

© 2013 Ткач В.В.¹, Ал. М. да Роша²¹Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, Україна²Федеральний університет штату Мінас-Жерайс, Бразилія

МАТЕМАТИЧНИЙ ОПИС АНОДНОГО ПЕРЕОКИСНЕННЯ ПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРІВ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СПОЛУК У СИЛЬНОКИСЛОМУ СЕРЕДОВИЩІ В ГАЛЬВАНОСТАТИЧНОМУ РЕЖИМІ

У даній роботі представлено та проаналізовано в рамках лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу математичну модель процесу гальваностатичного переокиснення провідних полімерів. Показано, що за осциляторну поведінку у даній системі відповідальною є автокаталітичне утворення протонів. Також було отримано умови стійкості стаціонарних станів, а також появи монотонної нестійкості.

Ключові слова: Провідні полімери, анодне переокиснення, електрохімічні осциляції, стійкість стаціонарних станів, біфуркаційний аналіз.

Провідні полімери є одним із класів сполук, властивості якого найбільш інтенсивно вивчаються протягом останніх чотирьох декад [1-11]. Оскільки вони здатні поєднувати властивості пластмас (гнучкість, відносну легкість та корозійну стійкість) із металічною провідністю, вони мають широкий спектр застосування.

Однак електроди на основі провідних полімерів не можуть бути використаними за високих потенціалів, оскільки за даних умов розпочинається їх незворотня електрохімічна деградація, відома також як «переокиснення». Вона призводить до появи в складі полімеру оксигеновмісних груп, руйнування спряженої системи та втрати нею здатності проводити електричний струм. Проте, незважаючи на це, переокиснені провідні полімери, через появу в них нових властивостей (можливості реакції за оксигеновмісними групами, комплексоутворення тощо) можуть бути використаними у побудові сенсорів та біосенсорів [9-11].

«Політіофеновим парадоксом» є явище конкуренції між електрополімеризацією та переокисненням отриманого провідного полімеру [2,3] і воно проявляється у схожості інфрачервоних спектрів електросинтезованих та переокиснених політіофенів. Воно пояснюється нестійкістю провідного полімеру в умовах власного синтезу. Саме через це і не використовується кополімеризація піролу із тіофеном [1,2] і для такої мети використовують (2-2')-бітіофен.

У сильнокислому (рН<4) середовищі поведінка у цій системі стає складнішою, оскільки реакція переокиснення полімеру є рН-залежною (і її механізм описано у [4-6]),

оскільки протони атакують ланцюг у процесі переокиснення. Протони утворюються у процесі переокиснення як побічний продукт, і їхня участь у реакції відповідає схемі «Протони + ПП → ППП + більше протонів». Водневий показник розчину знижується у процесі реакції, і після утворення протони атакують оксигеновмісні функціональні групи та вже розбиту спряжену систему, а також кватернізують (для випадку поліпіролу) атом нітрогену, який в процесі реакції стає піридиновим.

При гальваностатичному переокисненні графітової поверхні, властивості якої подібні до провідних полімерів, спостерігалася осциляторна поведінка. [7] Також спостерігалися осциляції струму за умов «політіофенового парадоксу» для розчинних політіофенів [8]. Також за умов гальваностатичного переокиснення може спостерігатися монотонна нестійкість, неможлива для даного процесу у потенціостатичному режимі [12,13].

Для того, щоби визначити загальні умови стійкості стаціонарного стану, причини появи осциляторної та монотонної нестійкостей зокрема та найімовірніший механізм перебігу процесу загалом, необхідно побудувати математичну модель, яка б адекватно описувала процеси у даній системі та проаналізувати її за допомогою лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу.

Система та її модель

Для математичного опису гальваностатичного переокиснення провідного полімеру вводимо три змінні:

Θ_d - ступінь заповнення переокисненого провідного полімеру;

h - концентрація протонів у при поверхневому шарі;

q - густина заряду аноду.

Основні припущення. З метою спрощення математичного опису ми припускаємо, що:

- розчин у посудині піддано інтенсивному перемішуванню (і отже можна знехтувати конвекційним потоком);
- фоновий електроліт у надлишку, а отже можна знехтувати міграційним потоком;
- розподіл концентрації протонів у приповерхневому шарі є лінійним, а його товщина – сталою та рівною δ ;
- на початку реакції нормальний провідний полімер займає всю поверхню електроду
- порядок усіх реакцій, в яких беруть участь протони, дорівнює одиниці

Переокиснений полімер. Утворюється внаслідок переокиснення провідного полімеру і змінює свій хімічний склад внаслідок реакції із протонами. Отже, балансове рівняння для переокисненого полімеру виглядатиме як:

$$\frac{d\Theta_d}{dt} = G_{\max}^{-1} (v_1 - v_2) \equiv F_1 \quad (1)$$

де v_1 – швидкість переокиснення полімеру, v_2 – швидкість реакції переокисненого полімеру із протонами, G_{\max} – його максимальна поверхнева концентрація

Протони. Потрапляють до приповерхневого шару, дифундуючи із товщі розчину. Їхня концентрація зростає у процесі переокиснення (рН-залежного). Їхня концентрація спадає під час реакції із переокисненим провідним полімером і, з огляду на вищезазначене, запишемо балансове рівняння

$$\frac{dh}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta} (h_i - h) + v_1 - v_2 \right) \equiv F_2, \quad (2)$$

де h_i – концентрація протонів у товщі розчину, D – коефіцієнт їх дифузії.

Швидкості електрохімічного переокиснення провідного полімеру та реакції переокисненого полімеру із протонами можна записати як:

$$v_1 = k_1(1 - \theta_d)h \exp\left(-\frac{zF}{RT}\phi_0\right); \quad v_2 = k_2\theta_d h,$$

де k_1 та k_2 – константи відповідних реакцій, z – кількість переданих електронів у процесі переокиснення, $F = N_A \cdot e$ – число Фарадея, R – універсальна газова стала, T –

абсолютна температура у системі, ϕ_0 – стрибок потенціалу в системі відносно потенціалу нульового заряду.

Заряд електроду. Електричний струм подається до електроду ззовні і витрачається на проведення реакції переокиснення. Балансове рівняння для заряду електроду буде виглядати як:

$$\frac{dq}{dt} = i - i_F \equiv F_3 \quad (3)$$

де i_F – фарадеївський струм.

Для гальваностатичного режиму

$$i = i_0; \quad i_F = i_{an} - i_{cat} = zFv_1$$

Результати та обговорення

Розглянемо систему диференціальних рівнянь (1-3) з допомогою лінійної теорії стійкості. Функціональна матриця Якобі, елементи якої обчислені для стаціонарного стану, виглядає наступним чином:

$$J = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$

де

$$\begin{aligned} a_{11} &= \frac{\partial F_1}{\partial \theta_d} = -\frac{h}{G_{\max}} \left(k_1 \exp\left(-\frac{zF}{RT}\phi_0\right) + k_2 \right); \\ a_{12} &= \frac{\partial F_1}{\partial \theta_d} = \frac{1}{G_{\max}} \left(k_1(1 - \theta_d) \exp\left(-\frac{zF}{RT}\phi_0\right) - k_2\theta_d \right); \\ a_{13} &= \frac{\partial F_1}{\partial q} = \frac{h}{G_{\max}} \left(k_1(1 - \theta_d) \exp\left(-\frac{zF}{RT}\phi_0\right) \frac{\partial \phi_0}{\partial q} \right); \\ a_{21} &= \frac{\partial F_2}{\partial \theta_d} = -\frac{2h}{\delta} \left(k_1 \exp\left(-\frac{zF}{RT}\phi_0\right) + k_2 \right); \\ a_{22} &= \frac{\partial F_2}{\partial \theta_d} = \frac{2}{\delta} \left(k_1(1 - \theta_d) \exp\left(-\frac{zF}{RT}\phi_0\right) - k_2\theta_d - \frac{D}{\delta} \right); \\ a_{23} &= \frac{\partial F_2}{\partial q} = \frac{2}{\delta} \left(zFk_1(1 - \theta_d) \exp\left(-\frac{zF}{RT}\phi_0\right) \frac{\partial \phi_0}{\partial q} \right); \\ a_{31} &= \frac{\partial F_3}{\partial \theta_d} = -zF \left(k_1 \exp\left(-\frac{zF}{RT}\phi_0\right) \right); \\ a_{32} &= \frac{\partial F_3}{\partial \theta_d} = -zF \left(k_1(1 - \theta_d) \exp\left(-\frac{zF}{RT}\phi_0\right) \right); \\ a_{33} &= \frac{\partial F_3}{\partial q} = -zF \left(k_1(1 - \theta_d) \exp\left(-\frac{zF}{RT}\phi_0\right) \frac{\partial \phi_0}{\partial q} \right) \end{aligned}$$

Стійкість стаціонарних станів. Для визначення стійкості стаціонарних станів у даній системі скористаємося критерієм Рауса-Гурвіца. Характеристичне рівняння для системи (1-3) може бути описаним як:

$$\Phi^3 + A\Phi^2 + B\Phi + \Gamma = 0,$$

де

$$A = -(a_{11} + a_{22} + a_{33})$$

$$B = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{32} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

$$\Gamma = - \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

За критерієм Рауса-Гурвіца, стаціонарний стан є стійким у разі позитивності мінорів, що відповідають елементам головної діагоналі матриці Гурвіца,

$$\begin{pmatrix} A & 1 & 0 \\ \Gamma & B & A \\ 0 & 0 & \Gamma \end{pmatrix}$$

які представлені наступним чином

$$\Delta_1 = A, \quad \Delta_2 = \begin{vmatrix} A & 1 \\ \Gamma & B \end{vmatrix}, \quad \Delta_3 = \begin{vmatrix} A & 1 & 0 \\ \Gamma & B & A \\ 0 & 0 & \Gamma \end{vmatrix}$$

З огляду на те, що $\Delta_3 = \Gamma\Delta_2$, умову можна сформулювати як $\Gamma > 0$. Для того, щоб надати якобіану компактної форми та уникнути громіздких виразів, введемо нові змінні

$$k_1 \exp\left(-\frac{zF}{RT}\phi_0\right) + k_2 = g,$$

$$k_1(1 - \theta_d) \exp\left(-\frac{zF}{RT}\phi_0\right) - k_2\theta_d = f;$$

$$k_1(1 - \theta_d) \exp\left(-\frac{zF}{RT}\phi_0\right) \frac{\partial \phi_0}{\partial q} = s$$

$$k_2\theta_d = e$$

Матриця набуде вигляду:

$$\begin{pmatrix} -\frac{hg}{G_{\max}} & \frac{f}{G_{\max}} & \frac{s}{G_{\max}} \\ \frac{2g}{\delta} & \frac{2}{\delta}(f - \frac{D}{\delta}) & \frac{2s}{\delta} \\ zF(g - k_2) & -zF(f - e) & -zFs \end{pmatrix}$$

а її детермінант:

$$\frac{2zF}{\delta G_{\max}} \begin{vmatrix} -hg & f & s \\ g & f - \kappa & s \\ g - k_2 & f - e & -s \end{vmatrix},$$

де $\kappa = D/\delta$. Розв'язавши нерівність $\Gamma < 0$, отримуємо умову стійкості стаціонарних станів

$$2f(h+1) + \kappa < \kappa(h+1) + e$$

Отже, дана умова показує, що стійкість стаціонарних станів підтримується збільшенням швидкості реакції переокисненого провідного полімеру із протоном (e) та зменшенням швидкості реакції переокиснення (f). Інші параметри системи впливають на стійкість стаціонарних станів у рівній мірі.

Монотонна нестійкість, умова появи якої у даній системі (умова здійснення якої $\Gamma = 0$) відповідає біфуркації сідло-вузол, відбудеться за умови рівності впливів переокиснення та реакції переокисненого полімеру із протоном

$$2f(h+1) + \kappa = \kappa(h+1) + e$$

Або

$$2f(h+1) = \kappa h + e$$

Осциляторна нестійкість. Для триваріантних систем умова біфуркації Хопфа відповідає умові появи у характеристичного рівняння одного дійсного та двох комплексно-спряжених коренів:

$$\frac{\Gamma}{A} - B = 0$$

з додатковою умовою $B > 0$. Це реалізується, якщо головна діагональ якобіану буде містити позитивні елементи. Елемент

$$\frac{2}{\delta}(f - \kappa) > 0$$

визначає осциляторну поведінку, спричинену самовизначеним утворенням протону в даній системі. Така сама причина осциляцій (і єдина) можлива і для потенціостатичного переокиснення провідного полімеру

Висновки

1. Стійкість стаціонарних станів підтримується зростанням швидкості реакції переокисненого провідного полімеру із протоном та зменшенням швидкості реакції переокиснення. Рівність їхніх впливів на стійкість стаціонарних станів призводить за певних умов до появи монотонної нестійкості
2. Як і у випадку потенціостатичного переокиснення провідних полімерів, осциляторна поведінка може бути спричинена

тільки і виключно автокаталітичним утворенням протонів.

3. Часова дисипативна структура у даній системі підтримується дифузією протонів та реакцією їх із переокисненим полімером.

Список літератури

1. Mackenzie Peters. Preparation and properties of electrically conducting polymers formed by electropolymerization of heterocyclic compounds. – Thes. Deg. M.Sc. Chem. – 1987.
2. Krische B. The polythiophene paradox/ B.Krische, M.Zagorska// Synth. Met. – 1989. - V. 28. – P. 263 – 268.
3. V.M. Nalwa. Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices . –V.8, Conducting polymers. - Wiley & Sons Ltd. – 1997.
4. R.Ansari. Polypyrrole conducting electroactive polymers: Synthesis and stability studies// E-J. Chem. – 2006. - Vol. 3, №4. - P. 186 – 201.
5. M.S.Ba-Shammakh. Electropolymerization of pyrrole on mild steel for corrosion protection. - Thes. Deg. M.Sc. King Fahd Univ. – 2002.
6. K.R. Lemos Castagno. Eletropolimerização de pirrol sobre a liga de alumínio 1100. - Tés. D. Sc. UFRGS. – Porto Alegre. – 2007.
7. Beck. F. Potential oscillations during galvanostatic overoxidation of graphite in aqueous sulphuric acids/ F.Beck, J.Jiang, H.Krohn // J. Electroanal. Chem. – 1994. – V. 389. – P. 161 – 165.
8. Aoki. K. Competition between polymerization and dissolution of polythiophene films / K.Aoki, I. Mukoyama, J.Chen. // Russ. J. Electrochem. – 2004. – N. 3. – P. 319 – 324.
9. Ersöz A. Potentiometric Behavior of Electrodes Based on Overoxidized Polypyrrole Films/ A. Ersöz, V. Gavalas, L. Bachas // Anal. Bioanal. Chem. – 2002. – V. 372. – P. 386 – 390.
10. Zane.D. An impedimetric glucose biosensor, based on overoxidized polypyrrole thin film/ D. Zane, G. B. Appetecchi, C. Bianchini *et.al.*// Electroan. – 2011. - V. 23, № 5. – P. 1134 – 1141.
11. Otero T.F. Polypyrrole: Diffusion coefficients and degradation by overoxidation/ T.F.Otero, M. Márquez, I.J. Suárez. //J. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108. – P. 15429 – 15433.
12. Tkach. V. A descrição matemática do comportamento eletroquímico durante o processo da sobreoxidação anódica dos polímeros condutores no meio muito ácido / V. Tkach V. Nechyporuk V., P. Yagodynets' // Orbital Elec J. Chem. – 2012. – V. 4, № 1. – P. 39 – 44.
13. Tkach V.V. La investigación matemática de la sobreoxidación electroquímica de polipirrol en el modo potencioestático en el medio fuertemente ácido / V.V. Tkach, V.V. Nechyporuk, P.I. Yagodynets' // XXVI Congreso Peruano de Química Mariano Eduardo de Rivero y Ustáriz. – 17 al 19 de Octubre de 2012, Arequipa, Perú, P. 134.

Summary

V.V. Tkach¹, Al.M. da Rocha²

¹Chernivtsi National University, Ukraine

²Universidade Federal de Minas Gerais, Brazil

THE MATHEMATICAL DESCRIPTION FOR THE ANODIC OVEROXIDATION OF CONDUCTING POLYMERS OF HETEROCYCLIC COMPOUNDS IN STRONG ACID MEDIA IN GALVANOSTATIC MODE.

In this work, the mathematical model was built and analyzed in terms of linear stability theory and bifurcation analysis for the galvanostatic overoxidation of conducting polymers. It has been shown that the oscillatory behavior in this system is caused by the protons' autocatalytic formation. The steady-states' stability conditions and monotonic instability conditions have been derived either.

Keywords: Conducting polymers, anodic overoxidation, electrochemical oscillations, steady-states' stability, bifurcation analysis.