

Процессы переноса заряда в проводящих полимерах

В.В. Малев, В.В. Кондратьев, О.В. Левин

Аннотация

Проводящие органические полимеры с сопряженными связями это сравнительно недавно открытые материалы, обладающие рядом уникальных свойств, среди которых высокая электронно-ионная проводимость, проявление термо- и электро- хромизма, электролюминесцентные свойства и каталитическая активность в отношении ряда важных электрохимических реакций. Особенностью этого класса электродных материалов является их способность к обратимым окислительно-восстановительным переходам, в которых принимают участие так называемые допирующие частицы - заряд-компенсирующие ионы. Такие переходы индуцируют резкие изменения проводимости полимера до значений, характерных для полупроводников и высокопроводящих квазиметаллических состояний (за что они получили название синтетические металлы, *synthetic metals*). Практическая значимость проводящих полимеров для разработки различных энергозапасующих и сенсорных устройств, а также необходимость развития фундаментальных исследований для описания процессов переноса заряда в этих материалах привели к возникновению нового направления науки - электрохимии проводящих полимеров. Существенный прорыв в понимании механизма проводимости и процессов переноса заряда в проводящих полимерах был сделан рядом исследователей в конце 1990-х на основе концепции полярон-биполяронной проводимости. Однако вплоть до начала публикации цикла представленных на соискание премии работ было известно ограниченное число фундаментальных, теоретических и экспериментальных, исследований закономерностей кинетики транспорта заряда в этих системах, которые определяют многие особенности поведения и возможности практического применения проводящих полимеров.

Для ликвидации существующих пробелов на кафедре электрохимии Института химии СПбГУ с начала 2000-х годов проводятся соответствующие работы под руководством авторов данной заявки в рамках научных проектов, финансируемых РФФИ и РНФ, а также диссертационных исследований обучающихся аспирантов. Особенно заметные успехи в изучении и моделировании кинетики переноса заряда в проводящих полимерах были достигнуты в течение последних трёх-четырёх лет. В частности, результаты нашего исследования показали, что количественное согласование существующих теоретических представлений об электроактивных полимерных пленках и экспериментальных данных

происходит только в случае окислительно-восстановительных полимеров, т.е. систем с локализованными зарядами носителей тока (например, на атомах переходных металлов). Напротив, для проводящих полимерных пленок с носителями заряда, делокализованными на группе из трех-шести повторяющихся звеньев полимерных цепей, наблюдается только качественное согласие экспериментальных данных и теоретических представлений. Это принципиальное различие между сравниваемыми системами привело к возникновению ряда вопросов, связанных как с экспериментальным исследованием структурных особенностей этих объектов, так и с теоретическим описанием их функционирования.

В ходе проведенных систематических исследований проводящих полимеров на основе соединений политиофенового ряда, полианилина, полиаминофенола, полимерных комплексов с различными основаниями Шиффа, а также композитных материалов на их основе, содержащих наночастицы металлов и оксидов переходных металлов, авторами были получены данные по структуре и электрохимическим свойствам изучаемых объектов. Комбинированными методами спектроскопии и электрохимической кварцевой микрогравиметрии были получены данные о стехиометрии процессов заряда/разряда в этих объектах. С использованием ряда структурно-физических методов получены данные о структурных особенностях изучаемых полимеров и определены размеры нанодисперсных компонентов композитных материалов. Эти данные были использованы при моделировании процессов переноса заряда в изучаемых объектах в качестве характеристичных параметров.

В дополнении к традиционно используемой модели однородной пленки редокс-полимеров с двумя типами носителей заряда авторами была разработана более общая модель, включающая первую модель в качестве частного случая. Основным отличием разработанной модели стало новое определение восстановленных квазичастиц как участков полимерной цепи, содержащих только один способный к редокс-переходу фрагмент, а не серию таких фрагментов (обычно от 3 до 6), включенных в состав делокализованного катион-радикала (полярона) и дикатиона (биполярона). Такой подход позволил прийти к заключению о том, что форма вольтамперных кривых проводящих полимеров (а именно ширина пиков на этих кривых) будет зависеть от числа входящих в поларон фрагментов полимерной цепи. Эта особенность наблюдается в экспериментальных данных, однако не могла быть объяснена на основе предшествующих моделей. На основе разработанных новых теоретических подходов к описанию процессов переноса заряда в проводящих полимерах были получены математические соотношения для анализа данных спектроскопии электрохимического импеданса, циклической вольтамперометрии и низкоамплитудной хроноамперометрии. Эти соотношения были далее расширены с учетом более сложных объектов – неоднородных металл-полимерных систем, таких как композитные материалы на основе проводящих полимеров с включениями наночастиц металлов-катализаторов.

Наряду с фундаментальной значимостью изучения описанных выше систем как материалов со смешанной, электронно-ионной проводимостью, важной составляющей исследований стала реализация разработок, связанных с получением новых электродных материалов для источников тока (литий-ионные аккумуляторы, суперконденсаторы), различных электрооптических, каталитических и сенсорных устройств. Основой для научно обоснованных путей оптимизации разрабатываемых практических устройств явились полученные ранее результаты по изучению закономерностей процессов переноса заряда в изучаемых сложных системах.

По материалам экспериментальных и теоретических исследований, проведенных за 2013-2017 гг., опубликованы 1 глава в монографии издательства из списка Web Of Science, 2 обзорные статьи в журналах "Успехи Химии" (IF=3.991) и "Electrochimica Acta" (IF=5.116), и кроме того 35 статей в рецензируемых высоко рейтинговых журналах (из них 23 в изданиях первого квартала по цитируемости, согласно базе данных Scopus). За последние 5 лет получены 4 патента РФ, защищено 5 диссертационных работ на соискание ученой степени кандидата химических наук и 1 докторская диссертация (Левин О.В.).

Charge Transfer Processes within Conducting Polymers

V.V. Malev, V.V. Kondratiev, O.V. Levin

Annotation

Conducting organic polymers with conjugated chemical bonds are recently discovered materials possessing a series of such unique properties, as their high electron-ion conductance, thermal and electrochromic ability, electroluminescence, and electrocatalytic activity in respect to important electrochemical reactions. The main specific feature of these electrode materials is in their capability to repeatedly suffer reversible redox transitions, in which the so-called "doping" particles (or charge-compensating ions) participate. These transitions induce sharp changes in the polymer conductance up to its values characteristic for highly conducting metals and semiconductors. This was the reason to call such materials as "synthetic metals". The evident practical significance of using the materials in question for developments of different energy storage and sensor devices, as well as the scientific importance of understanding the charge transfer processes responsible for the above properties of synthetic metals led to formation of a new scientific direction, electrochemistry of conducting polymers.

The essential break in this direction has been achieved in the end of the last century due to using the polaron/bipolaron concept of the polymer conductance. However, a large amount of questions different in their nature has remained unclear up to the beginning of the represented cycle of scientific studies. The existence of such questions obviously impeded development of practical

applications of the materials in question and was, first of all, stipulated by some incompleteness of the previously performed experimental and theoretical studies of charge transfer kinetics in conducting polymer films.

To eliminate such incompleteness, a series of research and dissertation studies guided by the authors of the given application have been carried out during seven last years (2012-2018-th) at the chair of electrochemistry (Institute of Chemistry, St. Petersburg State University) in scope of scientific projects supported by RFBR and RSF. Especially noticeable progress in studying and modeling the charge transfer kinetics in conducting polymers has been achieved during the last period of three-four years. In particular, results of our initial research have manifested that a quantitative concordance between the existing theoretical representations and experimental data on electroactive polymer films takes place in case of redox polymer ones, i.e. the systems with charges of current carriers localized mainly on transition metal atoms. As concerns the conducting polymer films, only a qualitative agreement is observed for such systems with current carrier charges delocalized on a group of three-six repeat units of polymer chains. This principal difference between the compared systems posed the questions related with both experimental research of structural features of these objects and theoretical description of their functioning.

In the course of subsequent systematic research of conducting polymers based on polythiophene compounds, poly-aniline and poly-aminophenol, polymer metal complexes with different Schiff bases, and composites of such compounds with deposited inclusions of metal nano-particles and those containing rechargeable transition metal oxides, the authors have obtained extensive results on the structural and electrochemical properties of the studied polymer films. Using combined methods of spectral electrochemistry and quartz crystal microgravimetry, the chair members have elucidated stoichiometric mechanisms of charging/discharging processes in such objects. At the same time, a series of the applied physical methods permitted us to establish the main structural features of studied films and determine sizes of the nano-particles included. These data as characteristic parameters of the corresponding description have been used later at modeling the charge transfer processes in the studied systems.

Apart from the traditionally using homogeneous model of electroactive polymer films with two kinds of charge carriers, the authors have developed a new and more general one that contains as a partial case the existing model of redox polymer films. The main difference of the developed model as compared with the existing one results from a new definition of reduced quasi-particles as species that contain only one repeat units of polymer chains, but not the same number of such units (usually from 3 to 6) included into cation-radicals (polarons) according to the previously accepted description of polaron-containing polymer films. This redetermination led to the conclusion that, in cyclic voltammetric curves of conducting polymer films, there must appear a distinct dependence of their semi-widths on the number of repeat units included into polarons, in particular the consecutive rise of the widths with increasing such number. This important theoretical inference was absent in scope of the traditional approach, but observed repeatedly in reality. Basing on the developed representations, quantitative relationships have been derived and used to

analyze the experimental results obtained in measurements of the studied polymer films by methods of impedance spectroscopy, cyclic voltammetry, and low amplitude chronoamperometry. Additional and new relationships accounting for porosity of the pristine and composite films, as well as the existence of metal nano-particle catalysts in their volume have been derived also.

Beside the fundamental significance of studying the above films as the systems with the mixed electron-ion conductance, the important constituents of the performed research were practical developments of new electrode materials for power sources (lithium-ion accumulators, super condensers), different electro-optical, catalytic, and sensor devices. The experimental and theoretical results obtained in result of performed research studies became some basement for such developments and searches of the means of scientifically justified optimization of the practical devices.

The published results of the represented experimental and theoretical research amount 35 research papers in different peer-reviewed journals (among them, 23 papers were published in the journals of the first quartile of their citation according to the Scopus database), and one chapter in the monograph from the list of Web of Science, and two review papers in journals “Russian Chemical Reviews” (IF=3,991) and “Electrochimica Acta” (IF=5,116). During the last 5 years four patents of the Russian Federation have been obtained. One doctor dissertation in electrochemistry has been performed and successfully defended by O.V. Levin in the same period, as well as five dissertation works by the chair post-graduate students.