

УДК 541.138:541.64

## **ELECTROLYTE EFFECT ON THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF POLY(3-METHYLTHIOPHENE) THIN FILMS**

KOZLOVA T.B.<sup>1</sup>, MOTRONYUK T.I.<sup>1</sup>, SYDOROV D.O.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute»*

<sup>2</sup>*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine ; bilobog@mail.ru*

In this work the P3MT was synthesized electrochemically on transparent conductive substrates of indium-tin oxide (ITO) using the 0,5 M electrolyte  $MClO_4$  ( $M = Li^+, Na^+, Bu_4N^+$ ) in acetonitrile. Electrochemical characterization of these films using the same electrolyte as that used for synthesis shows that their electrochemical properties are controlled mainly by the nature of cation. The discussion of the results suggests an idea that the nature of the cation affects essentially the behaviour of the polymer films during the charge-discharge processes.

## **ВПЛИВ ПРИРОДИ ЕЛЕКТРОЛІТУ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК ПОЛІ(3-МЕТИЛТІОФЕНУ)**

КОЗЛОВА Т.Б.<sup>1</sup>, МОТРОНЮК Т.І.<sup>1</sup>, СИДОРОВ Д.О.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»*

<sup>2</sup>*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії національної академії наук України; bilobog@mail.ru*

У цій роботі ПЗМТ був синтезований шляхом електроосадження на прозорих струмопровідних підложках з оксиду індію та олова (ІТО) з використанням 0,5 М розчинів  $MClO_4$  ( $M = Li^+, Na^+, Bu_4N^+$ ) в ацетонітрилі (АН). Електрохімічні дослідження цих плівок з використанням того ж електроліту, який використовувався для синтезу показують, що їх електрохімічні властивості залежать головним чином від природи катіона. Обговорення результатів нашої роботи наводить нас на думку, що природа катіона має істотний вплив на поведінку полімерних плівок під час процесів заряду-розряду.

Політіофени є важливими представниками класу електропровідних полімерів. Висока електропровідність, хімічна, електрохімічна і термічна стійкість політіофенів та їх похідних дозволяють використовувати їх в різноманітних галузях сучасної техніки – сенсорних пристроях, фотоелектричних перетворювачах,

електрохромних пристроях та ін. Найбільш ефективним методом формування тонких шарів політіофену та його похідних на поверхні електроду є електрохімічне окиснення мономеру безпосередньо на поверхні електроду. Проте на властивості полімерів, що утворюються в процесі електрохімічного синтезу може впливати цілий ряд чинників – густина струму синтезу, температура, катіонно-аніонний склад електроліту та інші.

### **Методологія досліджень**

В представленій роботі проведено дослідження впливу катіонного складу електроліту на електрохімічні властивості шару полімеру на прикладі полі(3-метилтіофену), синтезованого в присутності тетрабутиламоній перхлорату, перхлорату натрію та перхлорату літію.

Методом циклічної вольтамперометрії проведено дослідження процесу електрохімічної полімеризації ЗМТ у 0,5 М розчинах  $MClO_4$  ( $M = Li^+, Na^+, Bu_4N^+$ ) в ацетонітрилі (АН).

Дослідження електрохімічної полімеризації полімеру проводили за допомогою потенціостата ПІ – 50 – 1 з програматором ПР-8 в трьохелектродній електрохімічній комірці з нероздільними католітом та анолітом.

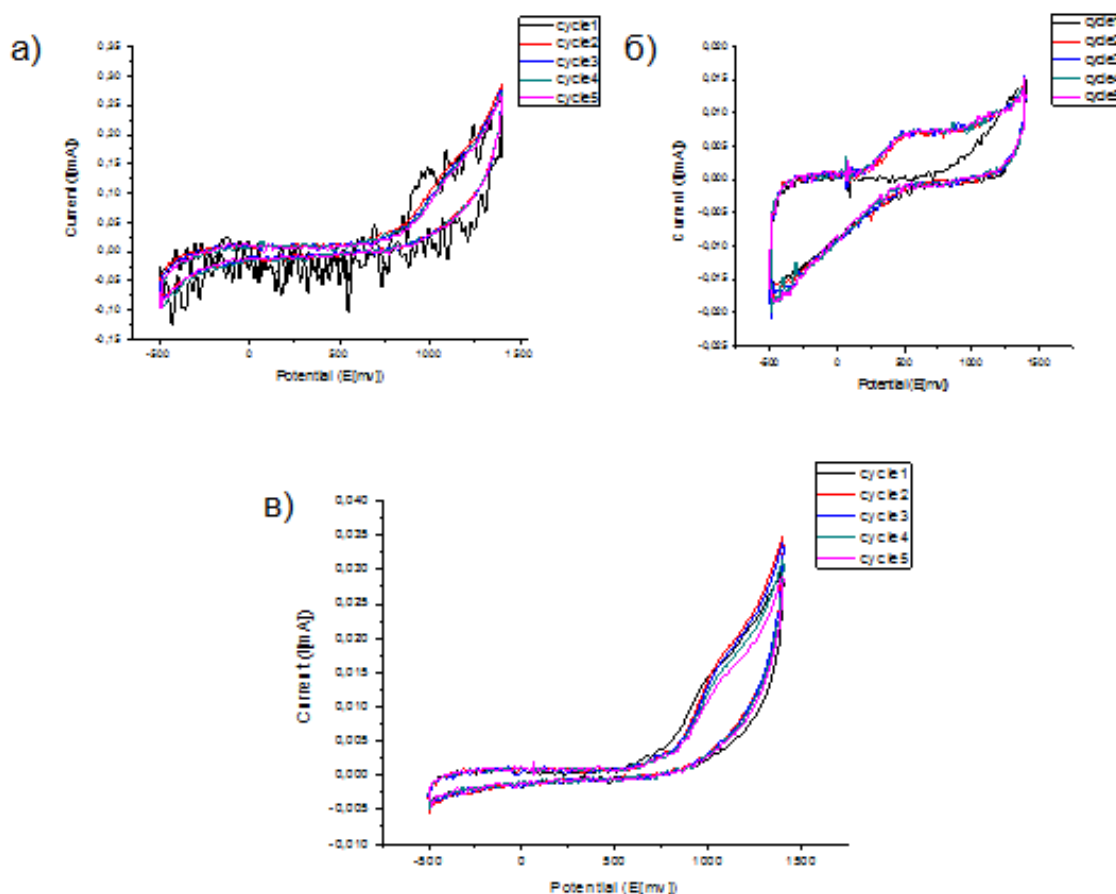
Як електрод порівняння використовували електрод  $Ag/Ag^+$ , заповнений розчином 0,5 М  $AgNO_3$ , як робочий електрод (анод) – скло, вкрите оксидом олова, як допоміжний електрод (катод) – платинова дротинка. Потенціал електроду порівняння дорівнює  $E = 0,2224$  В відносно насиченого водневого електроду (н.в.е.).

Електрохімічний синтез ПЗМТ та дослідження електрохімічних властивостей на робочому електроді проводили в режимі циклювання потенціалу.

### **Результати та їх обговорення**

Електрохімічний синтез ПЗМТ протікає при потенціалах до 1,4В.

Базуючись на літературних даних [1] було встановлено, що АН,  $LiClO_4$ ,  $NaClO_4$  та  $Bu_4NClO_4$  є стабільними при таких значеннях потенціалів, що дозволяє використовувати їх для проведення електрохімічного синтезу ПЗМТ. Проте існує ряд побічних процесів, що погіршують якість полімеру та зменшують його вихід за струмом, а саме: розкладання залишкової води та відновлення розчиненого кисню. Тому, щоб переконатись в чистоті приготованих електролітів попередньо знімали фонові циклічні вольтамперограми (рис 1).



**Рис.1.** Циклічні вольтамперограми фонових розчинів 0,5 М а)  $\text{LiClO}_4$  б)  $\text{NaClO}_4$  в)  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  в АН на скляному електроді при швидкості розгортки потенціалу 50 мВ/с

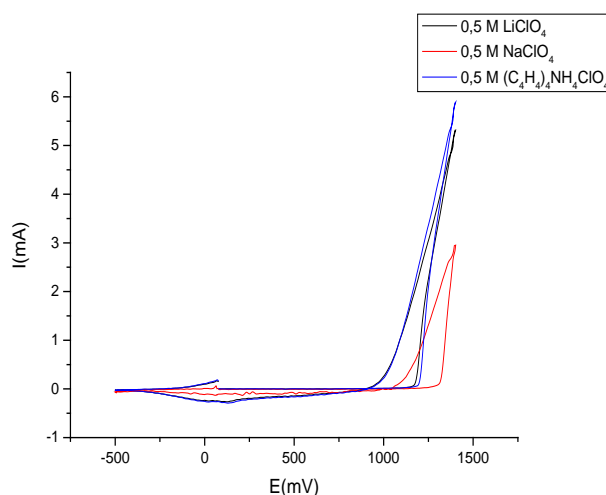
Як видно з представлених ЦВА при  $E=1400$  мВ фоновий струм не перевищує 50 мкА, а при  $E= -500$  мВ – 25 мкА відповідно, що свідчить про чистоту приготовлених електролітів та можливість їх використання для електрохімічного синтезу ПЗМТ в даному діапазоні потенціалів.

Формування політіофенового шару на поверхні робочого електроду та його дослідження здійснювали за допомогою методу циклічної вольтамперометрії. Вибір такого методу отримання модифікованих електродів пов'язаний з тим, що політіофенові покриття, сформовані в процесі циклювання потенціалу, є більш однорідними і містять менше дефектів, ніж плівки, синтезовані потенціостатичних умовах [2]. Потенціодинамічні криві (рис.2) знімали зі швидкістю  $v = 50$  мВ/с в діапазоні потенціалів від -0,5 В до 1,4 В. Обмеження робочого діапазону потенціалів значенням 1,4 В обумовлено тим фактом, що при циклюванні до більших значень потенціалу відбувається незворотня деструкція утвореного ПТ шляхом його переокиснення.

Всі дослідження проводили при кімнатній температурі (+ 20 °С).

Опрацювання отриманих експериментальних даних здійснювали на комп'ютері за допомогою програми Origin.

Циклічні вольтамперограми (перші цикли) процесу електрохімічного синтезу ПЗМТ на скляному електроді в 0,5 М розчинах електролітів  $MClO_4$  ( $M = Li^+, Na^+, Bu_4N^+$ ) в АН приведена на рис.2.

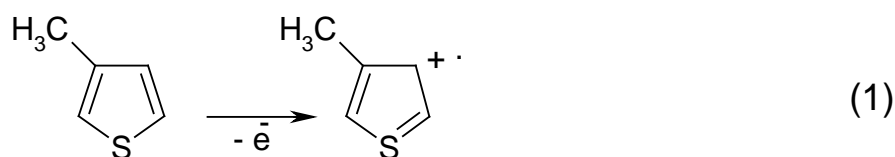


**Рис.2.** Циклічні вольтамперограми росту плівок ПЗМТ на скляному електроді в 0,5 М  $MClO_4$  ( $M = Li^+, Na^+, Bu_4N^+$ ) в АН, концентрація 3-метилтіофену 0,05 М;  $v_{розгортки} = 50$  мВ/с; 1-ий цикл для кожного з електролітів

**Таблиця 1.** Потенціал окиснення ЗМТ в 0,5 М  $MClO_4$  в АН ( $M = Li^+, Na^+, Bu_4N^+$ );  $v_{ск} = 50$  мВ/с

Фонова сіль електросинтезу ПЗМТ	$E_{pa}, V$
$LiClO_4$	+1,18
$NaClO_4$	+1,31
$Bu_4NClO_4$	+1,2

Для кожного електроліту на анодній гілці циклічної вольтамперограми спостерігається різке зростання струму при потенціалах позитивніше 1,2 В відносно  $Ag/Ag^+$ , що відповідає початку окиснення 3-метилтіофену та його олігомерів за схемою (1) [3].



Далі відбувається зменшення перенапруги процесу завдяки утворенню шару полімеру на поверхні електроду. За рахунок утворення плівки, а також за рахунок того що окрім окиснення мономеру на поверхні скла відбувається також окиснення димеру, тримеру та інших олігомерів.

Різна перенапруга процесу окиснення 3-метил тіофену може бути пояснена конкуренцією катіон радикалів з катіонами електроліту при формуванні іонних пар з аніоном. Зважаючи на те, що підвищення перенапруги процесу електрохімічного окиснення мономеру може призводити до деградації полімеру, що утворюється на поверхні електроду, варто обирати електроліт з найменшою перенапругою окиснення мономеру.

### Висновки

У роботі розглянуто особливості електрохімічного синтезу ПЗМТ на поверхні оптично прозорих електродів, покритих електропровідним сплавом оксидів індію та олова (ITO,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ ), у 0,5 М розчинах  $\text{MClO}_4$  ( $\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Bu}_4\text{N}^+$ ) в ацетонітрилі (АН).

Знайдено, що потенціал окиснення ( $E_{\text{pa}}$ ) ЗМТ залежить від природи катіона фонового електроліта електросинтезу. Було визначено потенціал початку осадження полімеру для кожного електроліту (табл.1). В процесі електросинтезу плівок ПЗМТ можливе здійснення взаємодії між катіоном фонового електроліта і молекулою мономера, що спричиняє вплив на величину потенціала окиснення мономера, а також на властивості утворюваних плівок.

Відповідно, з досліджених електролітів,  $\text{LiClO}_4$  є найкращим для ефективного формування ПЗМТ шару на поверхні електроду оскільки у даному випадку перенапруга процесу електрохімічного окиснення мономеру є найменшою. Таким чином, шляхом вибору оптимального іонного складу фонового електроліту можна підвищити вихід цільового полімеру на поверхні електроду та підвищити якість утворюваних полімерних плівок.

### Перелік посилань

- [1] Афанасьев В. Л., Назарова И. Б., Хидекель М. Л. Политиофен - проводящее органическое соединение // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1980. - № 7. - С. 1687 - 1688.
- [2] Skotheim, T.A; Elsenbaumer, R.L.; Reynolds, J.R.; *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd Ed. Marcel Dekker, New York, 1998.
- [3] Waltman R. J. Electroactive properties of polyaromatic molecules/ R. J. Waltman, A. F. Diaz, G. Bargon // J. Electrochem. Soc. 1984. Vol. 131. N 6. p. 1952 – 1956.