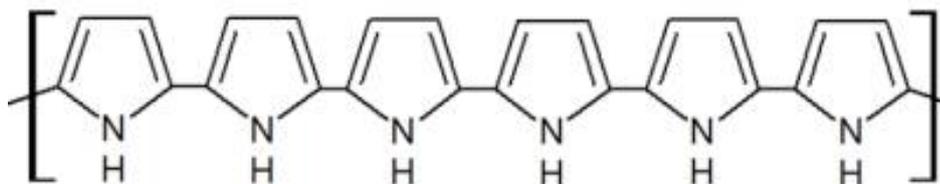


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФГБОУ ВО «ИжГТУ имени М.Т. Калашникова»

05 – 07 июня 2024 г.

Всероссийская научно-техническая конференция
**«Сопряженные проводящие полимеры и
продукты на их основе: методы синтеза и
технологии применения»**



Посвящается 190-летию со дня рождения

Д.И. Менделеева

СоПроП-2024

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

Ижевск, 2024

Материалы Всероссийской научно-технической конференции
«Сопряженные проводящие полимеры и продукты на их основе: методы
синтеза и технологии применения»

Члены редакционной коллегии:

ПЛЕТНЕВ М.А.¹,
БОНДАРЬ А.Ю.¹,

¹ Ижевский государственный технический университет имени
М.Т. Калашникова

Тип: сборник трудов конференции Язык: русский ISBN:

Год издания: 2024 Место издания: Ижевск Число страниц:

Издательство: ИжГТУ имени М.Т. Калашникова

УДК: 544.653

КОНФЕРЕНЦИЯ:

СОПРЯЖЕННЫЕ ПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРЫ И ПРОДУКТЫ НА ИХ
ОСНОВЕ: МЕТОДЫ СИНТЕЗА И
ТЕХНОЛОГИИ ПРИМЕНЕНИЯ

Ижевск, 5–7 июня 2024 года

Организаторы:

АО «Элеконд», Ижевский государственный технический университет
имени М.Т. Калашникова

АННОТАЦИЯ:

Представлены доклады по синтезу, изучению свойств и способам
применения сопряженных проводящих полимеров. методам исследования
условиям применения для различных отраслей промышленности.

Предназначены для специалистов в области электрохимии и
электрохимической технологии, защиты от коррозии, материаловедения, а
также аспирантов и студентов, обучающихся по направлениям подготовки
04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», 04.03.01 «Химия»,
18.03.01 и 18.04.01 «Химическая технология», 18.03.02 и 18.04.02 «Энерго-
ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и
биотехнологии», 22.03.01 и 22.04.01 «Материаловедение и технология
материалов».

А.Ф. Наумов, генеральный директор АО «Элеконд»

Развитие производства пассивной электронной компонентной базы на АО «Элеконд»

АО «Элеконд»

Сарапул, Калинина, 3, 427968, Удмуртская Республика, Россия

Акционерное общество «Элеконд» является ведущим российским предприятием по производству алюминиевых оксидно-электролитических, танталовых объёмно-пористых, танталовых и ниобиевых оксидно-полупроводниковых конденсаторов, а также суперконденсаторов и модулей на их основе.

В настоящее время предприятием серийно выпускается 32 типа оксидно-электролитических алюминиевых конденсаторов, 17 типов объёмно-пористых танталовых конденсаторов, 14 типов оксидно-полупроводниковых танталовых конденсаторов, а также 8 типов суперконденсаторов (конденсаторов с двойным электрическим слоем) и 4 типа модулей на их основе.

Производственная база АО «Элеконд» позволяет работать по полному технологическому циклу: от изготовления корпусов конденсаторов до сборки и упаковки готовых изделий. Внедряются новые технологии и оборудование, производство становится все более наукоемким. Рынок требует использования новых технологий изготовления продукции. Сегодня «Элеконд» фактически единственный конденсаторный завод в России, обладающий собственной научной базой. Он обладает 25 патентами на изобретения и полезные модели. Это стало возможным благодаря сочетанию ряда факторов. Это знания, опыт, научно-технический потенциал коллектива, его желание данный потенциал реализовывать, также уверенность в том, что предприятие может создавать продукцию, способную конкурировать с самыми передовыми разработками мирового уровня.

Современная аппаратура становится все более компактной, и при этом все более производительной. Растет потребность отечественной промышленности в новых изделиях. Многие современные предприятия-производители радиоэлектронной аппаратуры переходят на оборудование для поверхностного монтажа компонентов на печатную плату.

В связи с этим одним из приоритетных направлений деятельности АО «Элеконд» является разработка и производство чип-конденсаторов. Оксиднополупроводниковые танталовые чип-конденсаторы изготавливаются на высокопроизводительной автоматизированной линии. Ее применение дает возможность выпускать продукцию, соответствующую современным требованиям и позволяющую конкурировать не только на российском, но и на международном рынке. Сегодня чип-конденсаторы производства АО «Элеконд» успешно применяются потребителями в рамках импортозамещения.

Следующим этапом технологического развития АО «Элеконд» является разработка конструкции и технологии производства танталовых и алюминиевых конденсаторов с полимерным катодом. В настоящее время ведутся работы по разработке технологии

производства полимерных конденсаторов. В рамках этих работ развивается сотрудничество с научными организациями и вузами. В течение последних лет цикл работ выполнен по заказу АО «Элеконд» в ИжГТУ имени М.Т. Калашникова.

Проведение Всероссийской научно-технической конференции «Сопряженные проводящие полимеры и продукты на их основе: методы синтеза и технологии применения» позволило собрать на одной площадке ведущие научные организации и вузы России, имеющие опыт исследований в области проводящих полимеров. Надеемся, что результатом конференции станет формирование скоординированной команды научных организаций и вузов, способных решить проблемы производства мономеров и сопряженных проводящих полимеров, а также продуктов для производства конденсаторов на их основе. Только совместными усилиями мы можем решить проблему обеспечения российской высокотехнологичной промышленности современными образцами пассивной электронной компонентной базы.

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ПЭДОТ:ПСС

Пономаренко С.А.1,2

1Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

2Химический факультет МГУ им М.В. Ломоносова

Среди сопряженных проводящих полимеров особое место занимает комплекс поли(3,4-этилендиокситиофена) с полистирол-сульфокислотой (ПЭДОТ:ПСС, Рис. 1) благодаря его растворимости в воде и коммерческой доступности в форме водных дисперсий различного состава, из которых можно получать тонкие и прозрачные плёнки с заданной проводимостью, варьируемой в широких пределах – от 10 5 См/см до 1000 См/см [1]. От других проводящих полимеров, прежде всего полипирролла и полианилина, ПЭДОТ:ПСС отличает высокая стабильность, как водных дисперсий, так и получаемых из них пленок, низкая токсичность и биосовместимость. Именно поэтому он нашел широкое применение в различных областях науки и техники в качестве прозрачных антистатических покрытий, дырочно-транспортных слоев органических солнечных батарей и светодиодов, проводящих слоев в конденсаторах, электрохимических транзисторах и других устройствах электроники и сенсорики.

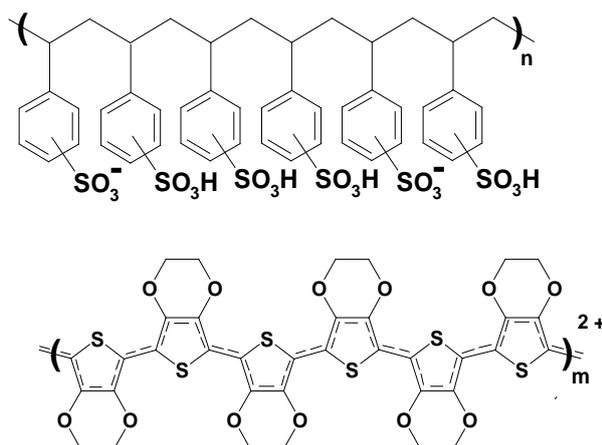


Рис. 1. Химическая формула комплекса ПЭДОТ:ПСС.

Получают ПЭДОТ:ПСС путем окислительной полимеризации мономера 3,4-этилендиокситиофена (ЭДОТ) под действием солей персульфокислот в присутствии железа (II) в качестве катализатора и ПСС в качестве полимерной матрицы, обеспечивающей растворимость образующегося продукта [2]. В результате получают стабильные водные дисперсии с содержанием твердых компонентов от 1 до 3%. Вязкость стандартных коммерческих дисперсий ПЭДОТ:ПСС в воде варьируется от 10 до 200 мПа с, а pH – от 1.5 до 6.0. При этом коммерчески доступны также дисперсии ПЭДОТ:ПСС в гептане, толуоле и спиртах. Выбор той или иной марки ПЭДОТ:ПСС определяется областью ее применения и конкретными техническими требованиями к ниже- или вышележащим слоям.

Мономер ЭДОТ обычно получают путем 6-стадийного синтеза через ключевой прекурсор – 3,4-этилендиокситиофен-2,5-дикарбоновую кислоту, разработанного еще в 1967

году [3]. Однако в литературе описан также и двухстадийный синтез ЭДОТ из 2,3-бутандиона [4].

Несмотря на то, что ПЭДОТ:ПСС имеет полимерную природу, его удлинение при растяжении невелико и не превышает 10%, однако его эластичность можно улучшить в 5-7 раз различными добавками, например, глицерина [5], D-сорбитола [6] или ионных жидкостей [7]. При этом проводящие плёнки на основе смеси полиуретана и ПЭДОТ:ПСС обладают рекордным удлинением при разрыве, достигающем ~700% [8].

Повысить проводимость пленок ПЭДОТ:ПСС до 2000 См/см можно путем их обработки концентрированной муравьиной кислотой [9]. Рекордно высокую проводимость пленок, достигающую 3600 См/см, удается получить из комплекса ПЭДОТ с тифторуксусной кислотой (ПЭДОТ:ОТФ) при добавлении в исходный раствор этого комплекса высококипящих полярных растворителей – ДМФА, ДМСО или N-метилпирролидона, а последующая обработка полученных пленок серной кислотой позволяет повысить проводимость до 5400 См/см [10]. При этом размер отдельных зерен проводящих кристаллитов ПЭДОТ вырастает до нескольких сотен нанометров.

ПЭДОТ:ПСС находит широкое применение в различных устройствах органической электроники, прежде всего в качестве прозрачных проводящих и дырочно-инжектирующих слоев в органических солнечных батареях и светоизлучающих диодах. Его часто наносят поверх прозрачного слоя ИТО для снижения шероховатости последнего. ПЭДОТ:ПСС является одним из основных функциональных материалов в органической биоэлектронике благодаря его биосовместимости, а также наличию как электронной, так и протонной проводимости [11]. Описаны полностью печатные биосенсоры с использованием проводящих слоев ПЭДОТ:ПСС [12], многоразовые печатные органические электрохимические транзисторы на основе ПЭДОТ:ПСС для жидкостных сенсоров [13], а также носимые тензосенсоры на основе слоистого композитного материала графен/Pd/ПЭДОТ:ПСС [14]. Зависимость проводимости ПЭДОТ:ПСС от влажности используют в емкостных, импедансных и резонаторных сенсорах влажности на его основе [15,16].

Таким образом, ПЭДОТ:ПСС является уникальным проводящим полимером, который, благодаря его необычным физико-химическим свойствам и возможностями их варьирования в широких пределах, находит все большее применение в различных устройствах классической и органической электроники, биоэлектроники и сенсорики.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 19-73-30028).

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Lövenich, PEDOT – Properties and Applications // Polymer Science, Ser. C. – 2014. – V. 56. – P. 135-143.
2. A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker, K. Reuter / PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer, Taylor & Francis, 2011, 355 p.
3. V.N. Gogte, L.G. Shah, B.D. Tialak, K.N. Gagekar, M.B. Sahasrabundhe, Synthesis of potential anticancer agents – I. Synthesis of substituted thiophenes // Tetrahedron. – 1967. – V. 23. – No. 5. – P. 2437-2441.
4. M. Shimizu, I. Hachiya, T. Yamamoto, T. Inagaki, T. Matsumoto, A. Takahashi, I. Mizota, Two-step synthesis of 3,4-ethylenedioxy-thiophene (EDOT) from 2,3-butanedione // Heterocycles. – 2014. – V. 88. – No. 1. – P. 607-612.

5. H. He, L. Zhang, X. Guan, H. Cheng, X. Liu, S. Yu, J. Wei, J. Ouyang, Biocompatible conductive polymers with high conductivity and high stretchability // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2019. – V. 11. – No. 29. – P. 26185-26193.
6. H. He, L. Zhang, S. Yue, S. Yu, J. Wei, J. Ouyang, Enhancement in the mechanical stretchability of PEDOT:PSS films by compounds of multiple hydroxyl groups for their application as transparent stretchable conductors // *Macromolecules*. – 2021. – V. 54. – No. 3. – P. 1234-1242.
7. S. Kee, N. Kim, H. Park, B.S. Kim, M.Y. Teo, S. Lee, J. Kim, K. Lee, Tuning the mechanical and electrical properties of stretchable PEDOT:PSS/ionic liquid conductors // *Macromol. Chem. Phys.* – 2020. – V. 221. – No. 23. – Art. No. 2000291.
8. P.J. Taroni, G. Santagiuliana, K. Wan, P. Calado, M. Qiu, H. Zhang, N.M. Pugno, M. Palma, N. Stingelin-Stutzman, M. Heeney, O. Fenwick, M. Baxendale, E. Bilotti, Toward stretchable self-powered sensors based on the thermoelectric response of PEDOT:PSS/Polyurethane Blends // *Adv. Funct. Mater.* – 2018. – V. 28. – No. 15. – Art. No. 1704285.

Проводящие полимерные материалы на основе поли-3,4-этилендиокситиофена: синтез, электрохимические свойства и применение

Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб. 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

Создание в конце 1970-х годов нового класса соединений – электропроводящих органических полимеров с сопряженными связями - открыло новую страницу в химии полимерных материалов. Большой вклад в развитие фундаментальных и прикладных исследований этого нового класса проводящих полимерных материалов внесла электрохимия. Бурный расцвет электрохимии проводящих полимеров начался с момента первого электрохимического синтеза полипиррола, затем полианилина, политиофена и целого ряда других электропроводящих органических полимеров с сопряженными связями, обладающих свойствами полупроводников. Получение пленок полимеров на поверхности электродов дает преимущества в тонком контроле условий (формально одностадийного) синтеза при использовании удобного и недорогого вида энергии – электричества и, одновременно, обеспечивает удобные для применения тонкослойные покрытия. Исследования этих уникальных органических материалов получили широкое развитие, захватывая все большие сферы практических приложений и образовали самостоятельное направление в электрохимии.

Экспериментальные и теоретические исследования фундаментальных основ электрохимии проводящих полимеров проводились нами с начала 1990-х годов и были сфокусированы на исследованиях стехиометрического механизма электродных процессов в разных по составу электролитах, основ феноменологического описания кинетики процессов. Наряду с фундаментальным направлением исследования затем включали решение практических задач по созданию новых материалов для электрохимических сенсоров, энергозапасающих и электрохромных устройств. Объектами наших исследований были проводящие полимеры на основе простых и замещенных тиофенов, ароматических аминов (полианилин, поли-о-аминофенол и поли-о-фенилендиамин), которые относятся к числу наиболее важных групп типичных проводящих органических полимеров. Были изучены электродные процессы в тонких пленках проводящих полимеров в контакте с разными по составу водными и неводными (пропиленкарбонат, ацетонитрил) электролитами. На примере пленочных электродов с рядом поли-3-алкилтиофенов (поли-3-метилтиофена, поли-3-октилтиофена и поли-3-додецилтиофена), отличающихся по длине алкильного заместителя и морфологии получаемых покрытий. Для всех исследованных поли-3-алкилтиофенов рассчитаны количественные параметры процессов переноса заряда (коэффициенты диффузии, сопротивления межфазного переноса заряда), а также величины емкости межфазных границ раздела и низкочастотной емкости толщи пленки в зависимости от экспериментально варьируемых условий (степень окисления пленки, ее толщина, природа и концентрация омывающего электролита). Установлены общие закономерности в изменениях параметров переноса заряда, связанные с переносом анионов на границе пленка / раствор электролита, и с частичной десольватацией анионов при их инъекции в компактную структуру пленки.

Хотя многие аспекты кинетики электродных процессов на полимерных и металл-полимерных пленках, в том числе с участием частиц внешних редокс-систем в растворе электролита, изучались в ряде работ, раскрытие детального механизма таких процессов, их моделирование, включающее количественное описание наблюдаемых кинетических закономерностей, все еще представляет актуальную и сложную задачу. Это связано как с протеканием сложных внутренних электрохимических процессов в полимерных пленках, так и с разнообразием механизмов протекания электродных процессов с участием частиц внешних редокс-систем в растворе электролита. Все это затрудняет детальные исследования и трактовку получаемых результатов.

Поиск новых электродных материалов, обеспечивающих запросы практики, привел к разработке металл-полимерных композитных электродных материалов, полученных на основе использования полимеров в качестве проводящих матриц для объемного включения микро- и нано-размерных структур металлов. Это составило одно из важных направлений наших работ по получению композитных металл-содержащих полимерных материалов для энергозапасующих устройств (топливных элементов, аккумуляторов и суперконденсаторов).

Изучены условия получения композитных пленок на основе поли-3,4-этилендиокситиофена (PEDOT) с включенными частицами высокодисперсного металлического палладия и золота в зависимости от концентрации солей металлов, времени осаждения и толщины пленки полимера. Присутствие частиц палладия и золота в композитных пленках и их размеры и характер распределения частиц подтверждены методами сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского анализа.

Используемая стратегия модификации свойств проводящих полимеров за счет объемного внедрения частиц металлов или других неорганических соединений ведет к ряду определенных положительных эффектов, связанных с трехмерным распределением модификаторов: повышенным характеристикам транспорта электронного и ионного заряда в матрице, увеличению каталитической активности материала за счет уменьшения отравления каталитических центров по сравнению с обычными металлическими электродами.

Кроме того, нами были разработаны новые способы синтеза водных дисперсий композитов PEDOT/PSS/Pd, PEDOT/PSS/Au и PEDOT/PSS/Au/Pd. (на основе поли-3,4-этилендиокситиофена, допированного полимерным анионом полистиролсульфоната (PSS)). Получение дисперсий металл-полимерных композитов является важным результатом, поскольку дает широкие возможности для нанесения частиц катализатора на различные, в том числе и на непроводящие подложки, в том числе методом печати на струйном принтере. Для создания печатных электродов методом струйной печати использовали установку Dimatix-2831 (Fujifilm Dimatix Inc., США). В докладе коротко рассматриваются результаты исследований по разработке водных дисперсий композитных материалов и их применению в технологии струйной печати мультислойных электродов. Для практического использования композитных материалов на основе проводящих полимеров с включениями металлов важным является вопрос о простом и удобном нанесении таких материалов на различные подложки.

Подобраны оптимальные технические условия для получения слоев печатных электродов на основе PEDOT/PSS/Pd, отвечающих лучшим сенсорным характеристикам по отношению к пероксиду водорода. Разработанная технология нанесения чувствительных слоев электродов-сенсоров может быть использована для создания миниатюрных электрохимических сенсорных систем на основе микроэлектродов из разных металлов.

Предложены различные способы химического и электрохимического синтеза композитных материалов на основе оксида марганца (IV) и оксида никеля (II) с проводящим полимером PEDOT (PEDOT/MnO₂ и PEDOT/NiO), в частности, структур с послойным чередованием проводящего полимера и включений оксида металла, а также композитов, полученных темплатным методом синтеза полимера через тонкодисперсные осадки. Определены основные условия химического осаждения диоксида марганца из водного

раствора KMnO_4 в предварительно синтезированную пленку PEDOT за счет спонтанной окислительно-восстановительной реакции, ведущей к формированию диоксида марганца в пленке полимера. Установлено влияние концентрации перманганат-ионов, толщины пленки и времени осаждения на количество включаемого оксида марганца. Изучены псевдоемкостные свойства разных по составу композитных материалов PEDOT/ MnO_2 и PEDOT/ NiO с целью получения улучшенных энергозапасующих характеристик. Показано, что удельная емкость композитов PEDOT/ MnO_2 составляет 148-221 Ф/г в зависимости от количества оксида марганца в пленке, а удельная емкость компонента MnO_2 в составе композита достигает 274-310 Ф/г. Удельная емкость композитов PEDOT/ NiO составляет 160-190 Ф/г. Определены условия получения «сэндвичевых» структур на основе последовательного повторения процедур осаждения слоев оксидов металлов и полимера.

Заметные успехи были достигнуты при исследовании композитных электродных материалов на основе неорганических соединений (оксидов и фосфатов) переходных металлов и проводящих полимеров для литий-ионных аккумуляторов получены новые составы материалов для литий-ионных батарей на основе активных материалов (LiMn_2O_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$, LiFePO_4) в виде микро- и наноразмерных частиц и проводящих полимеров, которые обладают повышенными функциональными характеристиками по удельной емкости и скорости заряд-разрядных процессов и стабильности при длительном циклировании. Эти электродные материалы предложены как дешевые и эффективные материалы с повышенной мощностью для использования в электрическом транспорте и системах накопления энергии. Проведена успешная апробация макетов литий ионных батарей на основе гибридных органо-неорганических материалов.

Изучены условия получения полимерного катода для танталовых конденсаторов на основе проводящего полимера PEDOT:PSS, нанесенного из водных и водно-спиртовых дисперсий. Для этого на пористые танталовые аноды с сформированным на поверхности оксидными танталовыми пленками, используемых в качестве диэлектрика, наносили полимерные пленки PEDOT:PSS. Проведена оптимизация способов получения пленок проводящего полимера PEDOT:PSS, число последовательно нанесенных слоев для необходимой толщины катодного слоя при полном заполнения полимером пор в материале диэлектрика.

Результаты выполненных работ по проводящим полимерам частично опубликованы в монографии Малев В.В., Кондратьев В.В., Тимонов А.М. Полимер-модифицированные электроды. - СПб: Нестор-История, 2012.- 344 С.

О.И. Истакова

(ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка)

Д.В. Конев, канд. хим. наук

(ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка)

М.А. Воротынцев, д-р физ.-мат. наук, профессор

(ИФХЭ РАН, г. Москва)

КОМБИНАЦИЯ МЕТОДОВ СПЕКТРОЭЛЕКТРОХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПЬЕЗОКВАРЦЕВОГО МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ЕЕ ПРОДУКТОВ

Электроактивные полимерные материалы и модифицирующие покрытия на их основе являются объектом изучения многих научных групп ввиду их востребованности в сенсорике, электрокатализе, при создании химических источников тока, фотоэлектрических преобразователей, OLED и других устройств. На фоне стремительно растущего числа электроактивных материалов и композитов на их основе растет и число методов, применяемых для исследования их характеристик. Одним из таких методов является метод электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания. Данный метод применялся для исследования процессов образования и заряжения-разряда модифицирующих электродных покрытий из таких полимеров, как полипиррол, политиофен, полианилин, полианилин, поли-(о-метоксианилин), поли(о-толуидин), полифенилен, 3,4-полиэтилендиокситиофен, поли-3-октилтиофен, а также из металло- (металл-оксид-) полимерных нанокомпозитов [1].

В настоящей работе предлагается подход к определению как параметров процесса электрополимеризации (проходящего в ходе электроокисления соответствующего мономера), так и характеристик его продукта – пленки сопряженного полимера – посредством комбинирования данных, которые можно получить *in situ* методами электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания и спектроскопии в УФ-видимом диапазоне. Предлагаемые в работе балансовые соотношения связывают убыль количества мономера в растворе (по данным измерения спектров полимеризационной среды – раствора мономера – в ходе полимеризации), прирост массы электрода при окислении мономера за счет образования полимерной пленки на его поверхности и ее снижение при последующем разряжении полимера до «нейтрального» состояния (по данным электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания) и величины зарядов, протекающих через электрод на обоих этапах.

Для электроокисления соответствующего мономера речь идет об установлении таких параметров, как выход по току процесса образования сопряженного полимера на поверхности электрода, пропущенный заряд на одну окисленную молекулу мономера, суммарное число мономерных звеньев внутри осажденной пленки, а также среднее число валентных связей на одну мономерную единицу в составе полимерной пленки, т.е. число связей между мономерной единицей и ее соседями внутри полимерной цепи. Микрогравиметрией процесса разряжения полученной пленки полимера предлагается установить такие ключевые параметры макромолекул в ее составе, как средняя степень заряжения мономерного звена при потенциале полимеризации [2,3].

В качестве иллюстрации эффективности предлагаемой методологии она применена для интерпретации экспериментальных данных для пленок полипорфина магния, образующихся при электроокислении порфина магния (MgP) при низких потенциалах из его ацетонитрильного раствора с фоновым электролитом и добавкой акцептора протонов [4].

Процесс электрополимеризации был исследован спектроскопически посредством регистрации эволюции спектра поглощения раствора мономера в ходе его окислительного электролиза, приводящего к образованию как полимерной пленки на поверхности электрода, так и других продуктов окисления, что позволило определить среднее число электронов, проходящих по цепи при окислении одной молекулы мономера [5]. Этот же процесс был изучен методом электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания, реализованном непосредственно в процессе роста пленки в растворе мономера при наложении соответствующего потенциала [3].

Полученные результаты показывают, что выход по току процесса электрополимеризации очень высок: около 90 % и даже выше. Средняя степень заряжения мономерных звеньев полимера при потенциале полимеризации 0.35 В составляет примерно от 0.1 до 0.2, то есть от 0.025 до 0.05 на пиррольную группу внутри порфинового макроцикла. Количество валентных связей (предположительно в *мезо-мезо*-положениях) между мономерным звеном и его соседями, – от 2.2 до 2.4, что свидетельствует в пользу структуры цепи полимерной матрицы с относительно редкими связями между соседними цепями: в среднем от 2 до 4 таких связей на 10 мономерных звеньев.

Работа выполнена в рамках Госзадания (№ государственной регистрации 124013000692-4).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Малев, В.В., Кондратьев, В.В., Тимонов, А.М. Полимермодифицированные электроды / В.В. Малев, В.В. Кондратьев, А.М. Тимонов. Санкт-Петербург: Нестор-История, 2012.
- 2 Methodology for Determination of the Key Parameters of Conjugated Polymer Electrodeposition, Based on a Combination of Spectroelectrochemistry and Electrochemical Quartz Crystal Microbalance / O.I. Istakova, D.V. Konev, O.A. Goncharova, T.O. Medvedeva, C.H. Devillers, M.A. Vorotyntsev // Russian Journal of Electrochemistry. – 2021. – Vol. 57, № 3. – P. 264–272.
- 3 Electrochemical quartz crystal microbalance study of magnesium porphine electropolymerization process / O.I. Istakova, D.V. Konev, O.A. Goncharova, A.E. Antipov, C.H. Devillers, M.A. Vorotyntsev // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2020. – Vol. 24, № 11. – P. 3191–3206.
- 4 Magnesium (II) polyporphine: The first electron-conducting polymer with directly linked unsubstituted porphyrin units obtained by electrooxidation at a very low potential / M.A. Vorotyntsev, D.V. Konev, C.H. Devillers, I. Bezverkhy, O. Heintz // Electrochimica Acta. – 2010. – Vol. 55, № 22. – P. 6703–6714.
- 5 In situ UV-visible spectroelectrochemistry in the course of oxidative monomer electrolysis as a tool to characterize the molecular structure of poly(Mg(II)porphine) / D.V. Konev, O.I. Istakova, O.A. Sereda, M.A. Shamraeva, C.H. Devillers, M.A. Vorotyntsev // Electrochimica Acta. – 2015. – Vol. 179. – P. 315–325.

Е.В. Золотухина, д-р хим. наук
(ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка)

О.И. Истакова
(ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка)

Д.В. Конев, канд. хим. наук
(ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка)

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРА 3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА И ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ В УСЛОВИЯХ ПРИНУДИТЕЛЬНОЙ КОНВЕКЦИИ

Электропроводящие органические материалы и покрытия на основе полиэтилен-3,4-диокситиофена (ПЭДОТ) в настоящее время являются принципиальным компонентом электрохромных покрытий, дисплеев, конденсаторов, фотоэлектрических преобразователей и ряда других устройств, круг которых расширяется благодаря интенсивным научным исследованиям в этой области. В большинстве областей применения ПЭДОТ используется в составе композиции с полистиролсульфонат-анионом (ПСС), она находит широкое применение в различных приложениях, таких как электрические и оптические устройства, тонкопленочные транзисторы, электрохромные устройства, сенсоры, светодиоды и актуаторы [1]. Наибольшую востребованность с практической точки зрения имеют покрытия, полученные путем нанесения химически синтезированной водной дисперсии ПЭДОТ-ПСС на различные подложки. Такие покрытия имеют высокую электропроводность порядка $10^{-2} - 10^3$ См/см, обладают низкой шириной запрещенной зоны, превосходной электрохимической, термической, фото- и электрической стабильностью, хорошими пленкообразующими свойствами и высокой оптической прозрачностью в диапазоне видимого света [2].

Наиболее распространенным способом синтеза комплекса ПЭДОТ-ПСС в виде дисперсии является окислительная полимеризация мономера ЭДОТ в водном растворе, содержащем ПСС-анион, с использованием в качестве окислителя пероксодисульфатов с одновалентными катионами, такими как натрий, калий или аммоний. Пероксодисульфат обычно используется в сочетании с солью трехвалентного железа в качестве катализатора. Она обеспечивает каталитическое разложение пероксодисульфата при определенных скоростях реакции и, таким образом, имеет большое значение для высокой и воспроизводимой проводимости образующегося комплекса ПЭДОТ-ПСС [1]. Полученные дисперсии ПЭДОТ-ПСС далее подвергаются ионообменной очистке от неорганических ионов [3].

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

Для электролиза использовали водный раствор, содержащий 14.9 мМ ЭДОТ (Sigma-Aldrich, 99.8%), 28.3 мМ ПССК (Sigma-Aldrich, 18%-ный раствор, M 75000), а также 31.3 мкМ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7.68 \text{H}_2\text{O}$. Для проведения электролиза использовалась установка, в основу которой положен мембранно-электродный блок, на положительный электрод которого из резервуара подается водный раствор мономера ЭДОТ, полиэлектролита ПССК и редокс-медиатора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7.68 \text{H}_2\text{O}$. Отрицательный электрод представляет собой газодиффузионный водородный электрод, состоящий из углеродной бумаги с нанесенным каталитическим слоем Pt/C. Поляризация электродов осуществляется относительно электрода сравнения, который подключен в пространство положительного электрода ячейки с использованием тонкопленочного капилляра Луггина. Установка включает в себя проточную спектрофотометрическую кювету с длиной оптического пути 93 мкм, обеспечивая возможность проведения электрохимических преобразований редокс-активных компонентов полимеризационной среды в заданном режиме с параллельной регистрацией спектров поглощения раствора. В качестве материала положительного электрода использовали углеродный войлок Sigracell 2.5 EA-TA (SGL Carbon) толщиной 2.5 мм. Пространства положительного и отрицательного электродов разделены анионообменной мембраной Fumaserp FAA-3-50 (Fumatech) толщиной 50 мкм.

Электролиз проводили в потенциостатическом режиме при потенциалах 0.65 и 0.75 В относительно ХСЭ, которые входят в диапазон доступных для медиаторного электроокисления ЭДОТ потенциалов (от 0.58 до 0.75 В). Электролиз проводили до спада тока поляризации. На рис. 1 представлены данные, полученные в ходе электролиз.

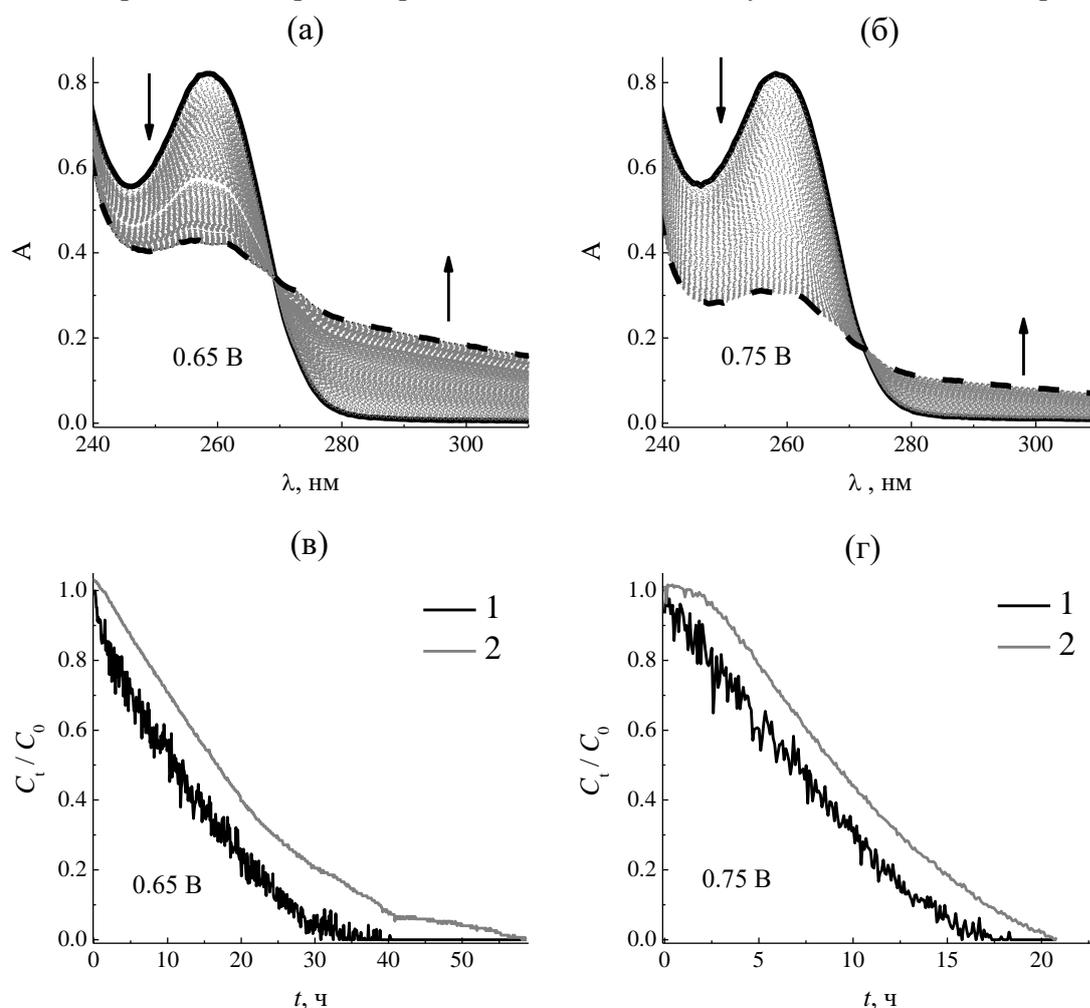


Рис. 1. Спектры, полученные в ходе электрохимической окислительной полимеризации растворов состава 14.9 мМ ЭДОТ, 28.3 мМ ПССК с добавлением 31.3 мкМ сульфата железа (III) при различных потенциалах 0.65 В (а) и 0.75 В (б); в, г – зависимости относительной

концентрации ЭДОТ в полимеризационной среде от времени, полученные обработкой спектров а, б соответственно: 1 – расчет при помощи выделения вклада ЭДОТ в суммарную полосу поглощения в УФ-области, 2 – расчет по формуле $1 - A^{600}(t)/A^{600}(0)$, где A^{600} – поглощение при длине волны 600 нм.

Обработка спектрофотометрических данных заключалась в выделении из зарегистрированных суммарных спектров раствора вклада ЭДОТ. Разделение спектров осуществлялось методом, предложенным и апробированным ранее в работе [4].

Эволюция спектров полимеризационной смеси в ходе процесса получения ПЭДОТ-ПСС в УФ-области имеет выраженную изобестическую точку при 270 ± 2 нм, отвечающую переходу полосы при 258 нм (суммарное поглощение ЭДОТ и ПСС) в поглощение продукта полимеризации ЭДОТ. Сам факт наличия этой точки говорит о наличии простого перехода между двумя сосуществующими в растворе соединениями, поглощающими в данном спектральном диапазоне, которое протекает без накопления интермедиатов. Отметим, что при более высоком потенциале становится заметным вклад побочного процесса образования ПЭДОТ на поверхности пористого анода, обнаруживаемый по снижению поглощения продукта в растворе. Это также подтверждается большим приростом массы анода после электролиза при 0.75 В. Электрическая проводимость покрытий, нанесенных высушиванием капли полученных образцов дисперсий на измерительную пластинку с четырьмя электродами, составила 0.48 и 1.79 См/см для потенциалов 0.65 и 0.75 В соответственно. Эти значения близки с проводимостью коммерческой дисперсии PEDOT-PSS PH1000 (Clevios), разбавленной водой до достижения такого же общего содержания основных компонентов, – она составляла 2.04 См/см. Конверсия ЭДОТ во взвешенный в объеме раствора полимер составляет более 90%.

Работа выполнена в рамках Госзадания (№ государственной регистрации 124013000692-4).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Elschner, A., Kirchmeyer, S., Lovenich, W., Merker, U., Reuter, K.I.F. PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer / Ed. by A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lovenich, U. Merker, K.I.F. Reuter. Boca Raton: CRC press, 2010.
- 2 Perepichka, I.F., Perepichka, D.F. Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics / Ed. by I.F. Perepichka, D.F. Perepichka. Chichester: John Wiley & Sons, 2009.
- 3 PEDOT/PSS: Synthesis, characterization, properties and applications / F. Louwet [et al.] // Synth. Met. – 2003. – Vol. 135, № 1. – P. 115–118.
- 4 In situ UV-visible spectroelectrochemistry in the course of oxidative monomer electrolysis / D.V. Konev [et al.] // Electrochim. Acta. – 2015. – Vol. 179. – P. 315–325.

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Поиск и разработка методов синтеза новых функциональных материалов, таких как новые ионпроводящие материалы для металл-ионных аккумуляторов, водород-воздушных топливных элементов и потенциометрических сенсоров, полимерные редокс-системы для биосенсоров, является актуальной проблемой для российской науки в условиях западных санкций и общей тенденции к деглобализации мировой экономики.

Одним из направлений наших работ является получение твердотельных электролитов для металл-ионных аккумуляторов на основе солей каликс[*n*]аренсульфокислот. Методом импедансной спектроскопии нами было определено, что ионная проводимость литиевых солей каликсаренсульфокислот, сольватированных пропиленкарбонатом, составляет 10^{-4} - 10^{-5} См/см. Высокие значения ионной проводимости и простота метода синтеза литиевых солей каликс[*n*]аренсульфокислот позволяют сделать вывод о их перспективности для использования в качестве твердотельных гелевых электролитов в литий-ионных аккумуляторах. Также нами были впервые синтезированы полностью замещенные натриевые соли каликсаренсульфокислот, сольватированные пропиленкарбонатом. Было обнаружено, что они также обладают схожими значениями ионной проводимости и достаточно низкими значениями энергии активации в диапазоне 17-23 кДж/моль. Это делает их перспективными при создании натрий-ионных аккумуляторов как более дешевой и экологичной альтернативы классическим литий-ионным аккумуляторам.

В рамках работ по поиску новых протон-проводящих электролитов нами впервые была разработана методика синтеза сульфированных бис-каликс[4]аренов с различной длиной алкиленового спейсера $x=2, 3$ и 4 (Рисунок 1). Исследования физико-химических свойств сульфированных бис-каликс[4]аренов показали, что протонная проводимость полученных соединений сопоставима или превышает проводимость исходной каликс[4]аренсульфокислоты при значительно меньшей растворимости в воде.

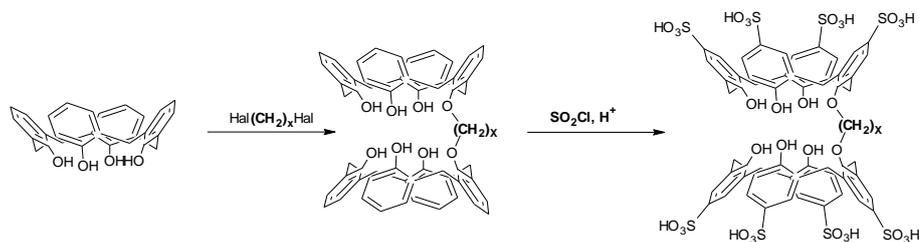


Рисунок 1. Схема получения сульфированных бис-каликс[4]аренов с различной длиной алкиленового мостика $x=2, 3$ и 4.

Проведены исследования полученных бис-каликс[4]аренсульфокислот в качестве твёрдого электролита (ТЭл) в составе потенциометрических сенсоров на водород, метан, этилен и ацетилен с рабочим электродом на основе платины (Pt/C+ПЭО, 10 мас.% Pt). В ходе исследования была установлена перспективность использования бискаликс[4]аренсульфокислот в качестве твёрдого электролита в сенсорах на различные газы ввиду большего коэффициента чувствительности к определяемому газу в сравнении с другими ТЭл.

Кроме того, совместно с ЦК НТИ ФИЦ ПХФ и МХ РАН и промышленным партнером ООО «ИнЭнерджи» нами также выполняется ряд работ по оптимизации условий синтеза перфторированных сульфокатионитных полимеров с короткой боковой цепью и мембран на их основе для водород-воздушных топливных элементов и электролизеров.

Еще одним направлением нашей работы является поиск и разработка функциональных материалов для малоинвазивных сенсоров на глюкозу. Чувствительный слой таких сенсоров как правило состоит из фермента, редокс-медиатора и поток-ограничивающей мембраны. Одним из основных требований к редокс-медиаторам, используемым в составе амперометрических сенсоров на глюкозу, является низкое значение потенциала редокс-перехода. В рамках настоящей работы нами был синтезирован осмиевый комплекс с *N,N*-диметил-биимидазолом (Рисунок 2) [1-4], который имеет низкий потенциал редокс-перехода (-0.25 В отн. насыщ. х.с.э.). Низкое значение потенциала редокс-перехода указывает на принципиальную возможность использования подобных биимидазольных комплексов осмия в качестве окислительно-восстановительного медиатора в амперометрических сенсорах на глюкозу. Нами было предложено два подхода к иммобилизации комплекса на полимерную основу с целью снизить растворимость полученного комплекса в воде и обеспечить электронный транспорт.

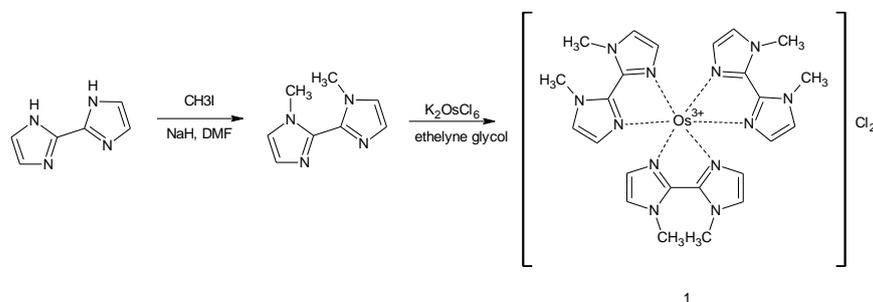


Рисунок 2. Схема синтеза $\text{Os}(\text{biIm})_2\text{Cl}_2$

Первый подход основывался на координационном связывании тетракоординированного комплекса осмия $[\text{Os}(\text{biim})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ с полимерной основой на основе поливинилпиридина (Рисунок 3).

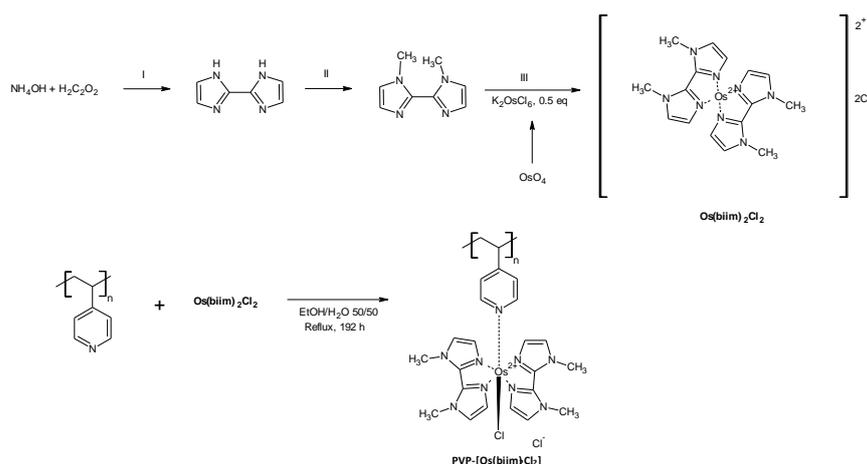


Рисунок 3. Схема синтеза редокс-полимера с координационно связанным комплексом осмия

Второй подход основывался на ковалентном связывании $\text{Os}(\text{III})(\text{N},\text{N}'\text{-диметил-2,2}'\text{-биимидазол})_2(\text{N}-(6\text{-аминогексил})-\text{N}'\text{-метил-2,2}'\text{-биимидазол})$ с полимерной матрицей поли(4-(*N*-(5-карбокспентил)пиридиний)-со-4-винилпиридина) (Рисунок 4).

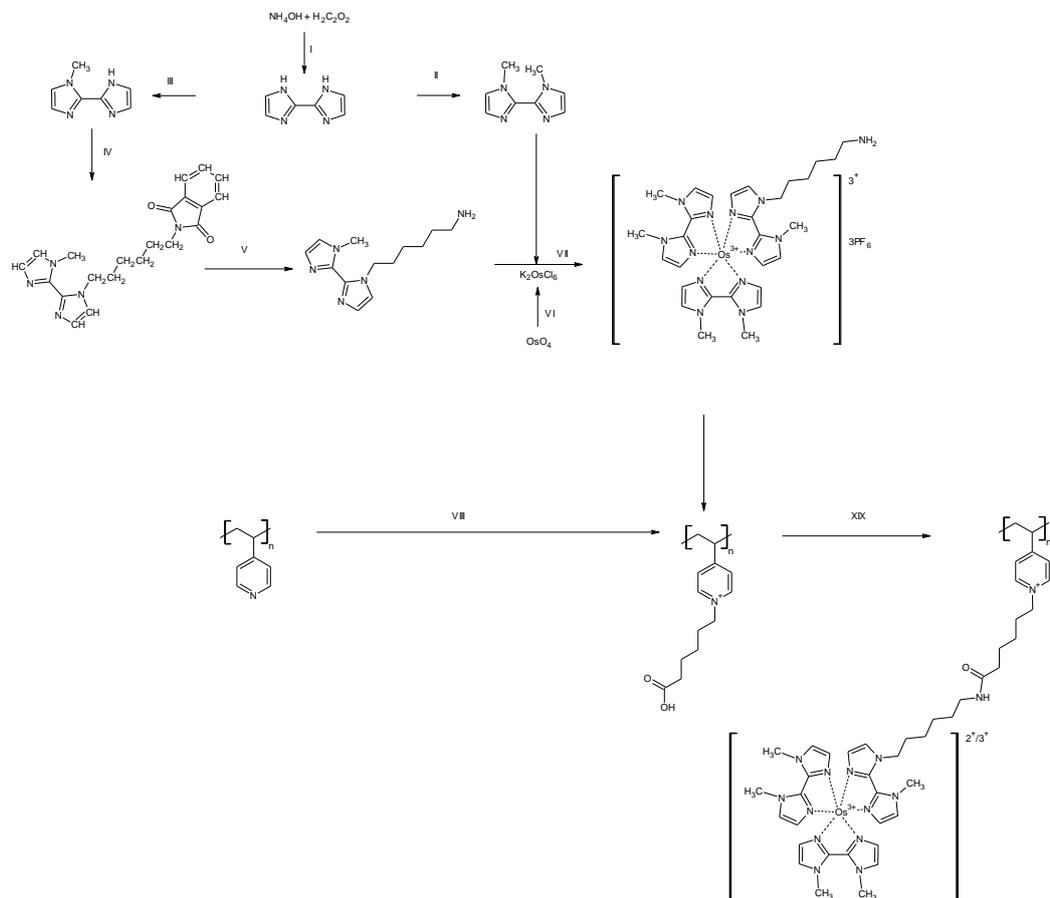


Рисунок 4. Схема синтеза редокс-полимера с комплексом осмия, ковалентно сшитым с полимером.

Электрохимические испытания полученных комплексов показали, что оба полученных полимера обладают достаточно низкими потенциалами редокс-перехода, что делает их перспективными редокс-системами для дальнейшего исследования в составе амперометрических сенсоров на глюкозу.

Таким образом, в рамках нашей работы были предложены методы синтеза ряда новых функциональных материалов для электрохимических устройств широкого спектра применения с использованием простейшего и полностью отечественного сырья, такого как формальдегид, фенол, глиоксаль, аммиак, тетраоксид осмия, йодистый метил и т.д.

Данные работы выполняются в рамках Государственного задания, № тем.карты 124013000692-4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mao F. and H.A. Transition metal complexes with (pyridyl) imidazole ligands and sensors using said complexes: pat. 6676816. USA. US, 2004.
2. Mao F. and H.A. Transition metal complexes with bidentate ligand having an imidazole ring and sensor constructed therewith: pat. 6605201. USA. US, 2003.
3. Mao F. and H.A. Polymeric transition metal complexes and uses thereof.: pat. 6605200. USA. US, 2003.
4. Mao F. and H.A. Transition metal complexes with bidentate ligand having an imidazole ring: pat. 8168052. USA. US, 2012.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОБЪЕМНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН ДЛЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Шамсутдинова Е.С., Смирнов А.В., Анисимкин В.И., Кузнецова И.Е.
Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН

Как известно, электролиты активно используются при производстве источников тока, аккумуляторов, электролитических конденсаторах и т.д.[1] Подобные источники тока установлены на различных механизмах, работающих как в условиях Крайнего Севера, так на юге нашей страны. Очевидно, что вопрос изменения их свойств в зависимости от изменения температуры окружающей среды является весьма актуальным с точки зрения их корректной эксплуатации [2]. Кроме того, фундаментальный интерес представляет сам процесс перехода электролита из жидкого состояния в твердое при понижении температуры [3]. Существует огромное количество сенсоров, которые измеряют как отдельные характеристики, так и совокупность некоторых характеристик жидкостей и льдов. Одним из типов датчиков, которые могут применяться к различным агрегатным состояниям жидкости являются акустические датчики. Акустические датчики основаны на использовании различных типов волн. Принцип их работы состоит в регистрации изменения характеристик акустической волны (амплитуда, фаза, частота, скорость), из-за изменений свойств исследуемого объекта, который находится в контакте со звукопроводом или сам является средой, в которой распространяется акустическая волна.

В данной работе предлагается использовать метод, основанный на использовании объемных продольных и поперечных акустических волн, распространяющихся в электролитах. Целью работы было – исследование характеристик объемной акустической волны при её прохождении через образец, который испытывает фазовый переход жидкость-лед.

Работа выполнена при поддержке РФФ 20-19-00708П.

В работе исследовались дистиллированная вода, одномолярный водный раствор хлорида железа и одномолярный водный раствор хлорида аммония.

Ячейка представляла собой две параллельные пластины из плавленого кварца суммарной толщиной 2 мм, жестко зафиксированные в держателе с помощью фотополимерной смолы. Расстояние между пластинами равнялось 3 мм. Электромеханическими преобразователями для возбуждения продольных (L) объемных акустических волн служили пластины пьезокерамики ЦТС-17 с двумя металлическими электродами (Al) на противоположных поверхностях. Центральная частота преобразователей составляла 25 МГц. Преобразователи прикреплялись к ячейке при помощи эпоксидной смолы без отвердителя. Данная смола обеспечивала хороший акустический контакт в диапазоне -40°C – $+45^{\circ}\text{C}$. На первом этапе эксперимента преобразователи располагались в средней части ячейки, на втором этапе – в ее верхней и нижней частях. Схематическое изображение эксперимента представлено на рисунке 1.

Для возбуждения поперечных (SV) объемных волн в тестируемых веществах, находящихся в твердом состоянии, применялись электромеханические преобразователи из пластин кварца YX-среза. Центральная частота преобразователей составляла 30-40 МГц. Преобразователи приклеивались к ячейке салолом.

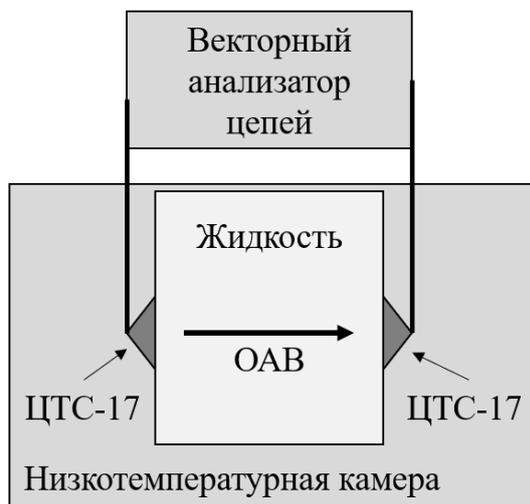


Рисунок 1. Измерительный стенд для первого этапа исследования фазового перехода водных растворов хлоридов

На первом этапе исследований измерялись амплитудно – временные характеристики $S_{12}(t)$. Из этих зависимостей определялись скорости распространения волн в центральных областях исследуемых веществ, находящихся в жидкой и твердой фазе. В силу наибольшей величины скорости распространения первым на характеристике $S_{12}(t)$ появлялся сигнал электромагнитной наводки. За ним с задержкой t фиксировался более медленный сигнал, соответствующий акустической волне. Поскольку поперечные акустические волны не способны распространяться в жидкой среде, то для растворов в жидком состоянии сигнал S_{12} отсутствовал. Он появлялся только в момент полного затвердевания раствора. Задержка сигнала t_{sv} (тв.т.) соответствовала скорости поперечной волны во льду V_{sv} (тв.т.).

В случае продольных волн, способных распространяться в жидкостях, после электромагнитной наводки регистрировался сигнал $S_{12}(t_L)$, задержка которого t_L (ж.) соответствовала скорости продольной волны V_L (ж.) в жидкости, а при образовании льда сигнал $S_{12}(t_L)$ скачкообразно сдвигается в область меньших задержек, т.к. скорость таких волн больше в твердых телах, чем в жидких, а время задержки меньше (рисунок 2).

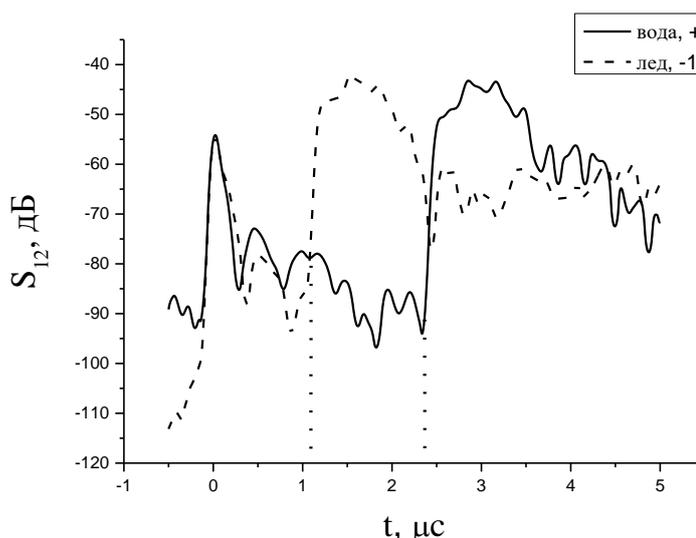


Рисунок 2. Амплитудно – временная характеристика продольной волны, прошедшей через дистиллированную воду (сплошная линия) и лед (пунктирная линия)

Для исследования неоднородности растворов хлоридов ультразвуковым методом две пары излучающих и приемных преобразователей продольных объемных акустических волн крепились в верхней (top) и нижней (bottom) частях измерительной ячейки. Для каждой пары

измерялись соответствующие скорости $V_L(\text{ж.})_{\text{top}}$, $V_L(\text{ж.})_{\text{bottom}}$ до и $V_L(\text{тв.т.})_{\text{top}}$, $V_L(\text{тв.т.})_{\text{bottom}}$ после смены агрегатного состояния раствора. По мере уменьшения температуры водного раствора первым делом происходил фазовый переход воды, в результате чего в оставшемся растворе ее концентрация уменьшалась, а хлорида увеличивалась. Данный эффект приводил к градиенту концентрации хлорида по толщине льда и возможному различию скоростей $V_L(\text{тв.т.})$ в верхней и нижней частях льда.

Полученные результаты приведены в таблице 1.

Неоднородность хлоридов в твердом состоянии обусловлена двумя причинами – градиентом концентрации примеси при фазовом переходе раствора [4] и неоднородностью формы, размеров, ориентации отдельных монокристаллитов льда в разных сечениях пробы. Для воды в силу однородности ее химического состава работает только вторая составляющая. Результаты измерения неоднородности одномолярного водного раствора хлорида аммония в данном случае были неинформативны из-за перекрытия сигнала электромагнитной наводкой для одного из преобразователей.

Вещество	H ₂ O	NH ₄ Cl	FeCl ₃
$V_L(\text{ж.}), \text{ м/с}$	1400	1600	1500
$V_L(\text{тв. т}), \text{ м/с}$	3500	3700	1900
$V_L(\text{тв. т})_{\text{bottom}}, \text{ м/с}$	4700	5400	1540
$V_L(\text{тв. т}), \text{ top}, \text{ м/с}$	4200	-	1220
$V_{sv}(\text{тв.т}), \text{ м/с}$	1800	3500	1800

Измерения скоростей продольных акустических волн $V_L(\text{ж.})$ для разных водных растворов хлоридов в жидком агрегатном состоянии показывают близкие значения, тогда как для затвердевших растворов наблюдается сильное различие скорости от жидкого состояния и друг от друга. Измеренные скорости поперечных объемных волн $V_{sv}(\text{тв.т.})$ в твердом состоянии отличаются для каждого раствора, наивысшая скорость наблюдается у водного раствора хлорида аммония. Скорости продольных объемных волн в затвердевших одномолярных водных растворах хлоридов различаются в верхней и нижней части измерительной ячейки. В случае с раствором хлорида аммония сигнал пересекается с электромагнитной наводкой и пропадает, результат неоднозначен. Изменения скоростей в верхней и нижней части для всех веществ может быть объяснено двумя причинами: изменение структуры льда по толщине при замораживании и неоднородное изменение примеси в растворе при кристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ji, D., Kim, J. Trend of Developing Aqueous Liquid and Gel Electrolytes for Sustainable, Safe, and High-Performance Li-Ion Batteries// Nano-Micro Letters, 2024, 16(1), 2, 10.1007/s40820-023-01220-4.
2. Ko, J.S., Hamann, T., Fortunato, J., Augustyn, V. Recent Advances in Electrolytes for Enabling Lithium-Ion Batteries across a Wide Temperature Range// Journal of Physical Chemistry C, 2024, 128(8), 3113–3126, 10.1021/acs.jpcc.3c06913
3. Yashima, Y., Harada, M., Okada, T. Ice zone melting method for probing ion-specific partitioning at frozen interface// Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 689, 133688, 10.1016/j.colsurfa.2024.133688
4. Finlo Cottier, H. Eicken, P. Wadhams, Linkages between salinity and brine channel distribution in young sea ice, Journal of Geophysical Research: Oceans. 104 (C7) (1999) 15859-15871.

ИЗУЧЕНИЕ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ PEDOT:PSS

Плетнев М.А., Шарина А.Н., Морозов А.В.,

Сибгатуллин Б.И., Благодатских И.И.

ИжГТУ имени М.Т. Калашникова, г. Ижевск, Россия

Проводящие сопряженные полимеры были открыты в конце 20 века. На основе этого класса полимеров были разработаны и внедрены в практику полимерные проводящие сопряженные электролиты, обладающие электронной проводимостью. В работе рассмотрено строение этого класса электролитов, дан обзор свойств и показаны области возможного применения.

Ключевые слова: проводящие полимеры, PEDOT:PSS, строение, вязкость, водная дисперсия, проводимость.

Электропроводящие полимеры в 1977 г. были синтезированы и исследованы профессорами Хигер, Мак-Диармид и Сиракава (Нобелевская премия по химии 2000) [1]. Этой премией оценили не только научные работы нобелевских лауреатов и всеобщее значение их исследований. Новый класс химических соединений, ранее не известный научной общественности и бизнесу, попал в центр внимания благодаря уникальным проводящим свойствам. С тех пор проводящие полимеры привлекают все большее внимание в научных кругах и в высокотехнологичных компаниях во всем мире.

К проводящим полимерам относят различные типы сопряженных систем: полиацетилен, полифенилен, полипиролл, политиофен, полианилин и другие. Сопряженные электропроводные полимеры из-за их уникальных свойств вызывают большой интерес как электронные материалы. Изделиям из этих материалов нетрудно придавать заданную форму, они обладают гибкостью и существенно легче металлических [2]. Проводимость полимерных сопряженных систем достигает проводимости графита [3].

В результате проведенных различными научными группами исследований удалось синтезировать обладающие стабильностью свойств полимеры на основе одного из производных тиофена – 3,4-этилендиокситиофена. Однако его применение было затруднено тем, что он не растворим ни в каких растворителях. Решение было найдено путем перевода нерастворимого гидрофобного поли (3,4-этилендиокситиофена) в диспергированную в воде форму путем образования комплекса с известным растворимым в воде полимером – полистиролсульфоновой кислотой. В результате комплекс PEDOT:PSS является проводящим сопряженным полимером, выпускаемых в больших объемах для различных отраслей индустрии.

Полимерные электролиты на основе PEDOT:PSS являются композициями из обладающих электронной проводимостью макрокатионов $PEDOT^{n+}$ и не проводящих электроны макроанионов PSS^{n-} . Кроме того, коммерческие продукты, поставляемые производителем, это водные или неводные дисперсии, которые потребителям необходимо переработать в пленку проводящего полимера с требуемыми потребительскими качествами. Поэтому важно установить факторы, определяющие величину проводимости слоя полимера после его формирования. Для этого в работе проведены исследования строения водной дисперсии полимера и влияние на полимерные слои, нанесенные на инертную подложку, различных факторов: температуры, концентрации различных компонентов, способов нанесения и последующей обработки и т.д.

Авторами разработана методика измерения вязкости водных дисперсий, нанесения полимера на ситалловые подложки, проводимости, а также влияния температуры отжига и дополнительной обработки высококипящими растворителями на свойства полимерных покрытий.

Вязкость полимерных дисперсий изучали с помощью ротационного вискозиметра для неньютоновских жидкостей. Установлено, что вязкость концентрированных дисперсий полимера зависит от времени предварительного перемешивания.

Показано, что при использовании путем точного и контролируемого погружения (dip coating) удается сформировать воспроизводимые по толщине и электрическим параметрам пленки полимера на ситалловой подложке. Разработана экспериментальная установка для реализации этой операции.

Толщину слоев полимера определяли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-5.

Были отработаны режимы отжига полученных образцов пленок PEDOT:PSS. Для измерения проводимости пленок полимера, сформированных на ситалловой подложке, был применен четырехзондовый метод, обычно используемый в микроэлектронике.

Экспериментально показано, что полученные результаты по порядку величин совпадают с данными, известными из литературы. Повышение температуры отжига и обработка высококипящим растворителем этиленгликолем позволяют повысить проводимость полимерных слоев.

В Российской Федерации производство PEDOT:PSS и продуктов на его основе не начато, есть отдельные лабораторные примеры химического [4] и электрохимического [5] синтеза. Основными производителями продуктов на основе PEDOT:PSS являются ряд европейских компаний, а также в последние годы производство этого продукта начато в Китае, на Тайване и в других регионах мира.

Анализ данных различных производителей показал, что основными потребительскими качествами водных дисперсий PEDOT:PSS являются следующие:

- 1. Доля полимера в водной дисперсии;
- 2. Вязкость;
- 3. Размер частиц;
- 4. Проводимость (сопротивление);
 - 5. Соотношение PEDOT:PSS.

Таким образом, в ходе работы создан задел для более глубокого изучения свойств полимерных проводящих сопряженных полимеров, включающий минимально необходимый перечень оборудования, приемов формирования полимерных слоев и методов изучения их электрофизических характеристик. На основе полученных данных, а также анализа литературы разработаны проекты ТЗ на производство материалов на основе PEDOT:PSS.

Авторы признательны АО «Элеконд» за финансовую поддержку проведенных исследований.

Список литературы

1. <http://nobeliat.ru>.
2. А.В. Кухто, А.Е. Почтенный, А.В. Мисевич, И.Н. Кухто, Е.М. Семенова, С.А. Воробьева, Е. Sarantopoulou. Оптические и электрофизические свойства нанокompозитов на основе PEDOT:PSS и наночастиц золота/серебра//Физика твердого тела, 2014, Т. 56, вып. 4. С.794-801.
3. A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lovenich, U. Merker, K. Reuter. PEDOT Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer. CRC Press, 2010, 337p. DOI:10.1201/b10318.
4. А.О. Нижегородова, В.В. Кондратьев. Синтез и электрохимические свойства композитных материалов на основе поли-3,4-этилендиокситиофена с включениями диоксида марганца. Электрохимия. 2014. Т. 50. № 12 С. 1292.
5. O.L.Gribkova ,O.D. Iakobson , A.A.Nekrasov , A.V.Vannikov ,V.A. Cabanova , V.A.Tverskoy The influence of polyacid nature on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrosynthesis and its spectroelectrochemical properties. J. Solid State Electrochem. 2016. V. 20. № 11. P. 2991-3001.

РЕШЕНИЕ

Всероссийской научно-технической конференции
«Сопряженные проводящие полимеры и продукты на их основе:
методы синтеза и технологии применения»

С 5 по 7 июня 2024 года в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова» состоялась Всероссийская научно-техническая конференция «Сопряженные проводящие полимеры и продукты на их основе: методы синтеза и технологии применения».

Конференция стала первым опытом интеграции научного потенциала ученых академии наук и вузов России, специалистов и руководителей предприятий химической и электронной промышленности с целью актуализации научного, инновационного и промышленного потенциала страны для организации производства проводящих полимеров и вспомогательных материалов для их применения в различных отраслях.

В ходе конференции были обсуждены следующие вопросы

1. Синтез мономеров для производства проводящих полимеров.
2. Синтез проводящих полимеров – от лабораторных методик до производства.
3. Синтез композитов и специализированных дисперсий на основе проводящих полимеров для различных применений.
4. Физико-химические и проводящие свойства сопряженных полимеров, композитов и дисперсий на их основе.
5. Вспомогательные реагенты, применяемые при использовании проводящих полимеров в различных технологических схемах.
6. Применение проводящих полимеров, композитов и дисперсий в промышленности, в том числе для изготовления электронной компонентной базы.

В работе конференции приняли участие ученые из Института синтетических полимерных материалов РАН (г. Москва), Санкт-Петербургского государственного университета, Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН (г. Черноголовка), Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН (г. Москва), Государственного университета "Дубна", сотрудники АО "Элеконд", АО "ИМЗ Купол" , АО "Ижевский мотозавод "Аксион-холдинг", АО "ИРЗ", ООО "Эрис" г. Чайковский, студенты и аспиранты ФГБОУ ВО «ИжГТУ имени М.Т. Калашникова».

Проблемы использования сопряженных проводящих полимеров в радиоэлектронной промышленности были обсуждены в ходе работы круглого стола, прошедшего на АО "Элеконд".

По итогам работы конференции были приняты следующие решения:

- 1) Создать консорциум по синтезу мономеров, проводящих сопряженных полимеров и вспомогательных компонентов для обеспечения выпуска алюминиевых и танталовых полимерных конденсаторов на АО "Элеконд";
- 2) Обсудить возможность привлечения научных организаций РАН и вузов России для разработки технологии синтеза мономеров и вспомогательных компонентов;
- 3) Обеспечить привлечение интеллектуального потенциала для подготовки кадров в области создания и применения сопряженных проводящих полимеров;
- 4) Провести через год вторую конференцию «Сопряженные проводящие полимеры и продукты на их основе: методы синтеза и технологии применения».

Оргкомитет

СОДЕРЖАНИЕ

А.Ф. Наумов. Развитие производства пассивной электронной компонентной базы на АО «Элеконд»	3
С.А. Пономаренко. Синтез и применение ПЭДОТ:ПСС.....	5
В.В. Кондратьев. Проводящие полимерные материалы на основе поли-3,4-этилендиокситиофена: синтез, электрохимические свойства и применение.....	8
О.И. Истакова, Д.В. Конев, М.А. Воротынцев. Комбинация методов спектроскопии и электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания для определения характеристик электрополимеризации и ее продуктов.....	11
Е.В. Золотухина, О.И. Истакова, Д.В. Конев. Окислительный электролиз раствора 3,4-этилендиокситиофена и полистиролсульфокислоты в условиях принудительной конвекции	13
А.В. Винюков, Е.В. Золотухина, Е.А. Сангинов. Н.В. Талагаева, А.С. Стариков, В.М. Фрейман., А.А. Князева. Синтез функциональных материалов для электрохимических устройств.....	16
Е.С. Шамсутдинова, А.В. Смирнов, В.И. Анисимкин, И.Е. Кузнецова. Использование объемных акустических волн для характеристики фазовых переходов водных растворов электролитов.....	19
М.А. Плетнев, А.Н. Шарина, А.В. Морозов, Б.И. Сибгатуллин, И.И. Благодатских. Изучение специализированных продуктов на основе PEDOT:PSS	22
РЕШЕНИЕ Всероссийской научно-технической конференции «Сопряженные проводящие полимеры и продукты на их основе: методы синтеза и технологии применения».....	24