

УДК 544.65;541.23

РЕДОКС-ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ХИНОНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛОУГЛЕРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПЛЕНКОЙ ПОЛИ-3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА

© 2019 г. С. Миао^a, Е. Г. Толстопятова^b, В. В. Кондратьев^{b,*}

^a Университет г. Хейлоуцзян, Школа химии и наук о материалах,
Проблемная лаборатория функциональных неорганических материалов, Харбин, Китай

^b Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: vkondratiev@mail.ru

Поступило в Редакцию 12 июля 2018 г.

После доработки 12 июля 2018 г.

Принято к печати 2 августа 2018 г.

Методом циклической вольтамперометрии исследованы редокс-превращения с участием редокс-пары хинон–гидрохинон на стеклоуглеродном электроде и стеклоуглеродном электроде, покрытом пленкой поли-3,4-этилендиокситиофена.

Ключевые слова: редокс-пара гидрохинон–бензохинон, поли-3,4-этилендиокситиофен, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.1134/S0044460X19020161

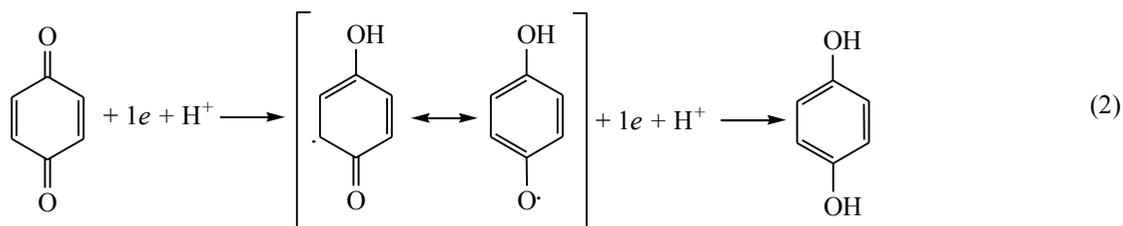
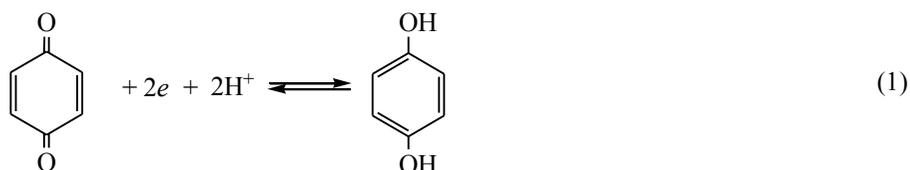
Реакции хинонов ранее были хорошо изучены на ртутном электроде. На полярограммах *o*- и *n*-хинонов при достаточно положительных потенциалах наблюдалась обратимая двухэлектронная волна, соответствующая переходу хинон–гидрохинон [1, 2]. Исследованию электрохимических процессов с участием хинонов на твердых и химически модифицированных электродах уделялось гораздо меньшее внимание [3–5]. В последние годы наметилась тенденция к возвращению интереса исследователей к редокс-поведению простых и замещенных хинонов, как потенциальных компонентов электрохимических систем для хранения энергии. Они могут рассматриваться как молекулярные компоненты для органических редокс-батарей, как компоненты, удерживаемые в составе полимерных и углеродных матриц для композитных материалов энергозапасяющих устройств, таких как суперконденсаторы или литий-ионные батареи [6–15]. Редокс-активность хинонов и величины количества электричества, требуемые для редокс-превращений, определяются наличием характерных С=О групп в ароматическом кольце. Во всех случаях

важным является поиск систем с высокой скоростью редокс-процессов, стабильностью редокс-превращений при длительном циклировании и отсутствием побочных процессов. Это определяется как природой органического соединения, так и природой электролита и материала электрода.

Известно, что в зависимости от природы среды и природы электрода механизмы процессов с участием хинонов могут заметно отличаться. Так, в апротонных растворителях имеет место формирование стабильных промежуточных частиц анионной и радикальной природы, что приводит к взаимодействию с компонентами электролита и формированию ряда промежуточных продуктов и часто ведет к осложнению процессов. Кроме того, особенностью редокс-реакций с хинонами в апротонной среде является формирование димеров, а иногда и полимеризация на электродах [6, 9, 10]. Наличие на вольтамперограммах относительно простых откликов с одной парой редокс-пиков свидетельствует о протекании процесса через серию промежуточных стадий. Как правило,

заметно более простые механизмы процессов наблюдаются для перезарядки соединений с хинон-содержащими группами в кислых растворах

водных электролитов, где процесс восстановления хинонной группы включает последовательное протонирование и перенос электрона [3].



В настоящей работе редокс-превращения с участием редокс-пары хинон–гидрохинон исследованы с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА) на стекло-углеродном (СУ) электроде и электроде, покрытом пленкой поли-3,4-этилендиокситиофена (СУ/PEDOT). В задачу исследования входило определение условий протекания обратимых редокс-процессов с участием исследуемых хинонов на разных по природе электродах.

На рис. 1 и 2 приведены ЦВА для стекло-углеродного электрода в растворе 0.5 М. H₂SO₄ в присутствии гидрохинона. В отсутствие в растворе редокс-активных компонентов стеклоуглеродный электрод показывает низкие фоновые токи,

обусловленные зарядением поверхности электрода и редокс-превращениями с участием возможных примесей (например, растворенного кислорода). При введении в раствор 0.5 М. H₂SO₄ гидрохинона (0.2 М.) на вольтамперограммах стекло-углеродного электрода наблюдается пара хорошо выраженных пиков, которые сильно разделены по шкале потенциалов. Среднее значение формального потенциала редокс-процесса, найденное как полусумма потенциалов катодного и анодного пиков, близко к 482 мВ. Разность потенциалов катодного и анодного пиков (ΔE) при скоростях развертки потенциала 10, 20, 50, 100 мВ/с (рис. 2) составляла 216, 282, 370 и 442 мВ соответственно. Большое различие в потенциалах пиков говорит о необратимом протекании электрохимического

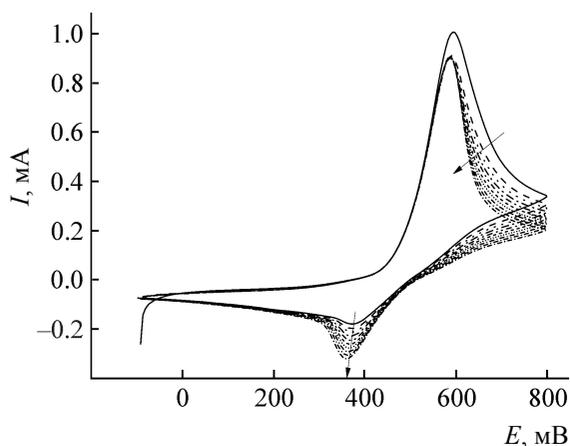


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы гидрохинона на стеклоуглеродном электроде в 0.5 М. H₂SO₄ ($v = 10$ мВ/с, 8 циклов развертки потенциала).

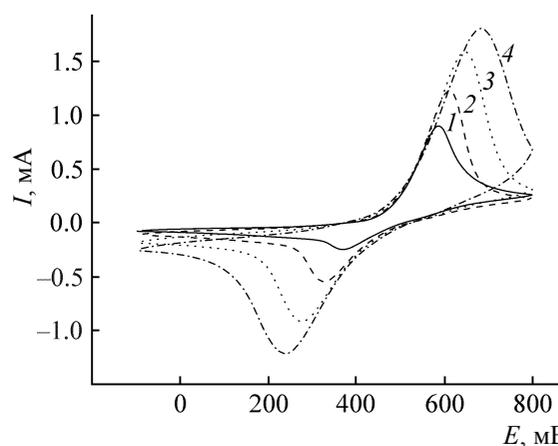


Рис. 2. Зависимость ЦВА гидрохинона на стеклоуглеродном электроде в 0.5 М. H₂SO₄ от скорости развертки потенциала, мВ/с: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 50, 4 – 100.

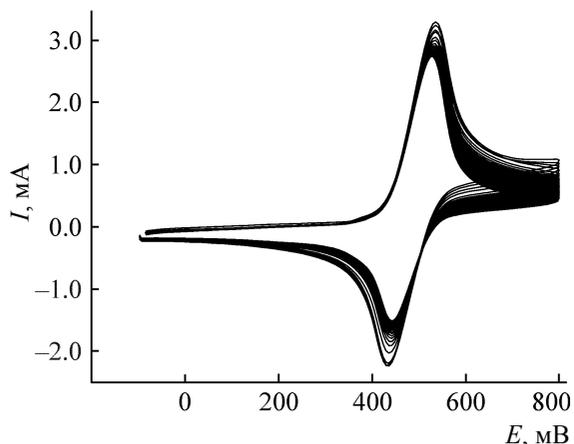


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы гидрохинона на электроде CY/PEDOT в 0.5 М. H_2SO_4 ($\nu = 20$ мВ/с, 40 циклов развертки потенциала).

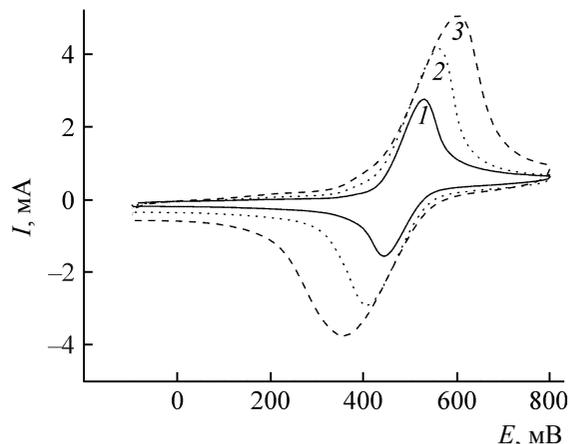


Рис. 4. Зависимость ЦВА гидрохинона на электроде CY/PEDOT в 0.5 М. H_2SO_4 от скорости развертки потенциала, мВ/с: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 50.

процесса. При этом имеет место двухэлектронный процесс с участием в суммарной реакции двух протонов. В ходе циклического изменения потенциала наблюдалось изменение формы вольтамперограмм от цикла к циклу: резкое уменьшение интенсивности катодного пика, особенно при низких скоростях развертки потенциала.

С ростом числа циклов редокс-превращений пары хинон–гидрохинон (рис. 1) наблюдалось постепенное изменение соотношения токов катодного и анодного пиков, увеличивался дисбаланс зарядов для прямого и обратного процессов. Таким образом, для стеклоуглеродного электрода отмечается нестабильность токов окисления и восстановления, уменьшение заряда под катодной и анодной кривыми с ростом числа циклов. В целом, при длительном циклировании потенциала (до 50 циклов) у поверхности электрода в перемешиваемом растворе наблюдалось формирование облака взвешенного осадка продуктов окисления гидрохинона. Замена отработанного раствора гидрохинона свежим приводит к восстановлению соотношения катодного и анодного пиков до начального, что свидетельствует о влиянии накопления побочных продуктов реакции на редокс-превращения на электроде.

Сравнительно низкая стабильность токового отклика на ЦВА для стеклоуглеродного электрода в присутствии пары хинон–гидрохинон может быть результатом протекания побочных процессов, ведущих к формированию промежуточных продуктов окисления, обладающих, как следует из эксперимента, достаточно низкой растворимостью, что приводит к появлению осадка. Согласно

работам [1, 2], таким продуктом могут быть формирующиеся малорастворимые димерные и олигомерные продукты окисления гидрохинона [в частности, хингидронные соединения, уравнение (2)].

В случае пленочного электрода CY/PEDOT в растворе 0.5 М. H_2SO_4 в присутствии 0.2 М. гидрохинона также наблюдали одну пару хорошо выраженных пиков окисления–восстановления, которые имели заметно меньшую разность потенциалов, чем в случае стеклоуглеродного электрода (рис. 3). Среднее значение формального потенциала редокс-процесса, найденное как полусумма потенциалов катодного и анодного пиков, близко к 470 мВ. При переходе от стеклоуглеродного электрода к CY/PEDOT-электроду наблюдается резкое уменьшение разности потенциалов между катодным и анодным пиками до величины $\Delta E = 86$ мВ (при $\nu = 20$ мВ/с). При увеличении скорости развертки потенциала (рис. 4) эта разность (ΔE) составляла 154 мВ (при $\nu = 50$ мВ/с) и 245 мВ (при $\nu = 100$ мВ/с). Это указывает на заметное каталитическое влияние поверхности проводящего полимера на скорость процессов с участием гидрохинона. По-видимому, взаимодействие молекул хинона с поверхностными группами проводящего полимера приводит к росту константы скорости редокс-процесса с участием хинона. Появление таких взаимодействий может приводить к стабилизации промежуточных состояний продукта, образующегося на стадии реакции (2) на поверхности полимера и предотвращению заметного протекания реакции димеризации. Можно предположить, что наиболее вероятными являются π - π -взаимодействия между аромати-

ческими и псевдоароматическими кольцами хинонов и проводящего полимера, а также возможное формирование водородных связей между кислородсодержащими группами хинона и поверхностными атомами кислорода и серы проводящего полимера. Однако надежное прямое установление характера взаимодействия, приводящего к заметному росту тока, осложнено необходимостью проведения *in situ* измерений на электродах в ходе протекания процессов.

Одновременно с уменьшением разности потенциалов между катодным и анодным пиками наблюдается заметное возрастание токов пиков. Это может быть связано с ростом площади поверхности электрода, доступной для редокс-превращений молекул гидрохинона из раствора электролита, поскольку пленки полимера PEDOT характеризуются высокой пористостью. Таким образом, наблюдается заметное ускорение процесса переноса заряда в паре хинон–гидрохинон на поверхности покрытого проводящим полимером PEDOT стеклоуглеродного электрода по сравнению с чистым стеклоуглеродным электродом и увеличение селективности процесса восстановления хинона в сторону получения конечного продукта – гидрохинона. Эти данные демонстрируют возможность резкого увеличения редокс-емкости полимерной пленки в присутствии электроактивного компонента (хинона) в электролите.

С ростом скорости развертки потенциала наблюдался рост токов пиков, однако он постепенно замедлялся, переходя от прямо пропорциональной зависимости тока пика к зависимости с наклоном, близким к 0.5 (рис. 4). Такой переход указывает на переход процесса к диффузионному ограничению токов, связанному с замедленной поставкой молекул хинона к поверхности электрода. Можно предполагать, что формирование диффузионных слоев с измененной концентрацией хинона начинается в толще пленки (где процесс массопереноса в пористой структуре пленки более медленный) и затем происходит развитие диффузионного слоя с изменяющейся концентрацией хинона вблизи поверхности электрода.

Из зависимости относительной величины заряда (для анодного процесса) от числа циклов изменения потенциала электрода видно, что за первые несколько циклов происходит снижение

расходуемого на процесс количества электричества примерно на 20%, а затем величина расходуемого заряда стабилизируется. Снижение количества расходуемого электричества за первые циклы можно связать с установлением стационарного режима подвода-отвода вещества к поверхности электрода в условиях неперемешиваемого раствора, включая массоперенос в объеме пленки. Дальнейшая стабильность отклика указывает на хорошую обратимость редокс-процессов с участием хинона на поверхности пленки поли-3,4-этилендиокситиофена.

Таким образом, установлено, что в растворах 0.5 M. H₂SO₄ при переходе от стеклоуглеродного к СУ/PEDOT-электроду наблюдается заметное увеличение обратимости процесса редокс-превращений в паре хинон–гидрохинон. В обоих случаях имеет место двухэлектронный редокс-переход, степень обратимости которого заметно увеличивается при переходе от стеклоуглеродного электрода к СУ/PEDOT-электроду. Нестабильность электрохимического отклика, наблюдающегося для стеклоуглеродного электрода в присутствии хинона, связана с процессами димеризации промежуточных продуктов его восстановления. В случае СУ/PEDOT-электрода существенное увеличение обратимости протекания редокс-процесса с участием хинона и стабильности электрохимического отклика связано со стабилизацией промежуточных продуктов восстановления, адсорбированных на поверхности полимера. Показано, что использование электроактивного компонента может существенно увеличивать емкость электрода, что может быть использовано при разработке энергозапасующих материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный дисковый электрод (СУ-2000, $S = 0.07 \text{ см}^2$). Перед нанесением пленок поверхность стеклоуглеродного электрода тщательно полировали порошком оксида алюминия (размер частиц 1–3 мкм) и промывали деионизованной водой.

Электрохимический синтез пленок поли-3,4-этилендиокситиофена проводили в гальваностатических условиях при плотности тока 1 мА/см². Для синтеза пленок использовали растворы, содержащие 0.05 M. 3,4-этилендиокситиофена (EDOT), 0.1 M. LiClO₄ в ацетонитриле. Для

приготовления растворов использовали 3,4-этилендиокситиофен (Aldrich), безводный перхлорат лития (ХЧ), безводный ацетонитрил (abcg GmbH, Германия).

В работе использовали гидрохинон (ХЧ), серную кислоту (ОСЧ). Растворы готовили на деионизированной воде, полученной с помощью системы очистки Millipore Direct-Q UV (Millipore Corp., США).

Электрохимические измерения проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке с платиновым противоэлектродом при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). Измеряемые потенциалы приведены относительно хлоридсеребряного электрода в насыщенном растворе NaCl. Вольтамперометрические измерения проводили на потенциостат-гальваностате GAMRY Interface 1000 (Gamry, США). Скорости развертки потенциала в измерениях ЦВА изменялись в диапазоне 10–100 мВ/с.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (грант № 26455158, мероприятие 3, «Разработка перспективных материалов для электрохимических источников тока»).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Майрановский С.Г., Страдынь Я.П., Безуглый В.Д. Полярография в органической химии. Л.: Химия, 1975. 352 с.
2. Hammerich O., Speiser B. Organic Electrochemistry. Boca Raton: CRC Press, 2015. 1716 p.
3. Bailey S.I., Ritchie I.M. // *Electrochim. Acta* 1985. Vol. 30. P. 3. doi 10.1016/0013-4686(85)80051-7
4. Brousse T., Cougnon C., Bélanger D. // *J. Braz. Chem. Soc.* 2018. Vol. 29. P. 989. doi 10.21577/0103-5053.20180015
5. Malinauskas A., Holze R. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100. P. 1740. doi 10.1002/bbpc.1996100102
6. Pirnat K., Mali G., Gaberscek M., Dominko R. // *J. Power Sources.* 2016. Vol. 315. P. 169. doi 10.1016/j.jpowsour.2016.03.010
7. Chen H., Armand M., Demailly G., Dolhem F., Poizot P., Tarascon J.-M. // *ChemSusChem* 2008. Vol. 1. P. 348. doi 10.1002/cssc.200700161
8. Genorio B., Pirnat K., Cerc-Korosec R., Dominko R., Gaberscek M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. Vol. 49. P. 7222. doi 10.1002/anie.201001539
9. Liang Y., Tao Z., Chen J. // *Adv. Energy Mater.* 2012. Vol. 2. P. 742. doi 10.1002/aenm.201100795
10. Nokami T., Matsuo T., Inatomi Y., Hojo N., Tsukagoshi T., Yoshizawa H., Shimizu A., Kuramoto H., Komae K., Tsuyama H., Yoshida J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134. P. 19694. doi 10.1021/ja306663g
11. Zhou Y., Wang B., Liu C., Han N., Xu X., Zhao F., Fann J., Lin Y. // *Nano Energy.* 2015. Vol. 15. P. 654. doi 10.1016/j.nanoen.2015.05.029
12. Harish S., Sridharan D., Senthil Kumar S., Joseph J., Phani K.L.N. // *Electrochim. Acta.* 2009. Vol. 54. P. 3618. doi 10.1016/j.electacta.2009.01.032
13. Rebiš T., Nilsson T.Y., Inganäs O. // *J. Mater. Chem. (A).* 2016. Vol. 4. P. 1931. doi 10.1039/C5TA06821E
14. Boota M., Hatzell K.B., Kumbur E.C., Gogotsi Y. // *ChemSusChem* 2015. Vol. 8. P. 835. doi 10.1002/cssc.201402985
15. Vonlanthen D., Lazarev P., See K.A., Wudl F., Heeger A.J. // *Adv. Mater.* 2014. Vol. 26. P. 5095. doi 10.1002/adma.201400966

Redox Processes with Participation of Quinones on Poly-3,4-Ethylenedioxythiophene-Modified Glass-Carbon Surface

S. Miao^a, E. G. Tolstopyatova^b, and V. V. Kondrat'ev^{b*}

^a Heilongjiang University, School of Chemistry and Materials Science,
Problem Laboratory of Functional Inorganic Materials, Harbin, China

^b St. Petersburg State University, Institute of Chemistry, Universitetskaya nab. 7–9, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: vkondratiev@mail.ru

Received July 12, 2018; revised July 12, 2018; accepted August 2, 2018

Redox transformations with the participation of the quinone–hydroquinone redox pair on a glassy carbon electrode and a glassy carbon electrode coated with a poly-3,4-ethylenedioxythiophene film were studied by cyclic voltammetry method.

Keywords: hydroquinone–benzoquinone redox pair, poly-3,4-ethylenedioxythiophene, cyclic voltammetry