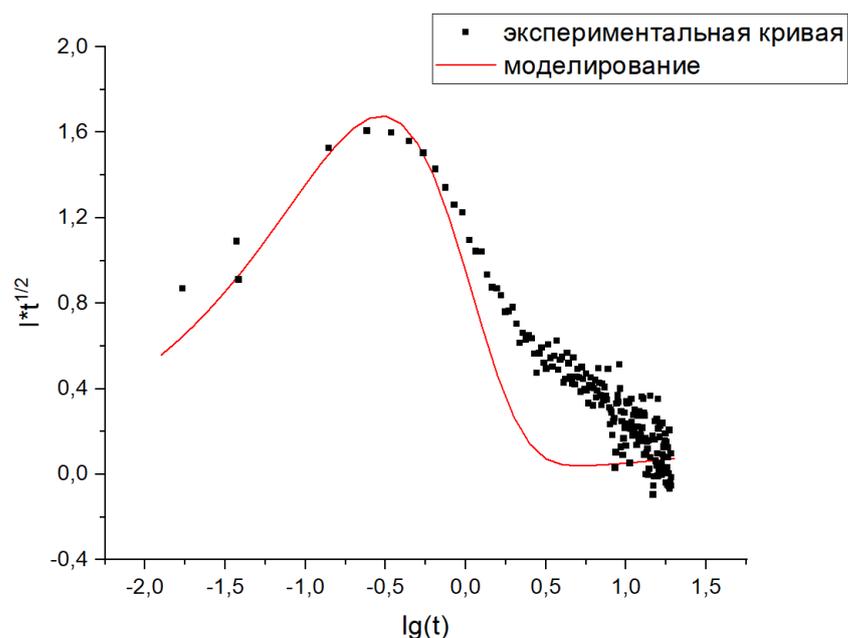


Рис. 15. Зависимость  $I \cdot t^{1/2} - \lg(t)$  для плёнки ПАНИ

Как видно из Рис. 15, пик неплохо описывается моделью Монтелла, а последующая область ограниченности плёнки плохо описывается моделью, что может быть связано с неоднородностью толщины плёнки при электрополимеризации. Полученная зависимость коэффициентов диффузии от потенциала представлена на Рис. 16.

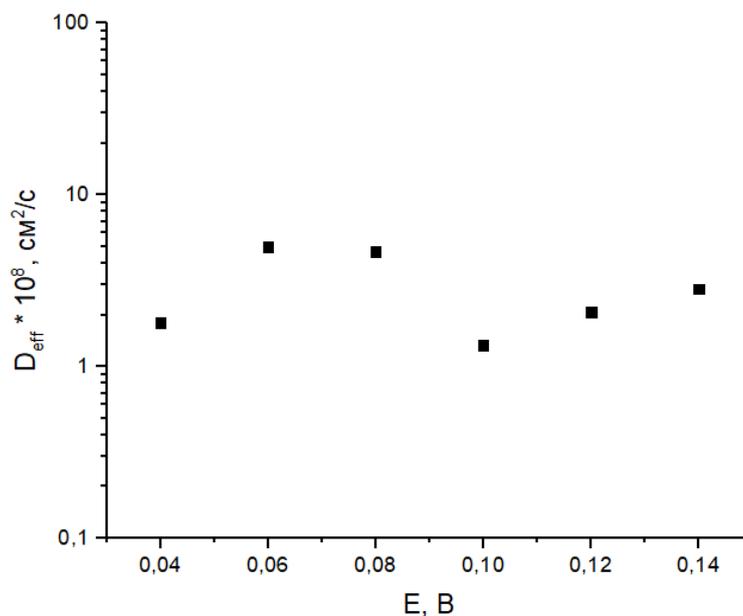


Рис. 16. Зависимость коэффициентов диффузии от потенциала для плёнки ПАНИ

В электроактивных полимерных плёнках зачастую на зависимостях коэффициентов диффузии от потенциала имеет место минимум в области потенциала окислительно-восстановительного пика. В случае с образцом ПАНИ диффузия

настолько быстрая, что определение коэффициентов диффузии по методу Монтелла возможно только в небольшой области потенциалов, где коэффициент диффузии минимален, а время диффузии ещё не слишком мало.

Таким образом, в полимерных плёнках ПАНИ не наблюдается значительных диффузионных ограничений или ограничений, связанных с замедленной стадией разряда ионизации. Это подтверждается данными ЦВА и расчётом коэффициентов диффузии.

### 3.2. Исследование переноса заряда в плёнке полиметилтиофена (ПМТ)

Циклические вольтамперограммы плёнки ПМТ в растворе 0.1M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> в ацетонитриле, а также зависимость логарифма токов анодных пиков от логарифма скорости развёртки приведены на Рис. 17.

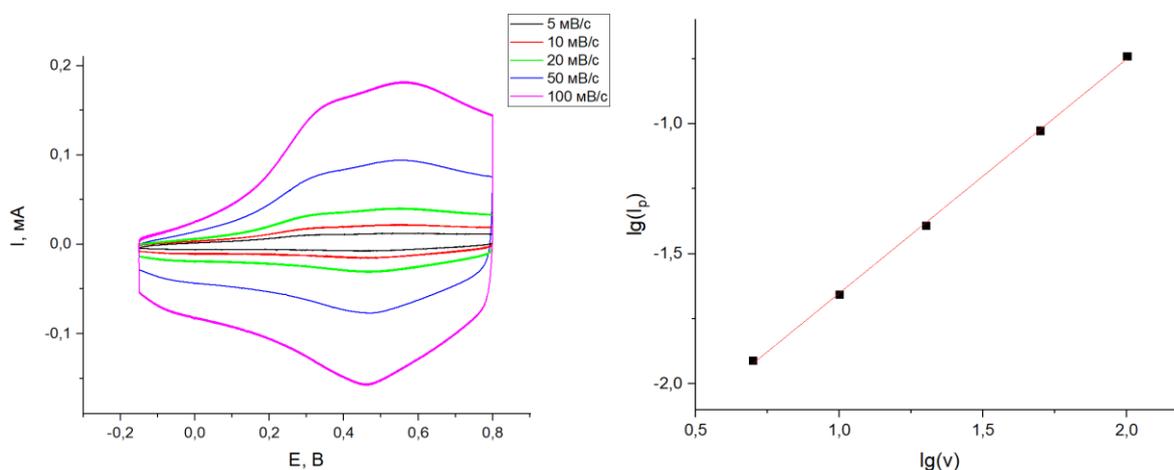


Рис. 17. ЦВА плёнки ПМТ в растворе 0.1M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> в ацетонитриле (слева) и зависимость логарифма токов анодных пиков от логарифма скорости развёртки потенциала (справа)

Зависимость токов анодных пиков от скорости развёртки потенциала линейна, что говорит об отсутствии диффузионного лимитирования переноса заряда (наклон 0.9). Что касается переноса заряда через границы раздела, его можно оценить из нормированных на скорость развёртки вольтамперограмм. Такие вольтамперограммы представлена на Рис. 18.

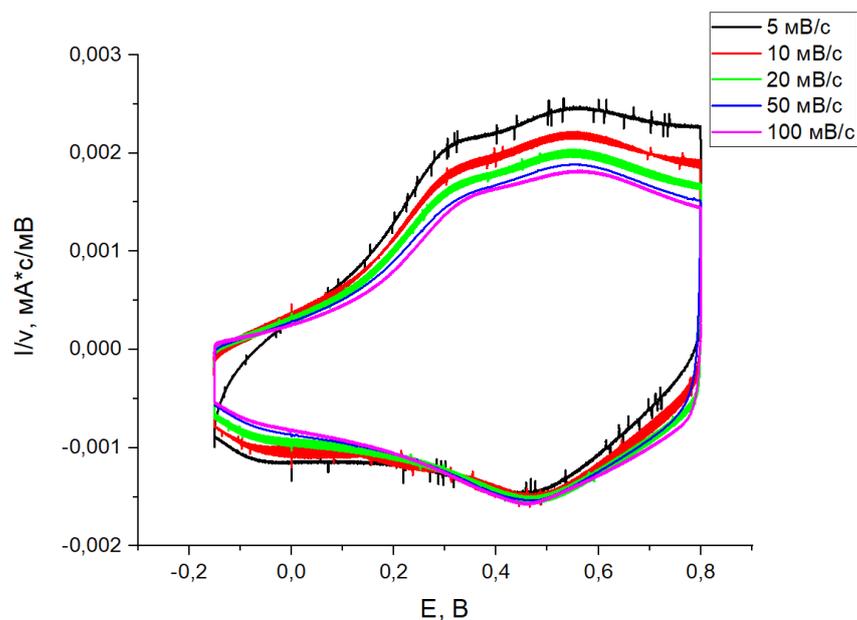


Рис. 18. Нормированные на скорость развёртки ЦВА ПМТ

Как и в случае с ПАНИ, потенциалы пиков ПМТ не меняются со скоростью развёртки, то есть медленная стадия разряда ионизации не лимитирует перенос заряда. Вероятно, данный полимер также претерпевает внутренние перестройки, связанные с набуханием полимера и изменением межцепочечных взаимодействий между его различными окисленными и восстановленными формами в процессе заряда. О наличии таких неравновесных изменений свидетельствует сохраняющаяся при любых скоростях развертки асимметрия анодных и катодных ветвей ЦВА.

Спектры электрохимического импеданса плёнки ПМТ, полученные в конце каждого шага ППТ, были обработаны с помощью эквивалентной модели, описанной в литературном обзоре на Рис. 8. Полученные спектры представлены на Рис. 19.

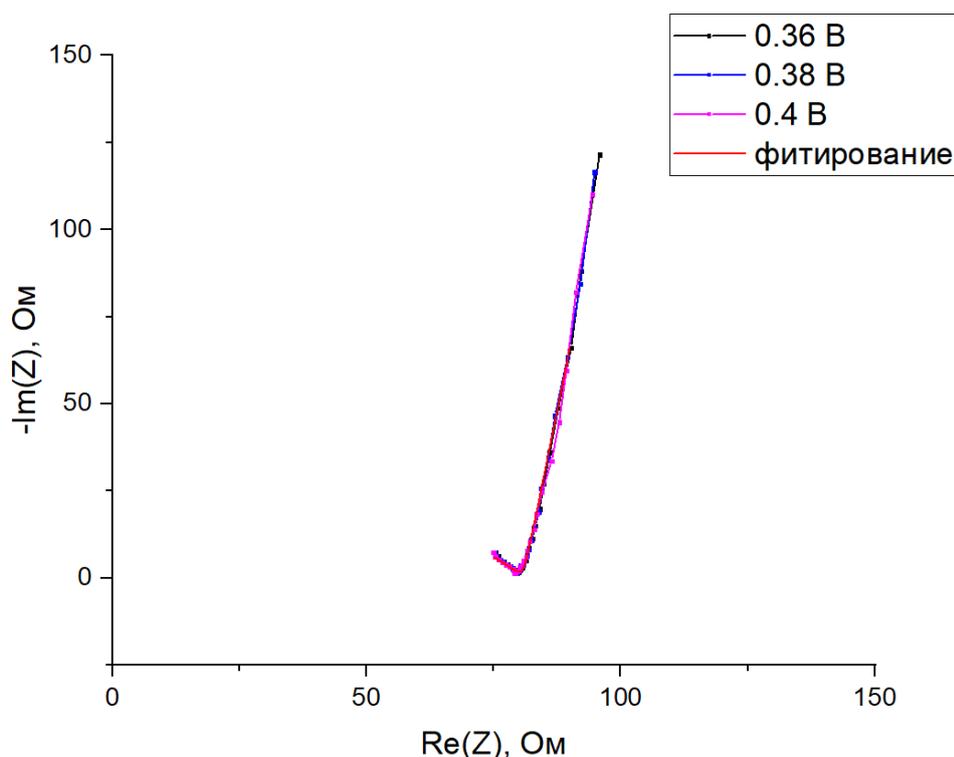


Рис. 19. Спектры электрохимического импеданса плёнки ПМТ в растворе 0.1M  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  в ацетонитриле при несущих потенциалах 0.36 В, 0.38 В и 0.4 В

Из спектров на Рис. 19 видно, что для данного полимера полуокружности фактически не наблюдается, а также спектры не меняются при изменении потенциала. По таким данным не получится рассчитать количество переносимых электронов по формуле (8). Поскольку полуокружность, отвечающая переносу заряда, видимо, очень мала, слабо различима и практически сразу переходит в область варбургской диффузии, можно предположить, что стадия разряда ионизации является быстрой и не лимитирует заряда/разряд, что согласуется с выводом, полученным в результате опыта ЦВА.

Для расчётов коэффициентов диффузии по модели Монтелла были построены зависимости вида  $I \cdot t^{1/2} - \lg(t)$  для каждого шага ППТ. Пример полученной кривой и её обработки по модели Монтелла представлен на Рис. 20.

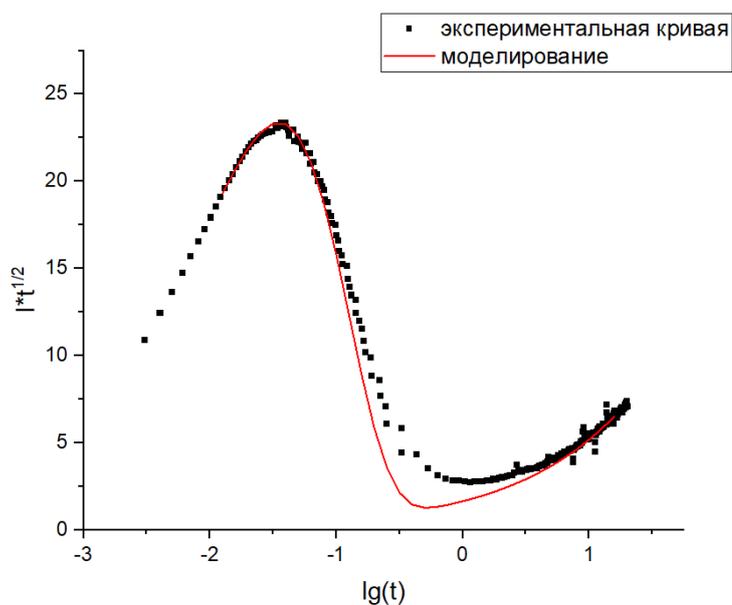


Рис. 20. Зависимость  $I \cdot t^{1/2} - \lg(t)$  для плёнки ПМТ

Диффузия в плёнке ПМТ хорошо описывается моделью Монтелла и обладает не слишком малым временем диффузии, что позволяет рассчитывать коэффициенты диффузии во всём выбранном диапазоне потенциалов. Полученная зависимость коэффициентов диффузии от потенциала представлена на Рис. 21.

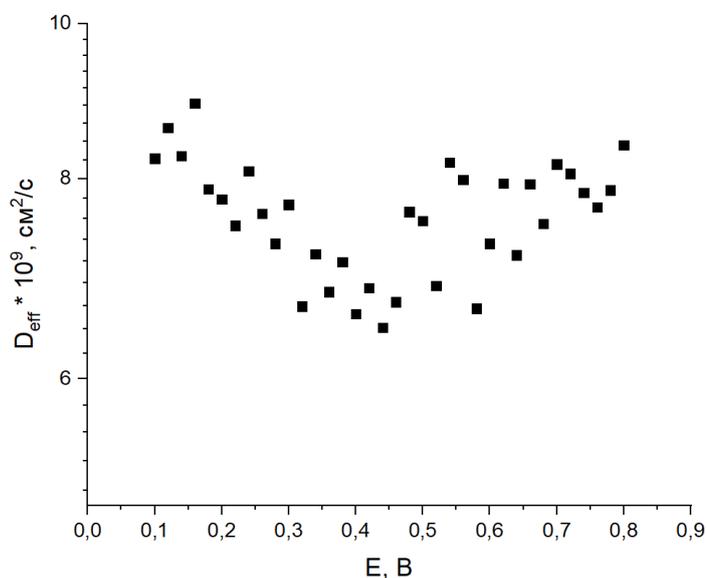


Рис. 21. Зависимость коэффициентов диффузии от потенциала для плёнки ПМТ

Удобно наложить коэффициенты диффузии на ЦВА, чтобы сопоставить окислительно-восстановительные процессы в полимере с изменением коэффициентов диффузии (Рис. 22).

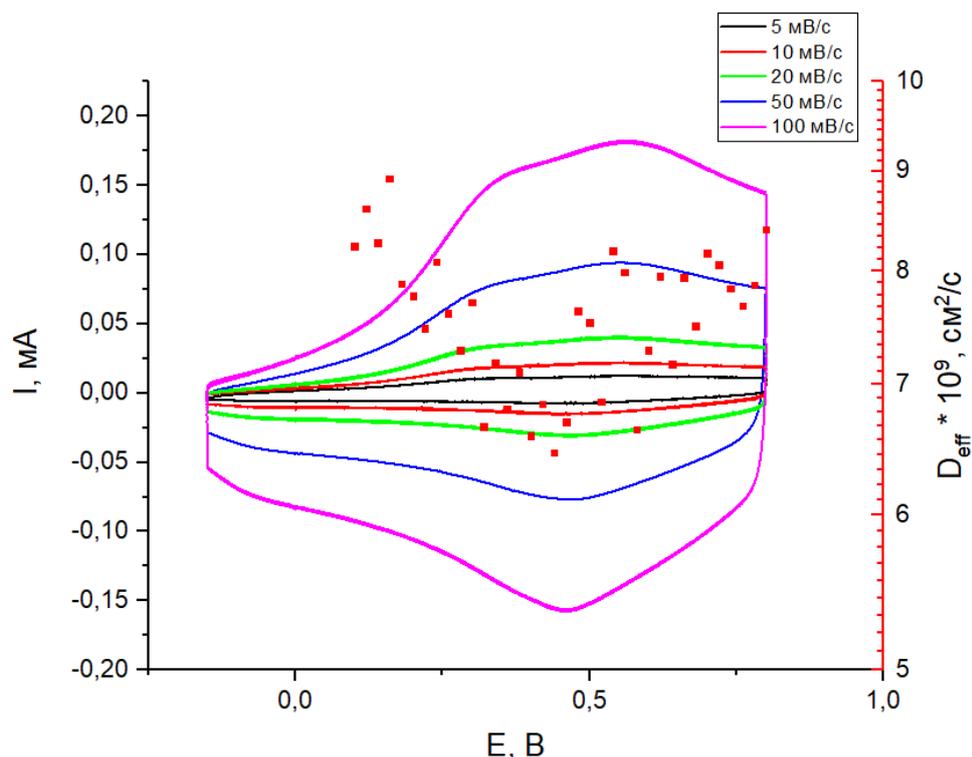


Рис. 22. ЦВА плёнки ПМТ с наложенными на неё коэффициентами диффузии

Как видно из Рис. 22, коэффициенты диффузии имеют минимум в области окислительно-восстановительного пика, что довольно часто наблюдается у проводящих полимеров.

В целом, характер переноса заряда образца ПМТ схож с образцом ПАНИ. Перенос заряда через границы электрод/плёнка полимера и плёнка полимера/раствор электролита, как и диффузия внутри плёнки быстрые для обоих образцов, у них отсутствуют как диффузионные ограничения, так и ограничения, связанные с переносом заряда через границы.

### 3.3. Исследование переноса заряда в плёнке полиоктилтиофена (ПОТ)

Циклические вольтамперограммы плёнки ПОТ в растворе 0.1M  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  в ацетонитриле, а также зависимость логарифма токов анодных пиков от логарифма скорости развёртки приведены на Рис. 23.

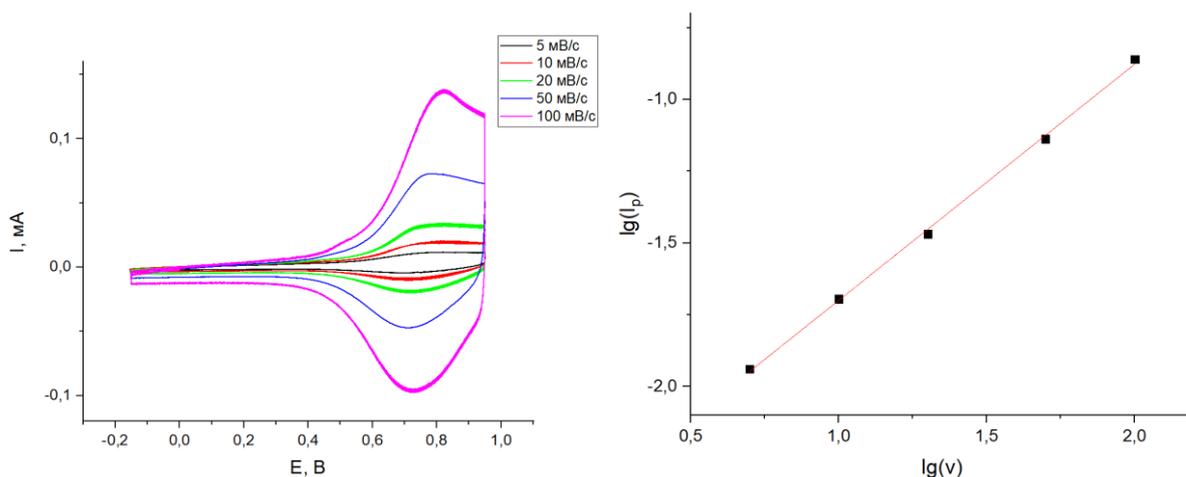


Рис. 23. ЦВА плёнки ПОТ в растворе 0.1M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> в ацетонитриле (слева) и зависимость логарифма токов анодных пиков от логарифма скорости развёртки потенциала (справа)

В данном полимере наклон зависимости логарифма токов анодных пиков от логарифма скорости развёртки потенциала составляет 0.82, что может говорить о смешанном влиянии диффузии и кинетики на перенос заряда. Влияние кинетического лимитирования можно увидеть на нормированных на скорость развёртки вольтамперограммах (Рис. 24).

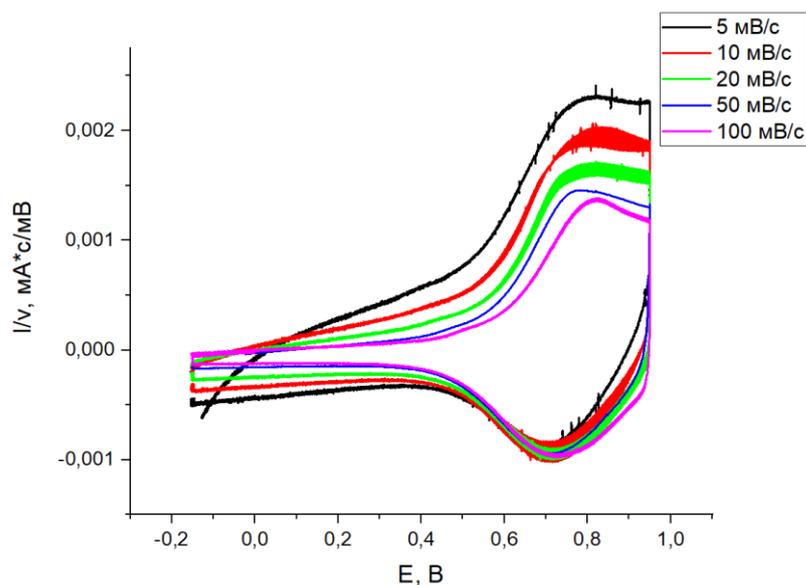


Рис. 24. Нормированные на скорость развёртки ЦВА ПОТ

Потенциалы пиков на Рис. 24 немного смещаются при увеличении скорости развёртки. Особенно хорошо это видно на кривых, полученных при скоростях 5 мВ/с и 100 мВ/с. Наличие такого (небольшого) смещения может указывать как на замедленность переноса заряда через границы электрод/полимер и полимер/электролит, так и на медленную диффузию.

Спектры электрохимического импеданса плёнки ПОТ, полученные в конце каждого шага ППТ, были обработаны с помощью эквивалентной модели, описанной в литературном обзоре на Рис. 8. Полученные спектры при несущих потенциалах 0.7 В, 0.72 В и 0.74 В представлены на Рис. 25.

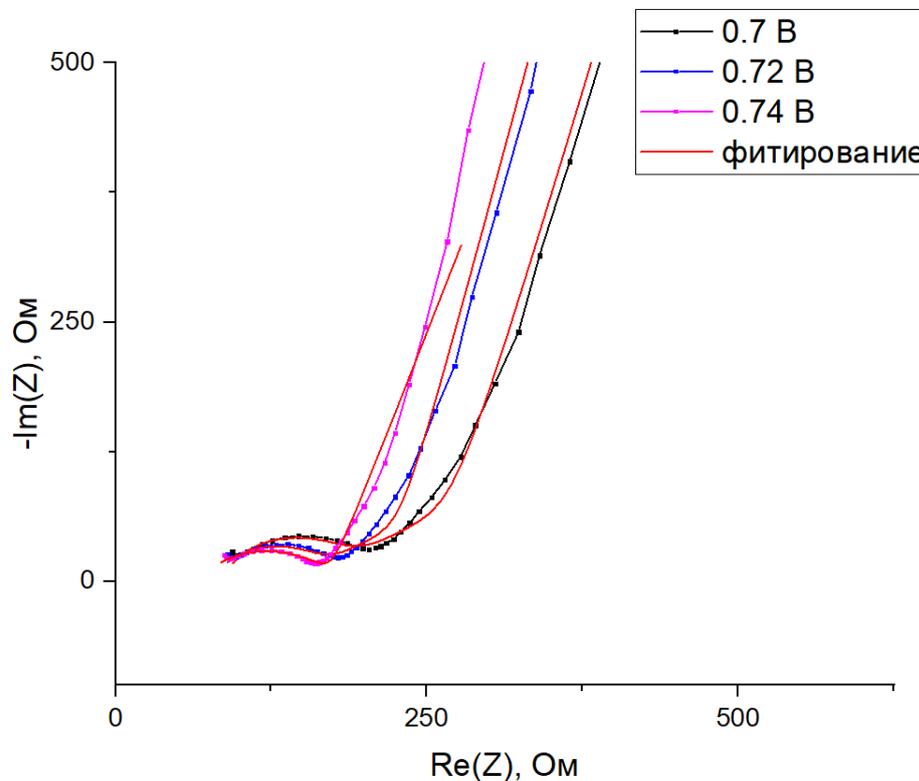


Рис. 25. Спектры электрохимического импеданса плёнки ПОТ в растворе 0.1М  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  в ацетонитриле при несущих потенциалах 0.7 В, 0.72 В и 0.74 В

Из Рис. 25 видно, что полуокружности на спектрах импеданса меняются с изменением потенциала, что позволяет определить количество переносимых электронов с использованием сопротивлений переноса заряда. Для этого была построена зависимость сопротивления переносу заряда от потенциала. Указанная зависимость представлена на Рис. 26.

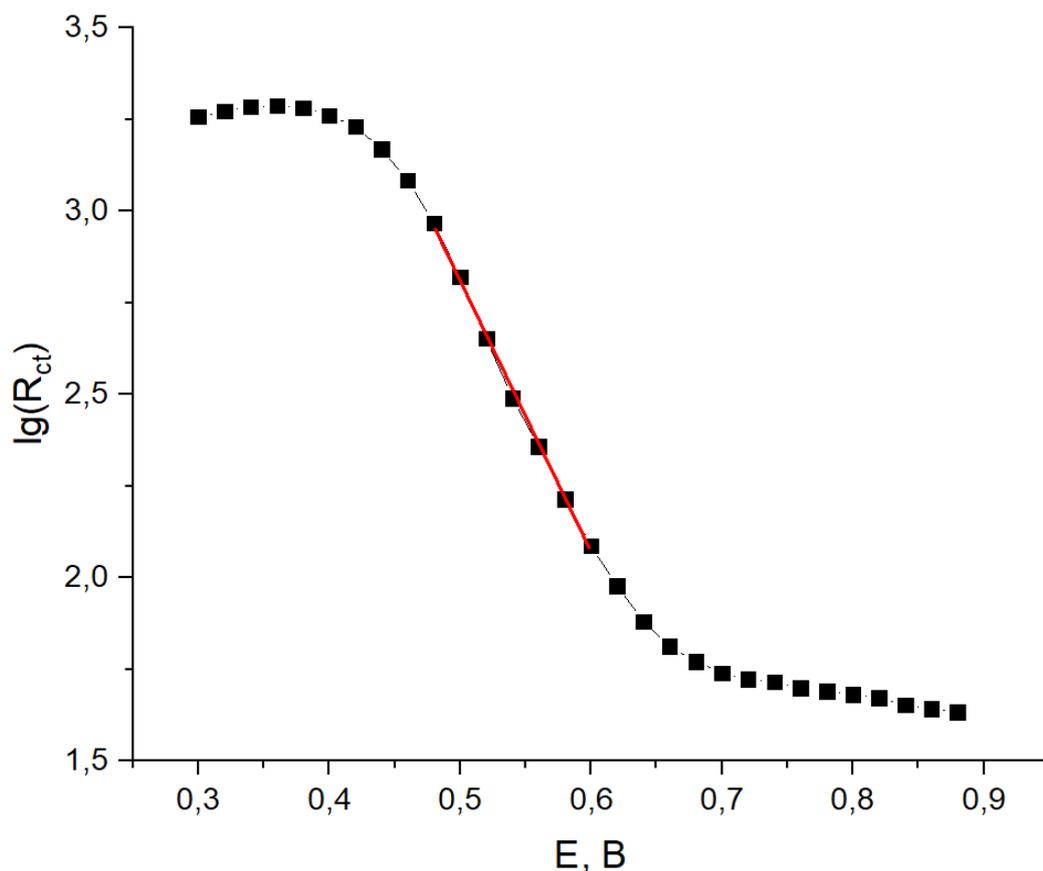


Рис. 26. Зависимость логарифма сопротивления переноса заряда от потенциала для плёнки ПОТ

Наклон выбранного участка на Рис. 26 равен  $-8.01$ , что говорит по формуле (8) об одном переносимом заряде в лимитирующей стадии. Это может быть как перенос электрона через границу токоёмник/проводящий полимер, так и перенос иона через границу проводящий полимер/раствор электролита.

Для расчётов коэффициентов диффузии по модели Монтелла были построены зависимости вида  $I^*t^{1/2} - \lg(t)$  для каждого шага ППТ. Пример полученной кривой и её обработки по модели Монтелла представлен на Рис. 27.

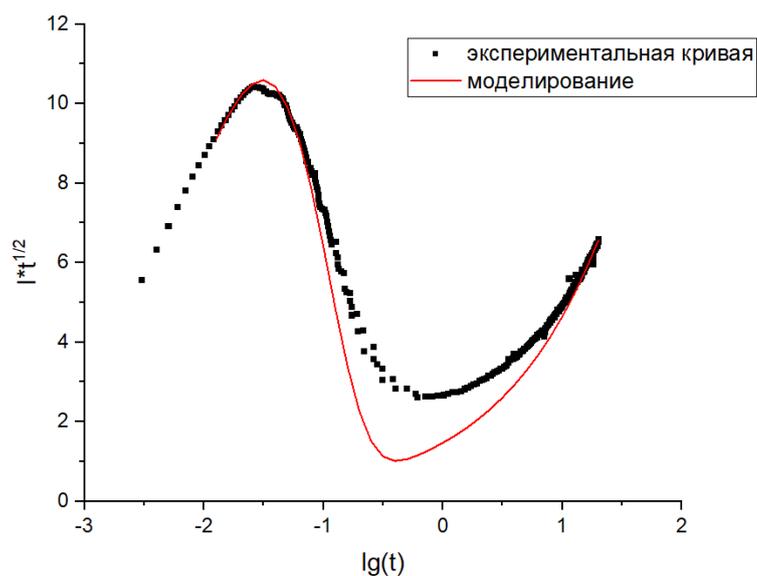


Рис. 27. Зависимость  $I*t^{1/2} - \lg(t)$  для плёнки ПОТ

Перенос заряда в плёнке ПОТ хорошо описывается моделью Монтелла, за исключением расхождения при переходе от области ограниченности плёнки к области влияния фоновых токов, обусловленным неоднородностью поверхности плёнки. Полученная зависимость коэффициентов диффузии от потенциала представлена на Рис. 28.

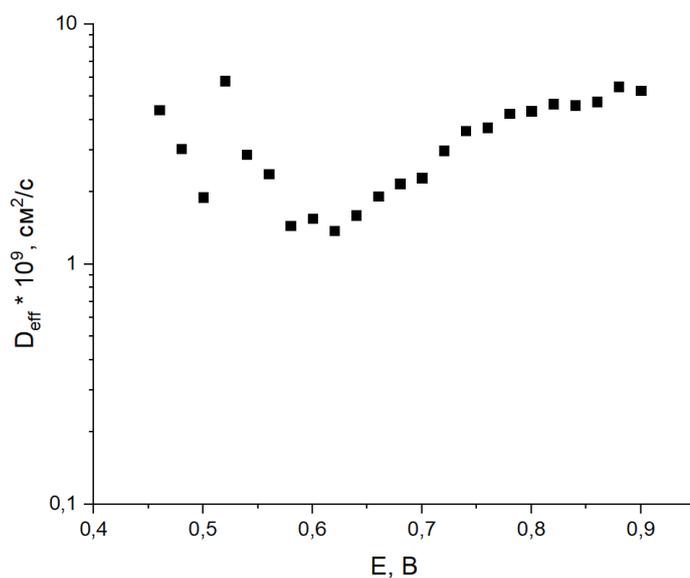


Рис. 28. Зависимость коэффициентов диффузии от потенциала для плёнки ПОТ

В данном случае также наблюдается минимум, его удобно рассмотреть на графике, представляющим собой наложение зависимости с Рис.28 на ЦВА. Данный график представлен на Рис. 29.

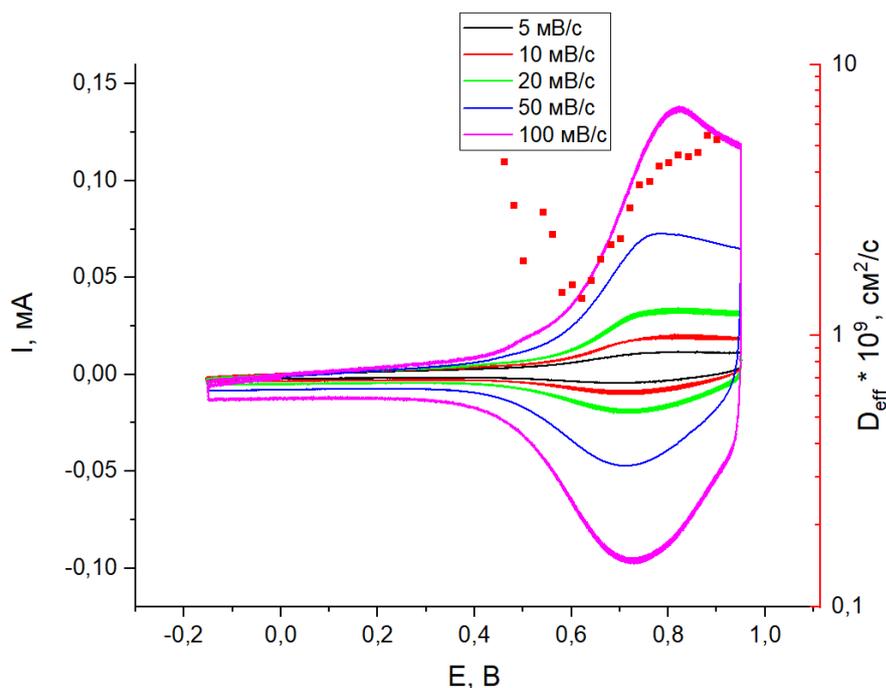


Рис. 29. ЦВА плёнки ПОТ с наложенными на неё коэффициентами диффузии

Минимум коэффициентов диффузии наблюдается в области возрастания токов в процессе окисления ПОТ. ПОТ, в отличие от ПАНИ и ПМТ, имеет небольшие диффузионные и кинетические ограничения переноса заряда.

### 3.4. Исследование переноса заряда в плёнке полидодецилтиофена (ПДТ)

Циклические вольтамперограммы плёнки ПДТ в растворе 0.1М  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  в ацетонитриле, а также зависимость логарифма токов анодных пиков от логарифма скорости развёртки приведены на Рис. 30.

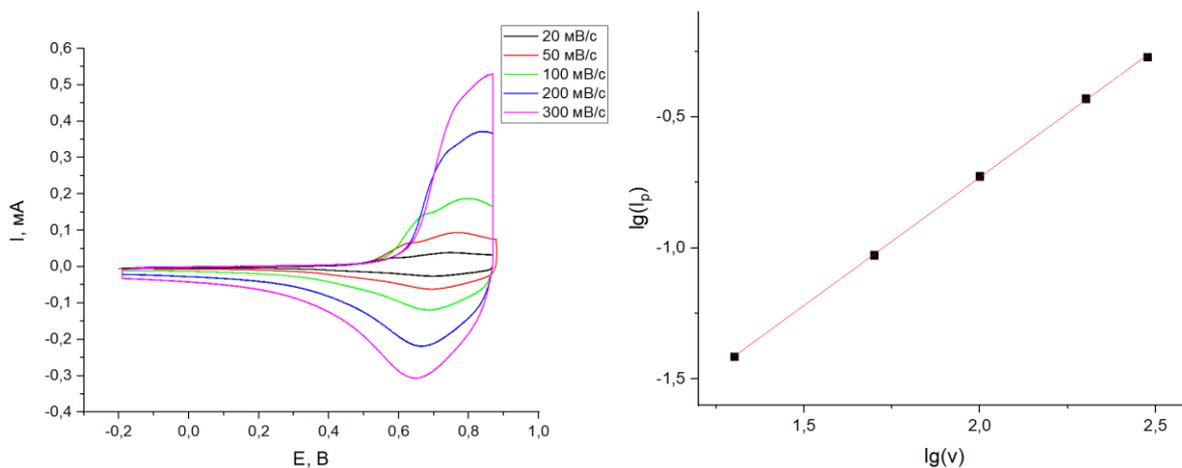


Рис. 30. ЦВА плёнки ПДТ в растворе 0.1М  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  в ацетонитриле (слева) и зависимость логарифма токов анодных пиков от логарифма скорости развёртки потенциала (справа)

Зависимость логарифма токов анодных пиков от логарифма скорости развёртки потенциала линейна (наклон 0.97), что говорит об отсутствии диффузионного лимитирования переноса заряда. Наклон близок к наклону, указывающему на кинетические ограничения. Подтвердить это можно при помощи нормированных на скорость развёртки ЦВА. Данные вольтамперограммы представлены на Рис. 31.

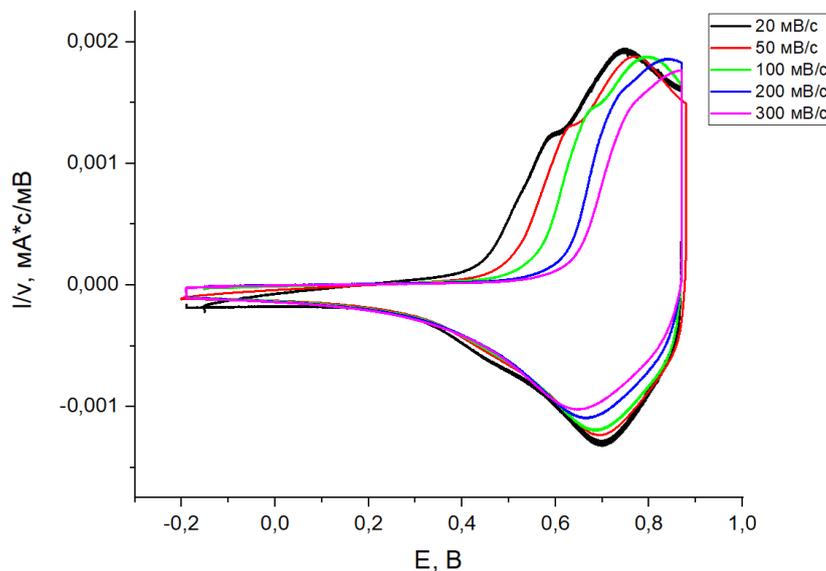


Рис. 31. Нормированные на скорость развёртки ЦВА ПДДТ

Как видно из Рис. 31, потенциалы пиков окисления ПДДТ сильно смещаются с изменением скорости развёртки, что говорит о том, что замедленная стадия разряда ионизации лимитирует переноса заряда.

Спектры электрохимического импеданса плёнки ПДДТ, полученные в конце каждого шага ППТ, были обработаны с помощью эквивалентной модели, описанной в литературном обзоре на Рис. 8. Полученные спектры при несущих потенциалах 0.5 В, 0.52 В и 0.54 В представлены на Рис. 32.

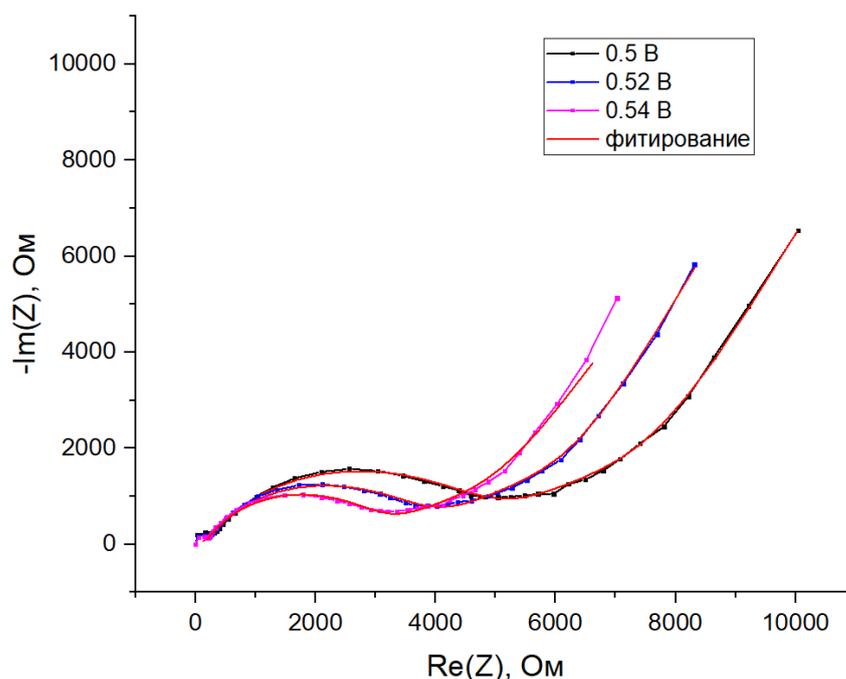


Рис. 32. Спектры электрохимического импеданса плёнки ПДДТ в растворе 0.1M  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  в ацетонитриле при несущих потенциалах 0.5 В, 0.52 В и 0.54 В

Из Рис. 32 видно, что полуокружности на спектрах импеданса меняются с изменением потенциала и хорошо описываются эквивалентной схемой, что позволяет определить количество переносимых электронов с использованием сопротивлений переноса заряда. Для этого были построены зависимости сопротивления переносу заряда от потенциала. Полученная зависимость представлена на Рис. 33.

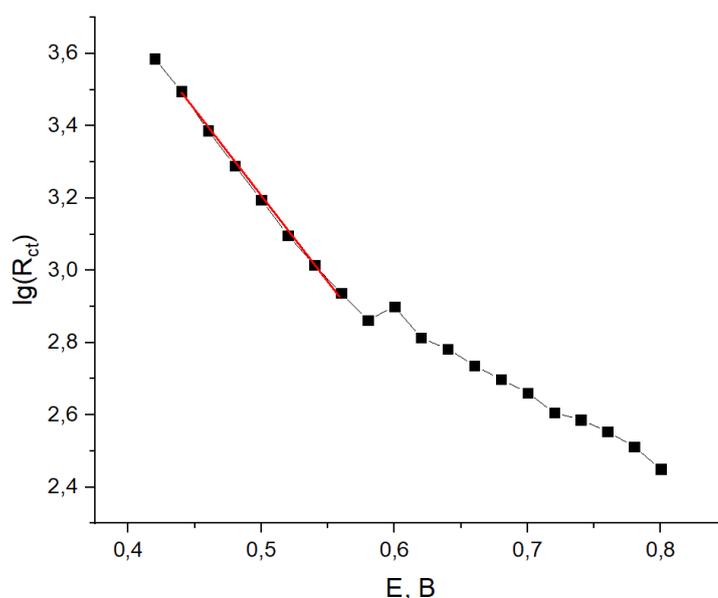


Рис. 33. Зависимость сопротивления переноса заряда от потенциала для плёнки ПДДТ  
Сопротивления переносу заряда образца ПДДТ (Рис.33) действительно значительно больше в области потенциалов анодного пика ЦВА (по сравнению со

всеми предыдущими образцами). Таким образом, вывод о лимитирующей стадии разряда ионизации формы ЦВА-кривых подтверждается спектрами импеданса. Наклон выбранного участка на Рис. 33 равен -6.15, что ближе всего соответствует переносу одного заряда по формуле (8). Это может быть как перенос электрона через границу токоёмник/проводящий полимер, так и перенос иона через границу проводящий полимер/раствор электролита.

Для расчётов коэффициентов диффузии по модели Монтелла были построены зависимости вида  $I^*t^{1/2} - \lg(t)$  для каждого шага ППТ. Пример полученной кривой и её обработки по модели Монтелла представлен на Рис. 34.

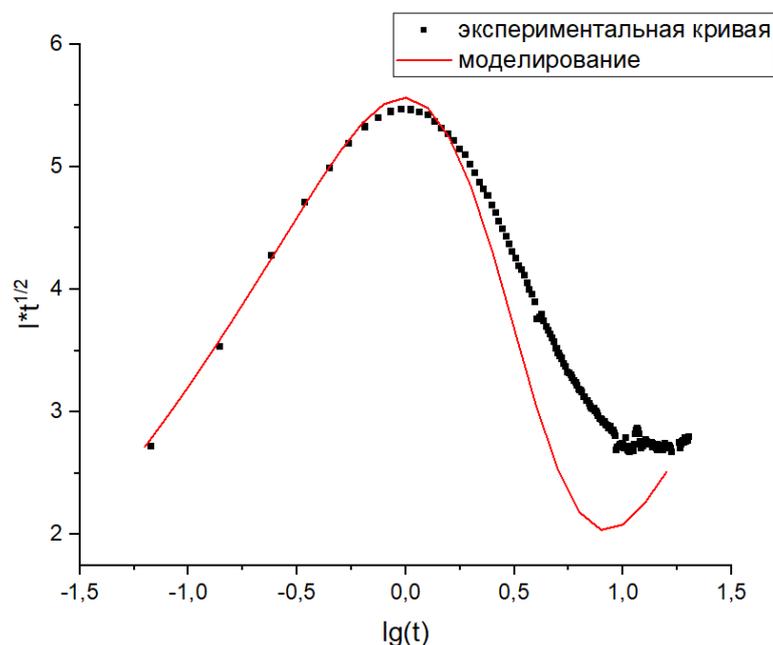


Рис. 34. Зависимость  $I^*t^{1/2} - \lg(t)$  для плёнки ПДДТ

Как видно из Рис. 34, экспериментальная кривая начинает отличаться от модели в области ограниченности диффузии толщиной плёнки. Данное отклонение может быть объяснено неоднородностью плёнки полимера, которая возникает в процессе электрополимеризации. Несмотря на это, модель неплохо описывает пик, то есть перенос заряда через границу раствор/плёнка.

Полученная зависимость коэффициентов диффузии от потенциала представлена на Рис. 35.

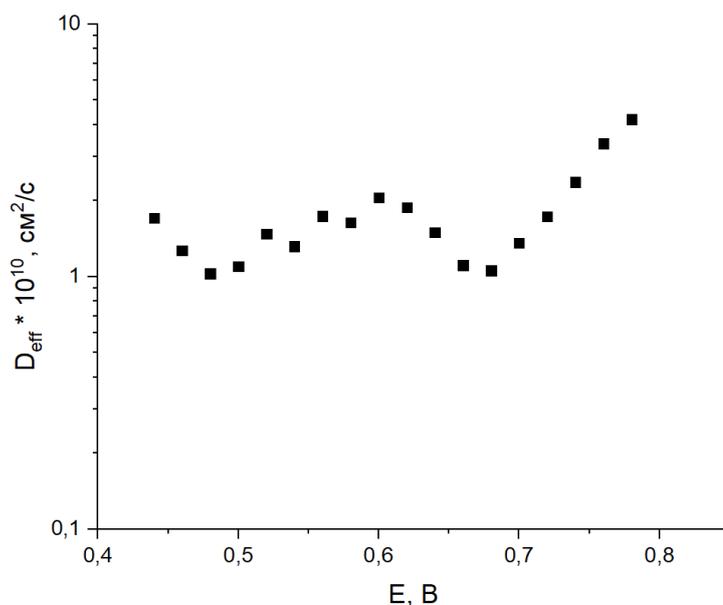


Рис. 35. Зависимость коэффициентов диффузии от потенциала для плёнки ПДДТ

В данном полимере также имеется минимум коэффициента диффузии в области, приближающейся к пику окисления. Это подтверждается на графике ЦВА с наложенной зависимостью коэффициентов диффузии от потенциала (Рис. 36).

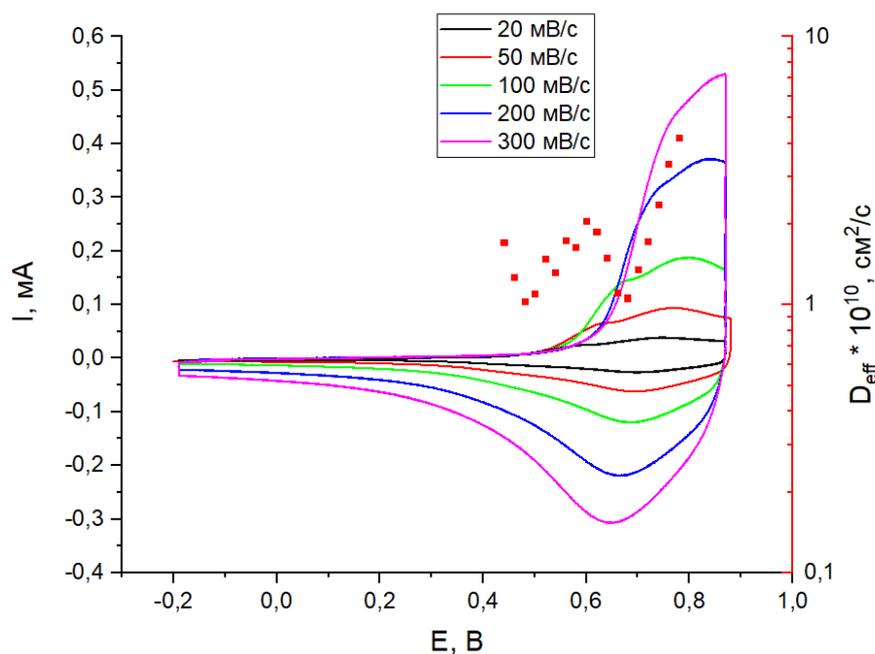


Рис. 36. ЦВА плёнки ПДДТ с наложенными на неё коэффициентами диффузии

В полимере ПДДТ обнаруживается заметное кинетическое лимитирование переноса заряда, что видно из данных ЦВА и СЭИ. Перенос заряда через границы электрод/плёнка полимера и плёнка полимера/раствор лимитирует процесс заряжения плёнки, тогда как диффузия влияет несущественно.

### 3.5. Исследование переноса заряда в плёнке поли-3,4-этилендиокситиофена с полистиролсульфонатом (ПЕДОТ:ПСС)

Циклические вольтамперограммы плёнки ПЕДОТ:ПСС полученной из коммерческого 1.3%(масс.) раствора ПЕДОТ:ПСС с добавлением к нему двух объемов раствора с  $\text{LiClO}_4$  с концентрациями 0М (плёнка проводящего полимера без соли  $\text{LiClO}_4$ ), 0.1М и 0.5М, а также зависимости логарифма тока пика от логарифма скорости развёртки представлены на Рис. 37-39. Для ЦВА плёнки без соли отсутствуют выраженные пики и участки плато, поэтому в качестве токов пиков были выбраны токи посередине ЦВА (при 0.3В).

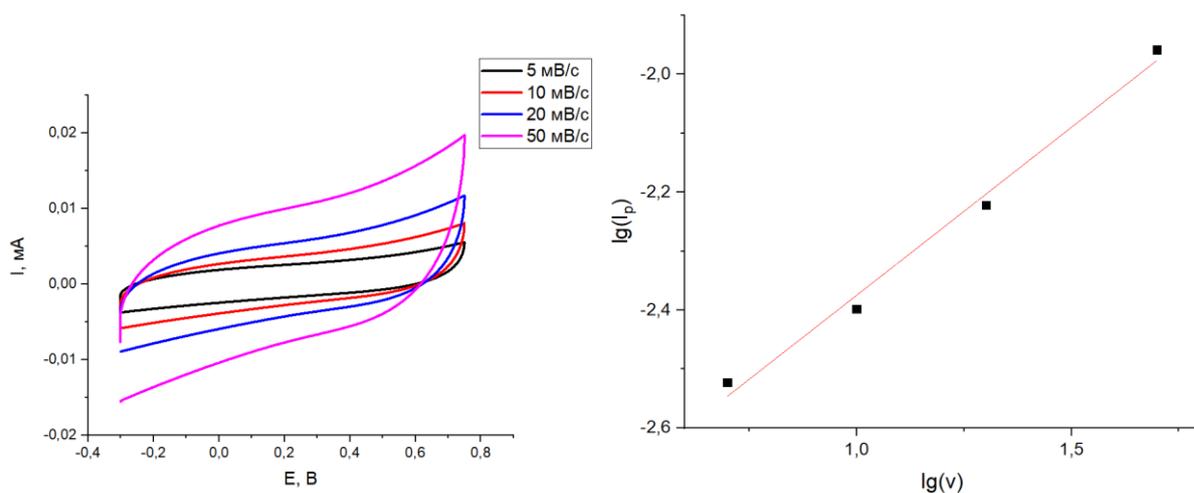


Рис. 37. ЦВА плёнки ПЕДОТ:ПСС без  $\text{LiClO}_4$  в растворе 0.1М  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  в ацетонитриле (слева) и зависимость логарифма тока пика от логарифма скорости развёртки (справа)

Наклон зависимости логарифма тока пика от логарифма скорости развёртки для образца без добавки соли (Рис. 37) составляет 0.56, что указывает на диффузионное лимитирование, которое может быть объяснено меньшей пористостью образца без соли, что приводит к замедлению диффузии частиц внутрь плёнки.

Для концентрации соли 0.1М на ЦВА отсутствуют выраженные пики, поэтому в качестве токов пика были выбраны токи плато.

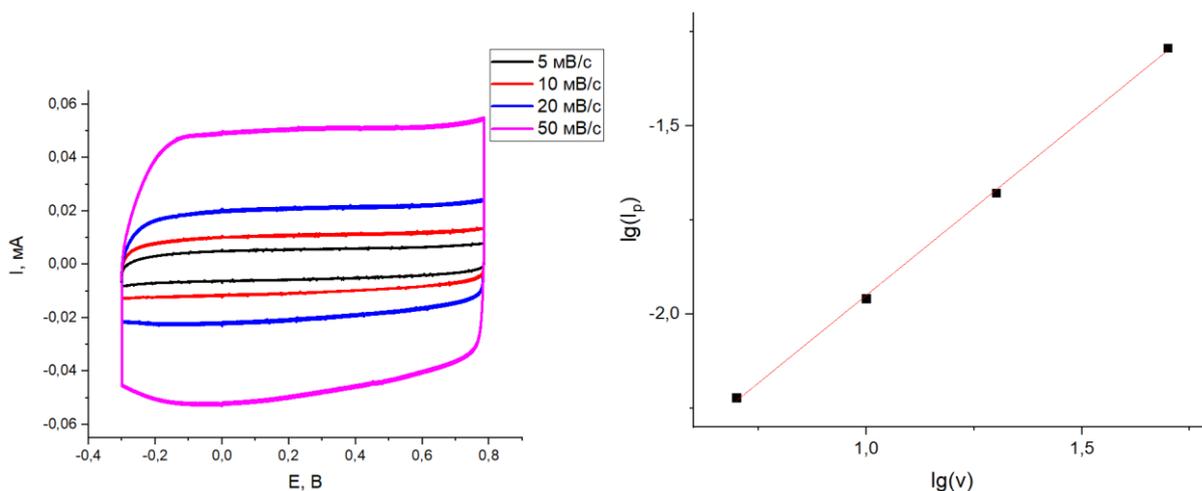


Рис. 38. ЦВА плёнки ПЕДОТ:ПСС с 0.1 М LiClO<sub>4</sub> в растворе 0.1М Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> в ацетонитриле (слева) и зависимость логарифма тока пика от логарифма скорости развёртки (справа)

Наклон зависимости  $\lg(I_p) - \lg(v)$  на Рис. 38 равен 0.93, что сильно отличается от образца без соли. Диффузия больше не лимитирует перенос заряда в плёнке проводящего полимера.

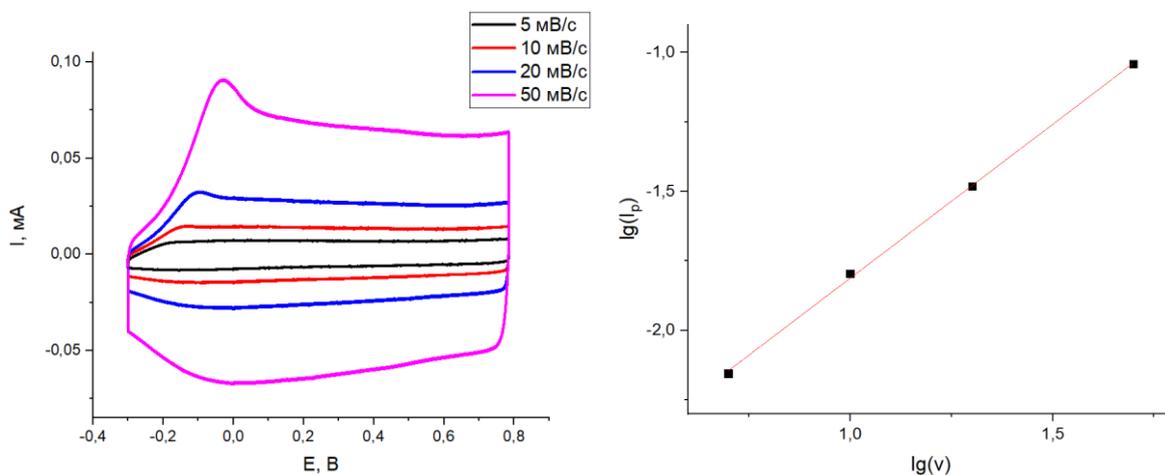


Рис. 39. ЦВА плёнки ПЕДОТ:ПСС с 0.5 М LiClO<sub>4</sub> в растворе 0.1М Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> в ацетонитриле (слева) и зависимость логарифма тока пика от логарифма скорости развёртки (справа)

Наклон зависимости логарифма тока пика от логарифма скорости развёртки для образца с добавкой 0.5М соли составляет 1.1, что ещё более отдаляет перенос заряда в плёнке полимера от диффузионного лимитирования.

Все плёнки показывают электрохимическую активность в широкой области потенциалов, что продемонстрировано на циклических вольтамперограммах, представленных выше. При этом с увеличением концентрации LiClO<sub>4</sub> увеличивается

электрохимическая активность, что может улучшать свойства связующих с большей концентрацией соли в литий-ионных аккумуляторах. Кроме того, форма вольтамперограмм на Рис. 37-39 напоминает ЦВА суперконденсаторов, что может свидетельствовать об увеличении ёмкостных характеристик связующего.

Для проверки кинетического лимитирования переноса заряда были построены нормированные на скорость развёртки ЦВА-кривые. Пример таких ЦВА-кривых для образца с добавкой 0.1M LiClO<sub>4</sub> приведён на Рис. 40. Из него видно, что отклик плёнки ПЕДОТ:ПСС с 0.1 M LiClO<sub>4</sub> не изменяется со скоростью развёртки, следовательно, можно говорить об отсутствии существенных ограничений, связанных со стадией разряда ионизации.

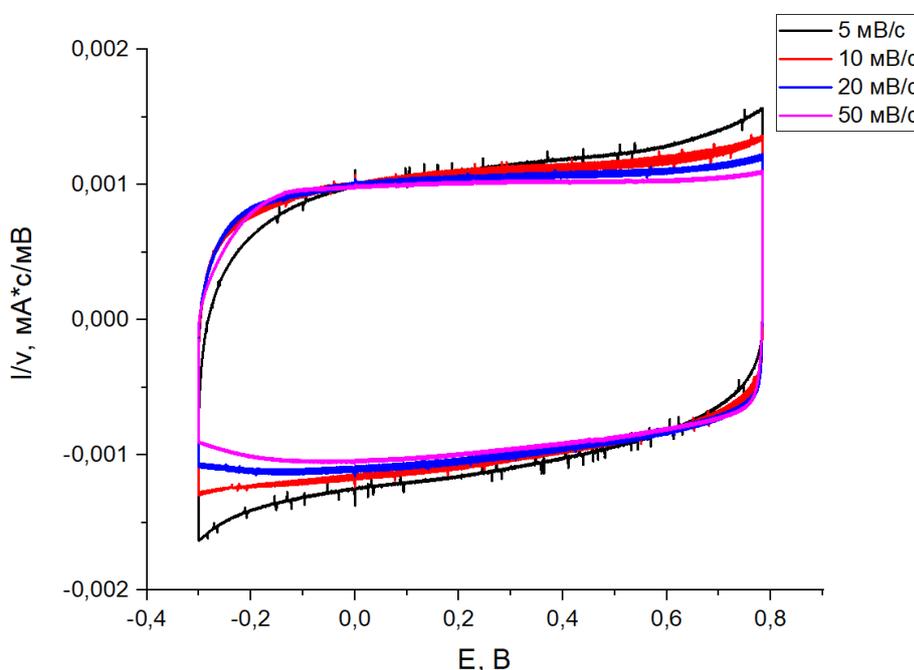


Рис. 40. Нормированные на скорость развёртки ЦВА ПЕДОТ:ПСС

Спектры электрохимического импеданса плёнки ПЕДОТ:ПСС с добавкой 0.5M LiClO<sub>4</sub>, полученные в конце каждого шага ППТ, были обработаны с помощью эквивалентной модели, описанной в литературном обзоре на Рис. 8. Полученные спектры при несущих потенциалах 0.19 В, 0.22 В и 0.25 В представлены на Рис. 41. Для плёнок с добавкой 0.1M LiClO<sub>4</sub> и без добавки соли спектры электрохимического импеданса имеют схожий характер.

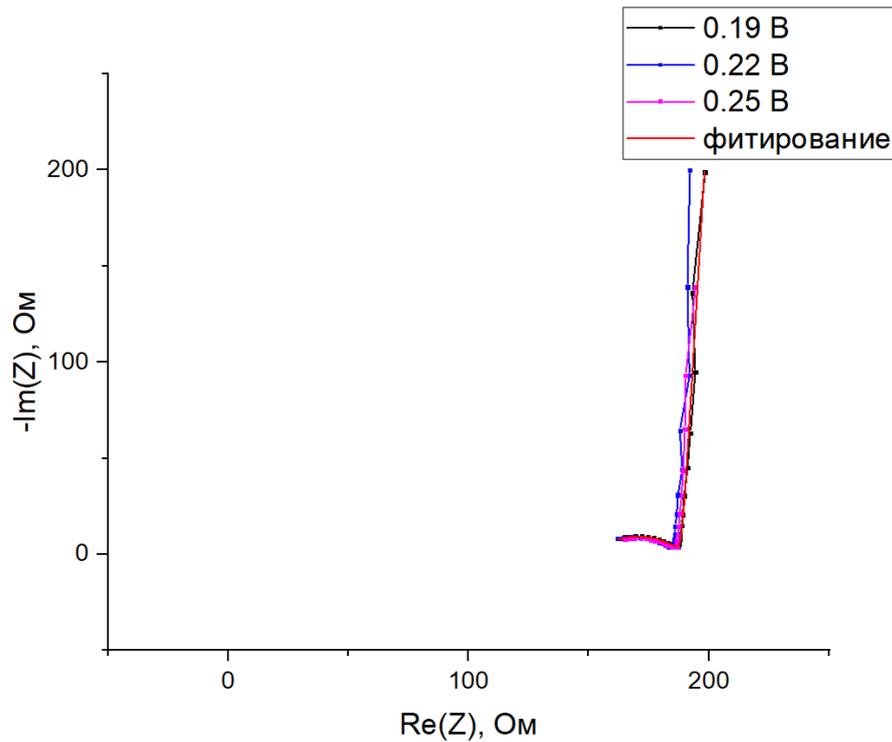


Рис. 41. Спектры электрохимического импеданса плёнки ПЕДОТ:ПСС с 0.5М LiClO<sub>4</sub> в растворе 0.1М Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> в ацетонитриле при несущих потенциалах 0.19 В, 0.22 В и 0.25 В

Из Рис. 41 видно, что на полученных зависимостях можно выделить полуокружности, описывающие перенос заряда с определённым сопротивлением через границу плёнка/раствор электролита. Однако положение полуокружностей не меняется с изменением потенциала, что не позволяет проводить расчёт количества переносимых электронов. В целом, спектр импеданса носит ёмкостной характер.

Для расчётов коэффициентов диффузии по модели Монтелла были построены зависимости вида  $I \cdot t^{1/2} - \lg(t)$  для каждого шага ППТ. Примеры полученных кривых и их обработки по модели Монтелла для плёнок с различными концентрациями LiClO<sub>4</sub> представлены на Рис. 42-44.

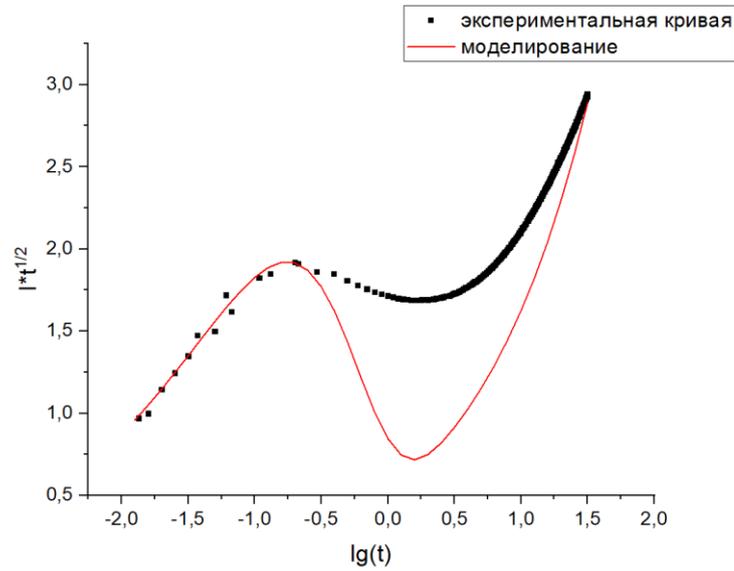


Рис. 42. Зависимость  $I*t^{1/2} - \lg(t)$  для плёнки ПЕДОТ:ПСС без добавления  $\text{LiClO}_4$

Как видно из Рис. 42, модель Монтелла плохо описывает диффузию в плёнке без добавки соли. Влияние фоновых токов слишком велико и мешает точному определению коэффициентов диффузии. Гораздо лучше описывается диффузия в плёнках с добавлением  $\text{LiClO}_4$  (Рис. 43-44).

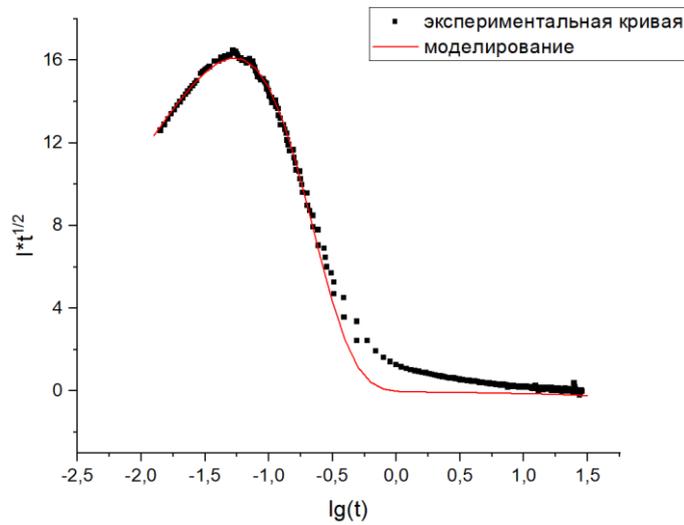


Рис. 43. Зависимость  $I*t^{1/2} - \lg(t)$  для плёнки ПЕДОТ:ПСС с  $0.1\text{M LiClO}_4$

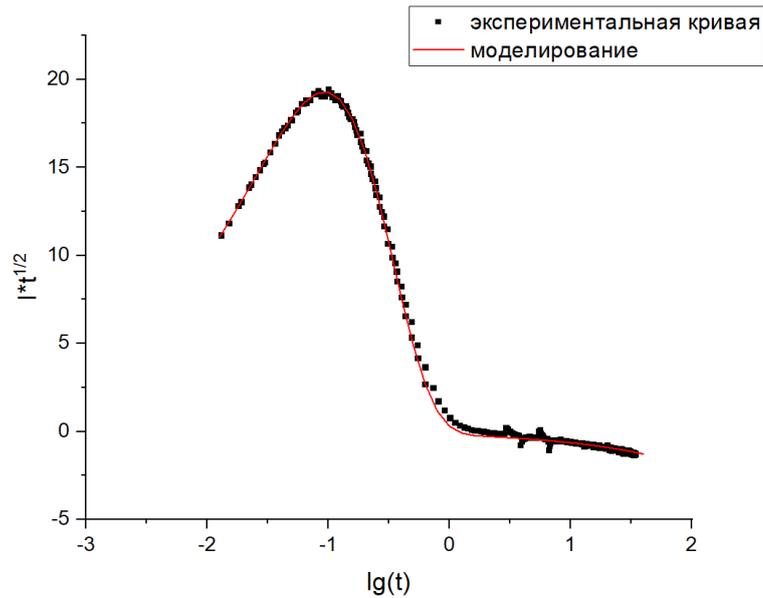


Рис. 44. Зависимость  $I*t^{1/2} - \lg(t)$  для плёнки ПЕДОТ:ПСС с 0.5M LiClO<sub>4</sub>

Кривые на Рис. 43-44 хорошо аппроксимируются по модели Монтелла. На них отчётливо видна область возрастания тока, обусловленная замедленным переносом заряда через границу, а также область спада за счёт ограниченности толщины плёнки.

Зависимости коэффициентов диффузии, рассчитанных по модели Монтелла, от потенциала для плёнок ПЕДОТ:ПСС полученных из растворов с различными концентрациями LiClO<sub>4</sub> представлены на Рис. 45.

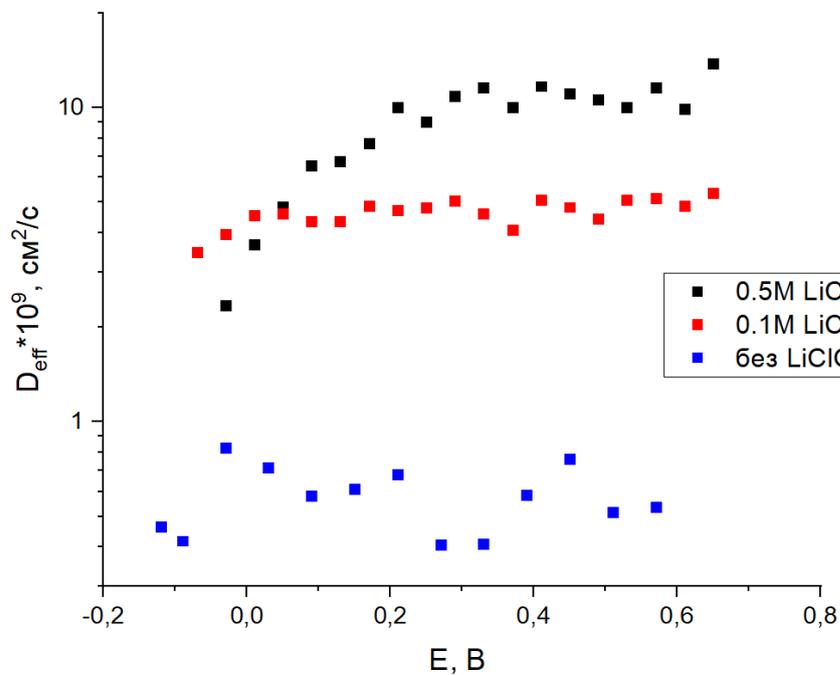


Рис. 45. Зависимость коэффициентов диффузии от потенциала для плёнок ПЕДОТ:ПСС с LiClO<sub>4</sub> разных концентраций

Из Рис. 45 видно, что коэффициенты диффузии возрастают с увеличением концентрации соли. Это может говорить об улучшении электрохимических свойств образцов с более высокой концентрацией  $\text{LiClO}_4$  за счет увеличения пористости/рыхлости пленок.

Сравнение полученных коэффициентов диффузии для всех исследуемых полимеров приведено на Рис. 46.

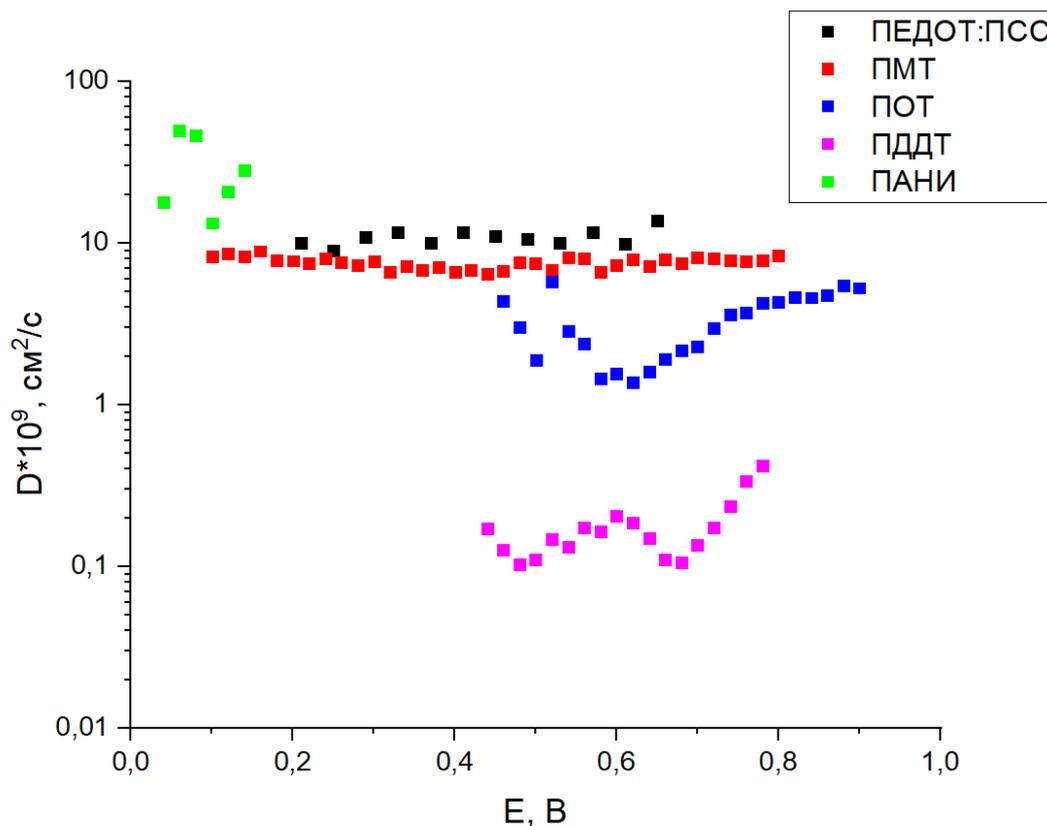


Рис. 46. Зависимости коэффициентов диффузии от потенциала для всех исследуемых полимеров

Из Рис. 46 видно, что для исследуемых образцов коэффициенты диффузии находятся в диапазоне от  $10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с до  $10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с. Наименьшие значения наблюдаются для образца ПДДТ, наибольшие – для ПАНИ. Для образцов ПОТ и ПДДТ наблюдаются минимумы коэффициентов диффузии при приближении к потенциалам окислительно-восстановительных пиков, что может отрицательно сказываться на электрохимических характеристиках аккумуляторов при использовании данных полимеров в них.

В целом, образец ПЕДОТ:ПСС наиболее предпочтителен в качестве проводящего связующего для литий-ионных аккумуляторов, так как его область проводимости и электроактивности очень широкая. Также, он предпочтителен из-за отсутствия каких-либо серьёзных диффузионных либо кинетических ограничений.

ПМТ также является подходящим кандидатом вследствие своей широкой области проводимости, а также постоянством коэффициентов диффузии в исследуемом диапазоне потенциалов.

## Выводы

В процессе работы были исследованы процессы переноса заряда в наиболее перспективных в качестве связующих литий-ионных аккумуляторах электроактивных полимерах: полианилин (ПАНИ), полиметилтиофен (ПМТ), полиоктилтиофен (ПОТ), полидодецилтиофен (ПДДТ) и полиэтилендиокситиофен с ионным допантом полистиролсульфонатом (ПЕДОТ:ПСС). Основные результаты представлены ниже:

- Для всех исследуемых полимеров диффузия частиц через плёнку не является лимитирующей стадией переноса заряда (кроме образца ПЕДОТ:ПСС, полученного из раствора без добавления электролита  $\text{LiClO}_4$ ). Кинетика не является лимитирующей стадией переноса заряда для образцов ПАНИ, ПМТ, а также ПЕДОТ:ПСС. Небольшая замедленность переноса заряда через границы электрод/проводящий полимер и проводящий полимер/раствор электролита замечена для образца ПОТ. В полимере ПДДТ наблюдается заметное лимитирование стадией разряда ионизации.
- Новый метод расчёта количества переносимого заряда в элементарном акте лимитирующей стадии был опробован в данной работе. Оценено количество переносимых зарядов для трёх полимеров: ПАНИ, ПОТ и ПДДТ. Числа переносимых зарядов следующие: 2 заряда для ПАНИ, 1 для ПОТ, 1 для ПДДТ. Полуокружности на спектрах электрохимического импеданса для ПМТ и ПЕДОТ:ПСС при различных потенциалах не меняются, что не позволяет рассчитать количество переносимых зарядов для этих полимеров.
- Модель Монтелла была использована для расчёта коэффициентов диффузии исследуемых образцов. Выявлено, что модель применима для образцов, у которых коэффициент диффузии выше, чем  $10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ . Для исследуемых образцов наблюдаются коэффициенты диффузии порядков  $10^{-8} \div 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$
- На основании полученных данных о переносе заряда в изучаемых проводящих полимерах определено, что наиболее предпочтительными для использования в качестве связующего в литий-ионных аккумуляторах являются ПЕДОТ:ПСС и ПМТ за счёт быстрого переноса заряда, а также широкой области проводимости и электроактивности.

**Список литературы**

1. Yoshino A. Development of the Lithium-Ion Battery and Recent Technological Trends // *Lithium-Ion Batteries*. Elsevier, 2014. P. 1–20.
2. Bresser D., Paillard E., Passerini S. Chapter 6 - Lithium-ion batteries (LIBs) for medium- and large-scale energy storage: current cell materials and components // *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage*. Elsevier Ltd., 2015. Vol. 1. 125–211 p.
3. Nguyen V.A., Kuss C. Review — Conducting Polymer-Based Binders for Lithium-Ion Batteries and Beyond // *J. Electrochem. Soc.* IOP Publishing, 2020. Vol. 167.
4. Chen H. et al. Exploring Chemical, Mechanical, and Electrical Functionalities of Binders for Advanced Energy-Storage Devices. 2018.
5. Scipioni R. et al. Electron microscopy investigations of changes in morphology and conductivity of LiFePO<sub>4</sub>/C electrodes // *J. Power Sources*. Elsevier B.V, 2016. Vol. 307. P. 259–269.
6. Jing Zhao, Xu Yang Y.Y. Moving to Aqueous Binder A Valid Approach to Achieving High-Rate Capability and Long-Term Durability for Sodium-Ion Battery // *Adv. Sci.* 2018.
7. Zhong H. et al. Carboxymethyl chitosan / conducting polymer as water-soluble composite binder for LiFePO<sub>4</sub> cathode in lithium ion batteries // *J. Power Sources*. Elsevier B.V, 2016. Vol. 336. P. 107–114.
8. Eliseeva S.N. et al. Effects of conductive binder on the electrochemical performance of lithium titanate anodes // *Solid State Ionics*. Elsevier, 2019. Vol. 333. P. 18–29.
9. Komsiyiska L., Ostera O. Electrochemical Stability of PEDOT:PSS as Cathodic Binder for Li-Ion Batteries. 2015.
10. Eliseeva S.N. et al. Electrochemical impedance spectroscopy characterization of LiFePO<sub>4</sub> cathode material with carboxymethylcellulose and poly-3,4-ethylenedioxythiophene/polystyrene sulfonate // *Electrochim. Acta*. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 227. P. 357–366.
11. Tong J. et al. Conductive Polyacrylic Acid-Polyaniline as a Multifunctional Binder for Stable Organic Quinone Electrodes of Lithium-Ion Batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. Vol. 12.
12. Gao H. et al. Significantly Raising the Cell Performance of Lithium Sulfur Battery via the Multifunctional Polyaniline Binder // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 232. P. 414–421.
13. Liu L. et al. Polythiophene as a cathode material for lithium batteries with high capacity and good cycling stability // *React. Funct. Polym.* Elsevier Ltd, 2012. Vol. 72, № 1. P. 45–49.
14. Guo H. et al. Synthesis and electrochemical performance of LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/polythiophene composite as cathode materials for lithium ion batteries // *J. Power Sources*. Elsevier B.V, 2014. Vol. 247. P. 117–126.
15. Ling M. et al. Multifunctional SA-PProDOT Binder for Lithium Ion Batteries // *Nano Lett.* 2015. Vol. 15. P. 4440–4447.
16. Rountree K.J. et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry // *J. Chem. Educ.* 2017.
17. Емельянова Ю. et al. Импедансная спектроскопия: теория и применение. 2017. 54 p.
18. Montella C. Apparent diffusion coefficient of intercalated species measured with PITT A simple formulation // *Electrochim. Acta*. 2006. Vol. 51. P. 3102–3111.

19. Montella C. Discussion of the potential step method for the determination of the diffusion coefficients of guest species in host materials Part I . Influence of charge transfer kinetics and ohmic potential drop // J. Electroanal. Chem. 2002. Vol. 518. P. 61–83.