

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського

*На правах рукопису*  
УДК 541.136

**Чивіков Сергій Володимирович**

**ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ПОВЕДІНКИ  
ТА ПРИРОДА ПРОЦЕСУ ЗАРЯДЖЕННЯ-  
РОЗРЯДУ ПОЛІАНІЛІНУ**

Спеціальність 02.00.05 — електрохімія

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук



Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної Академії наук України

Науковий керівник:

доктор хімічних наук,  
професор В.З. Барсуков

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук,  
професор Г.С. Шаповал  
доктор хімічних наук  
Є.В. Кузьмінський

Провідна організація: Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського

Захист відбудеться "10" \_\_\_\_\_ 1996 р. о 10 год.  
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.87.01 при Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України за адресою: 252680, Київ-142, проспект академіка Палладіна, 32/34, конференц-зал.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України.

Автореферат розіслано "10" \_\_\_\_\_ 1996 р.

Вчений секретар спеціалізованої ради  
кандидат хімічних наук

Т.С. Глушак

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

### Актуальність та ступінь дослідженості тематики.

Поліанілін (ПАН) належить до класу так званих "органічних металів" або електронно-провідних полімерів (ЕПП), які поєднують в собі високу хімічну стабільність, оборотність електродних процесів, електропровідність та деякі інші важливі властивості.

Ці матеріали привертають в останні роки підвищену увагу дослідників завдяки незвичайному комплексу властивостей та перспективам їх практичного використання в різних галузях техніки (хімічні джерела струму (ХДС), мікроелектроніка, хімічні та електрохімічні сенсори, екологія і т. ін.).

Незважаючи на наявність численних літературних даних по вивченню характеристик ПАН різноманітними фізичними, фізико-хімічними та електрохімічними методами, природа процесу зарядження-розряду (ПЗР) та його специфічні властивості до теперішнього часу вивчені недостатньо.

Дисертаційна робота виконувалась за відомчою темою НАН України 186Є "Розробка теорії електродних процесів з метою створення нових перспективних матеріалів" (1991-1995 р.р.).

Мета роботи. Метою роботи є вивчення особливостей електрохімічної поведінки та природи ПЗР ПАН.

Основні завдання дисертації. На підставі експериментальних досліджень вивчити природу ПЗР та розробити моделі, які дозволяють пояснити електрохімічні особливості ПАН-електродів. Оцінити можливості майбутнього практичного застосування ПАН-електродів.

Теоретична цінність дослідження та його наукова новизна.  
Встановлені особливості електрохімічної поведінки ПАН-електродів в рівноважних, гальваностатичних умовах та при циклічній вольтамперометрії (в залежності від діапазону потенці-

ЛНБ ім. В. Стефаніка  
АН України

алів при циклуванні). Показано, що поведінка ПАН аналогічна ідеально поляризованому електроду, в якому заряд витрачається не на проходження електродних реакцій, а на зміну структури подвійного електричного шару (ПЕШ).

Запропоновані мікро- і макроскопічні моделі ПАН-електроду. За допомогою цих моделей показано, що максимальна ефективна ємність ПЕШ ПАН може досягати 850 Ф/г, а електрохімічні особливості електроду можуть бути пояснені на підставі уявлень про зарядження-розряд цієї аномально високої ємності ПЕШ.

Встановлена каталітична активність ПАН по відношенню до відновлення кисню повітря. Саме цей процес обумовлює стаціонарний потенціал електроду в звичайних умовах.

Практичне значення роботи. Одержані в роботі наукові результати дозволили розробити макети ХДС системи кисень - цинк з ПАН-катодом і солевим електролітом. Такі макети мають значно більший термін дії, ніж прототипи з лужним електролітом, та допускають перезарядку.

На основі використання ПАН-аноду розроблено макет приладу для комплексної електрохімічної очистки стічних вод від катіонів та аніонів, який дозволяє відмовитись від використання дефіцитних нерозчинних анодів, виключити утворення кисню та хлору, в кілька разів знизити витрати електроенергії.

Автор захищає:

Встановлені *особливості електрохімічної поведінки* ПАН-електроду в рівноважних, гальваностатичних умовах та при циклічній вольтамперометрії.

*Мікроскопічну модель* ПАН, яка дозволяє зрозуміти причину виникнення аномально високої ефективної ємності ПЕШ і оцінити цю ємність.

*Макроскопічну модель тонкого плівочного ПАН-електроду, яка, окрім ємності ПЕШ, дозволяє врахувати характер залежності електричного опору ПАН від потенціалу.*

*Встановлений ефект електрокаталітичного відновлення кисню повітря на ПАН-електроді в кислих та солевих розчинах; пояснення на цій основі природи рівноважного потенціалу ПАН та можливостей створення повітряно-металічного ХДС з ПАН-катодом.*

*Показані можливості використання ПАН-електродів для очистки стічних вод шляхом електрокерованої сорбції-десорбції аніонів електроліту.*

*Всі основні результати одержано особисто автором. Постановка задачі, обговорення результатів дослідження та формулювання висновків проводились спільно з науковим керівником д.х.н., проф. В.З. Барсуковим.*

Апробація роботи. Основні результати роботи були репрезентовані на таких міжнародних і вітчизняних наукових конференціях:

33 Конгрес IUPAC в Будапешті (1991); 3-я всесоюзна конференція по електрокаталізу в Москві (1991); 42, 43, 44, 45, 46, 47-й з'їзди Міжнародного Електрохімічного Товариства у 1991-1996 роках; Міжнародна конференція "Сучасна електрохімія в промисловості та для захисту оточуючого середовища", Краков (1993); IV Міжнародний симпозіум "Високопровідні органічні матеріали для молекулярної електроніки", Зайончково (1994); Міжнародна школа "Нові матеріали: системи з супряженими подвійними зв'язками, Варшава (1994); Міжнародний симпозіум "Нові перспективні електрохімічні системи для перезаряджуваних батарей", Київ, Пуща - Водиця (1995); IV Міжнародний симпозіум з електрохімічного інженірінгу, Прага (1996).

Публікації. По темі дисертації опубліковано 5 статей та 5 тез доповідей пріоритетного значення.

Обсяг і структура роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, 4 розділів, висновків і списку літератури (100 найменувань). Роботу викладено на 130 сторінках, ілюстровано 37 рисунками та 7 таблицями.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

У вступі обгрунтовано актуальність роботи, сформульовано її мету, приведено найбільш важливі результати і положення, що виносяться на захист.

В першому розділі подано огляд літератури по темі дисертації. В першій частині огляду увагу зосереджено на публікаціях з питань синтезу ПАН та інших ЕПП. В другій частині узагальнені основні літературні дані з фізико-хімічних та електрохімічних властивостей ПАН. Приведені деякі сучасні уявлення з питань ПЗР ЕПП.

В другому розділі викладені результати експериментальних досліджень автора з електрохімічних та деяких фізикохімічних властивостей ПАН.

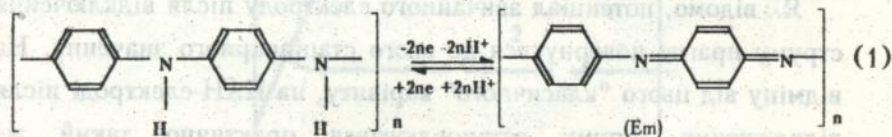
В третьому розділі приведені мікро- і макроскопічні моделі ПЗР в поліаніліні, та надана теоретична інтерпретація електрохімічних властивостей ПАН з точки зору запропонованого механізму ПЗР.

В четвертому розділі викладені експериментальні результати по можливому практичному застосуванню ПАН в ХДС та в пристроях електрохімічної очистки забруднених вод.

## 1. Особливості електрохімічної поведінки ПАН.

### *1.1. Існуючі в літературі уявлення.*

Під назвою "поліанілін" в літературі розуміють декілька речовин (форм ПАН). Хімічні переходи між ними здійснюються рядом редокс-процесів за участю протонів та електронів, наприклад,



Лише одна форма ПАН, так звана сіль емеральдіну (Em), має досить високу електронну провідність. Як свідчать опубліковані в літературі дані, для плівок ПАН в найбільш поширеному діапазоні рН 1...4 електронна провідність  $\chi$  має відносно стабільне і високе значення тільки в певному діапазоні потенціалів (приблизно від 0,3 до 0,9 В відносно н.в.е.). За межами цього діапазону потенціалів  $\chi$  різко знижується (на 5...6 порядків). Надалі, під назвою "поліанілін", будемо розуміти лише електропровідну форму ПАН і саме її електрохімічні властивості будемо вивчати в цій роботі.

З існуючих в літературі точок зору на ПЗР найбільш вірогідна зв'язана з формуванням катіон-радикалів в твердій фазі. Утворення катіон-радикалів переконливо доведено в літературі методами ЕПР-спектроскопії та іншими фактами. Разом з цим, цей процес звичайно інтерпретують як проміжну стадію електрохімічної редокс-реакції типу (1), а ємність електроду - як її фарадеєвську ємність.

Фельдберг був одним із перших, хто звернув увагу на необхідність врахування ємності ПЕШ, але запропонована ним комбінована модель (електрохімічна реакція + ємність ПЕШ)

була компромісною, недостатньо послідовною і не дозволила пояснити електрохімічні особливості ЕПП в різних умовах.

### 1.2. Рівноважна поведінка ПАН-електроду

Електрохімічна рівновага вивчалась за допомогою запису хронопотенціометричних кривих на ПАН-електроді без доступу кисню після попереднього надання електроду певного заряду.

Як відомо, потенціал звичайного електроду після відключення струму прагне повернутися до свого стаціонарного значення. На відміну від цього "класичного" варіанту, на ПАН-електроді після відключення струму встановлювався практично такий же потенціал, який було досягнуто на даний момент заряду-розряду (рис. 1а). Разом з цим, падання ПАН-електроду навіть невеликого заряду  $Q$  значно вмінювало величину потенціалу (рис. 1б).

За умов проходження електрохімічного редокс-процесу ступінь зарядженості  $Q/Q_{\max}$  є мірою співвідношення концентрацій (активностей) окисленої та відновленої форм. Необхідно підкреслити, що дані рис. 1б ніяк не узгоджуються з відповідним рівнянням Нернста-Петерса.

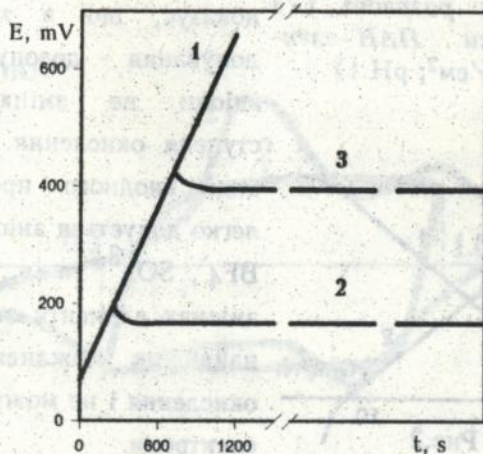
В цьому плані поведінка ПАН аналогічна ідеально поляризованому електроду, в якому заряд витрачається не на проходження електродних реакцій, а на зміну структури ПЕШ.

### 1.3. Гальваностатичні дослідження

Гальваностатичні заряд - розрядні характеристики ПАН мають вигляд практично лінійних відрізків у діапазоні потенціалів від 0 до приблизно 0,9В (рис. 2).

Виконані дослідження показали, що склад електроліту впливає тільки на ємність електроду, але не змінює форми гальваностатичних кривих.

## Хронопотенціометричні криві ПАН-електроду без доступу кисня



Крива 1 - під током; криві 2,3 - при відключенні тока

Рис. 1а

Залежність стаціонарного потенціалу ПАН-електроду від відносного ступеню зарядженості

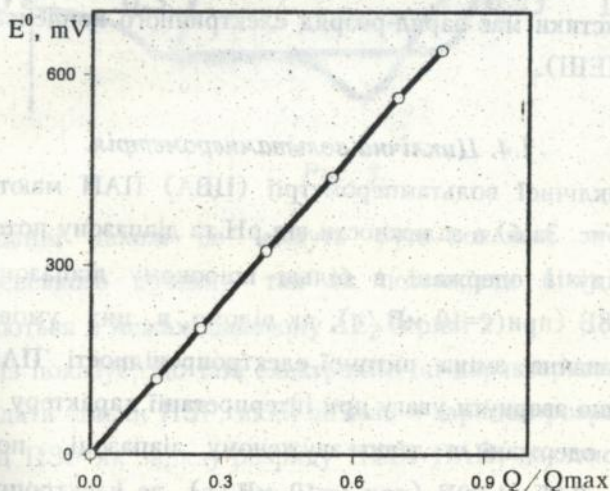


Рис. 1б

Типові гальваностатичні зарядні (1) та розрядні (2) характеристики ПАН-електроду ( $i=1\text{mA}/\text{cm}^2$ ;  $\text{pH } 1$ )

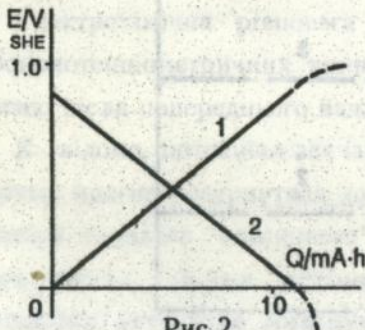


Рис.2

Більш детальний аналіз показує, що в ході реакції допущання - дедопущання ПАН аніони не змінюють свого ступеня окислення. Зокрема, в ході анодного процесу ПАН легко допущається аніонами  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  та ін., хоча в цих аніонах елементи знаходяться в найвищих можливих ступенях окислення і не можуть віддавати електрони.

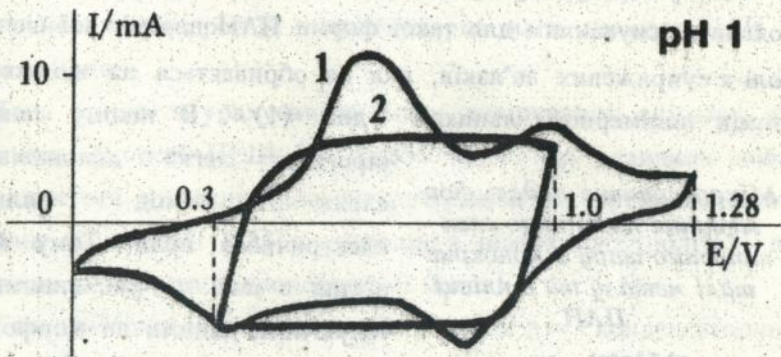
Навпаки, в ході катодного процесу такі аніони, як  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  легко дедопущаються з плівки ПАН в розчин, хоча вони не мають можливості відновлюватися на катоді.

Криві на рис. 1,2 не можна пояснити з точки зору фарадеевської реакції. З іншого боку, цілком подібні характеристики має заряд-розряд електричного конденсатора (таємності ПЕШ).

#### 1.4. Циклічна вольтамперометрія.

Криві циклічної вольтамперометрії (ЦВА) ПАН мають різний вигляд (рис. 3а,б) в залежності від  $\text{pH}$  та діапазону потенціалів. Криві типу I одержані в більш широкому діапазоні  $\Delta E_1=0-1,20\dots 1,28\text{V}$  (при  $v=10\text{mV}/\text{c}$ ); як відомо, в цих умовах відбувається значна зміна питомої електропровідності ПАН, на що й необхідно звернути увагу при інтерпретації характеру кривих. Криві 2 одержані в дещо звуженому діапазоні потенціалів  $\Delta E_2=0,3 - 0,95\dots 1,00\text{V}$  (при  $v=10\text{mV}/\text{c}$ ), де електропровідність має приблизно постійне значення (згідно з літературними даними).

Криві ЦВА ПАН у повному діапазоні потенціалів (1) та в діапазоні постійної електропровідності (2) при різних рН  
а)



б)

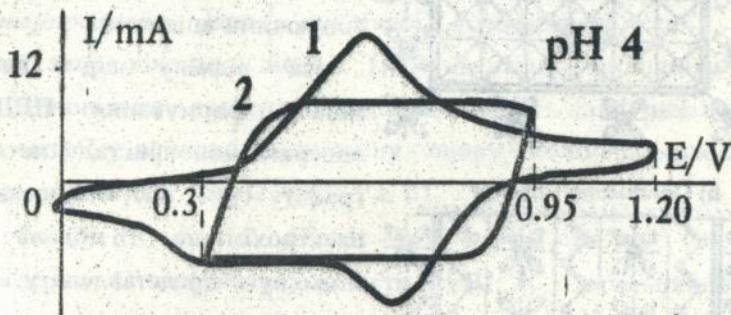


Рис. 3.

Ці данні також не можуть бути пояснені з точки зору фарадеевського процесу, так як потенціали піків (криві 1) залишаються в межах діапазону  $\Delta E_2$  (криві 2).

Аналіз показує, що такі електрохімічні характеристики можуть відповідати тільки ПЗР, який зв'язан з зарядом-розрядом ПЕШ. Розгляд ПЗР як заряду-розряду ПЕШ ПАН, дає змогу усунути ці, та багато інших протиріч.

## 2. Мікроскопічна модель ПАН

Високу електронну провідність солі емеральдіну Em можливо пояснити існуванням для такої форми ПАН переміжної системи полі- $\pi$ -супряжених зв'язків, яка не обривається на жодному з атомів полімерного ланцюга /див. (1)/. В такому ланцюзі

*Мікроскопічна модель формування подвійного електричного шару в монокристалі металу та в плівці ПАН*

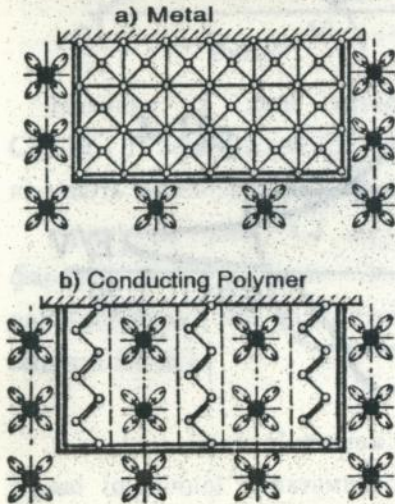


Рис. 4.

вірогідна легка делокалізація електронів під впливом електричного поля. Тому його, згідно з нашими уявленнями та існуючими даними по морфології ПАН, можливо умовно розглядати як мікроелектрод, оточений допуючими аніонами.

На відміну від звичайної моделі формування ПЕШ на поверхні монокристалу металу чи графіту (рис. 4а), мікроскопічна електрохімічна модель ПАН може бути представлена у вигляді великої кількості мікроелектродів з власним ПЕШ, які мають

надзвичайно розвинену загальну поверхню розділу (рис. 4б). Таким чином, ПЕШ ПАН фактично формується на молекулярному рівні і може мати тому максимально можливу ефективну ємність на одиницю ваги.

*Оцінка ємності ПЕШ ПАН.* Виходячи з моделі (рис. 4б), було оцінено величину ємності ПЕШ ПАН на одиницю ваги полімеру. Теоретична оцінка дає формулу:

$$C_{II} = k \cdot L^2 \cdot C_s \cdot Na / M \quad (2),$$

де  $S_p$  - ємність ПЕШ на одиницю ваги полімеру;  $k$  - число атомів в ланцюзі з системою супряжених зв'язків;  $L$  - лінійний розмір атома;  $C_s$  - ємність ПЕШ на одиницю поверхні електроду;  $N_A$  - число Авогадро;  $M$  - молекулярна маса ланцюга ПАН та маси аніонів.

Така оцінка з урахуванням маси допіруваних аніонів дає величину ємності ПЕШ 300 - 850 Ф/г. Ця величина добре узгоджується з власними та літературними експериментальними даними по ємності ПАН-електродів в різних електролітах, що свідчить на користь запропонованої моделі.

*Гальваностатичні заряд-розрядні криві* для "конденсаторної" моделі ПЗР також цілком відповідають експериментальним кривим (рис. 2).

*Інтерпретація даних циклічної вольтамперометрії.* На підставі запропонованої моделі ПЗР одержані рівняння, які добре відповідають експериментальним даним циклічної вольтамперометрії у випадку, коли зміну опору полімера можна не враховувати (криві типу 2, рис. 3 а, б).

$$I = C \cdot dE/dt - (C \cdot dE/dt - I_0) \cdot \exp(-t/RC) \quad (3),$$

де  $I$  - струм;  $C$  - ефективна ємність ПЕШ;  $R$  - загальний опір;  $dE/dt = v$  - швидкість зміни потенціалу.

### 3. Макроскопічна модель ПАН-електроду

Одержано диференційне рівняння, яке може бути застосоване у широкому діапазоні потенціалів, де зміна питомого опору обумовлює електрохімічні властивості ПАН:

$$dE(x,t)/dt = 1/C \cdot d/dx (1/R(E) \cdot dE/dx) \quad (4);$$

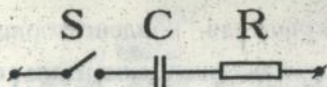
$E(x,t)$  - потенціал;  $R(E)$  - питомий опір, як функція потенціалу.

Математичні труднощі не дали змоги теоретично точно розрахувати криві ЦВА в випадку значної зміни омичного опору

полімера. Але навіть спрощена макроскопічна модель дає висновки, які відповідають експериментам.

Дійсно, шар ПАН близько струмопідводу перетворюється практично в діелектрик при низьких та високих величинах потенціалу, що блокує далі зміну потенціалу всього ПАН-електроду. Для достатньо тонкого електроду це можна змодельювати за допомогою ключа  $S$  на еквівалентній схемі з зосередженими параметрами (рис. 5).

*Макроскопічна модель тонкого  
плівочного ПАН-електроду*



$C$ -ефективна ємність ПЕШ ПАН;  
 $R$ -опір системи;  $S$ -ключ

Рис.5

Така система має просте математичне рішення, графік якого приведено на рис. 6 (крива 1). При відновленні електропровідності системи при зворотній зміні потенціалу (вмикання ключа  $S$ ) має місце пік струму, величина якого обумовлена ємністю  $C$  та опором  $R$ .

На цьому ж рисунку приведено експериментальну криву 2, яку отримано на ПАН-електроді в  $1M$   $ZnCl_2$  при  $v=10$  мВ/с та  $\Delta E_1=0 - 1,2$  В. Таким чином, навіть спрощена модель (рис. 5) дає змогу пояснити характер експериментальних ЦВА кривих в повному діапазоні потенціалів.

Запропоновані мікро- і макроскопічні моделі дають змогу також пояснити й інші електрохімічні властивості ПАН.

Таким чином, сукупність отриманих експериментальних та теоретичних результатів дозволяє описати процес зарядження-розряду ПАН-електроду у вигляді схеми (5).

## Теоретична (1) та експериментальна (2) ЦВА ПАН-електроду

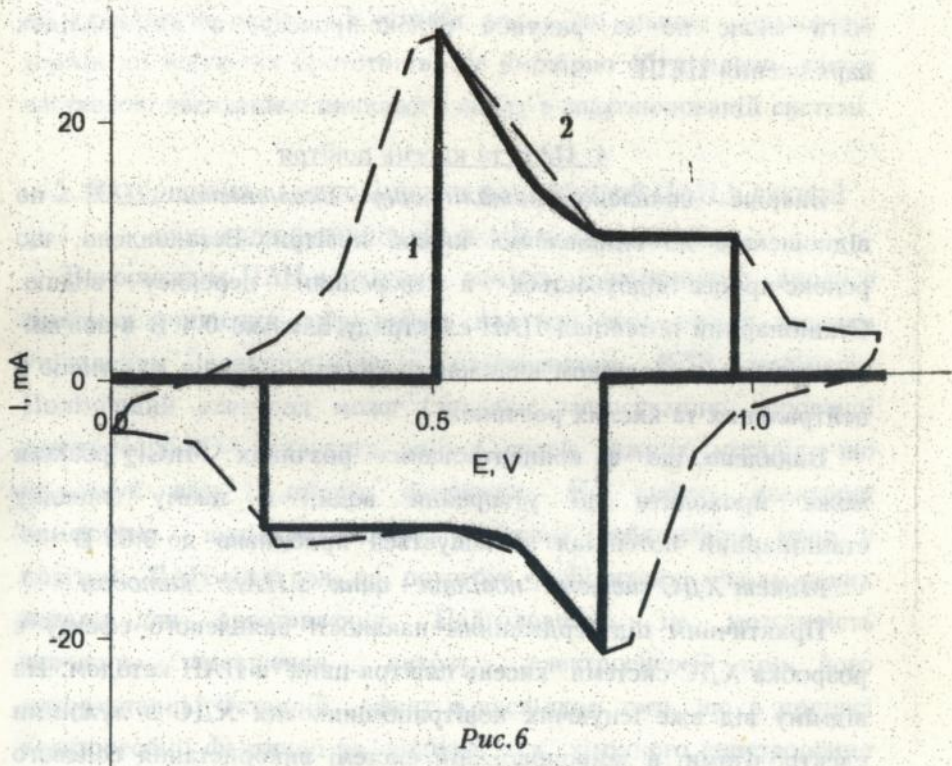
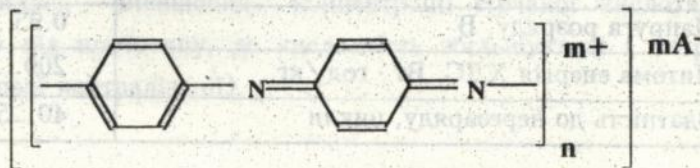
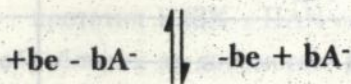
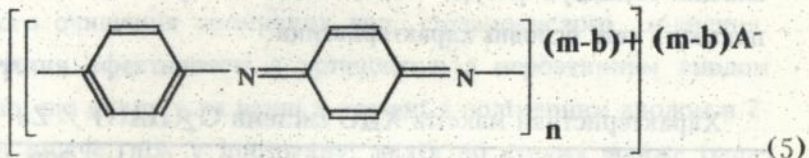


Рис. 6

## Схема процесу зарядження-розряду ПАН-електроду



Разом з цим, утворення катіон-радикалів в твердій фазі може мати місце не за рахунок редокс-процесу, а як наслідок зарядження ПЕШ.

#### 4. ПАН та кисень повітря

Вперше виявлено *каталітичну активність ПАН* по відношенню до відновлення кисню повітря. Встановлено, що редокс-процес відбувається з утворенням перекису водню. Стационарний потенціал ПАН-електроду близько 0.4 В в звичайних умовах є наслідком виявленого ефекту. Реакція має місце в нейтральних та кислих розчинах.

Виявлено, що в концентрованих розчинах  $MnCl_2$  реакція може проходити до утворення води, в цьому випадку стационарний потенціал збільшується приблизно до 0.65 В.

#### *Макет ХДС системи "повітря - цинк" з ПАН - катодом*

Практичним підтвердженням наявності виявленого ефекту є розробка ХДС системи "кисень повітря-цинк" з ПАН-катодом. На відміну від вже існуючих повітряно-цинкових ХДС з лужними електролітами, в запропонованій системі використання солевого електроліту дає змогу уникнути карбонізації останнього. Це значно збільшує ресурс такого ХДС. Результати випробувань показали такі основні характеристики:

Таблиця

#### Характеристики макетів ХДС системи $O_2(ПАН) / Zn$

Розрядна ємність, мА · год	300
Розміри, см	2,5x2,5x0,2
Вага, г	1.5
Напруга розряду, В	0.95...1.15
Питома енергія ХДС, Вт · год/кг	200...230
Здатність до перезаряду, цикли	40...50

Практичне використання макету показало, що термін його дії складає не менш, як чотири роки, що значно перевершує термін дії існуючих прототипів. Це ймовірно обумовлено також частковою пасивацією цинкового аноду в запропонованій системі.

### 5. Використання електрохімічних властивостей ПАН в системі очищення розчинів від солей важких металів.

Використання ПАН-електроду замість нерозчинного аноду в системах очищення забруднених вод має перспективи завдяки унікальним електрохімічним властивостям ПЗР полімеру. Полімерний електрод може (завдяки застосуванню керованої електросорбції) вилучати аніони солей важких металів, що поліпшує весь процес очищення. На такому електроді виключено виділення хлору та інших небезпечних газів у повітря. ПАН-електрод не потребує дефіцитних кольорових металів для виготовлення. Найголовніше - це можливість значного зменшення витрат електроенергії при його використанні. Останній ефект є наслідком того, що в процесі електросорбції фактично не відбувається хімічного перетворення речовин.

Всі ці висновки знайшли підтвердження в дослідях з електрохімічного очищення промивних вод сірчанокислового міднення. Порівняння ефективності з установкою з нерозчинним анодом виявило, що напруга на ванні в системі з полімерним анодом в 7-9 разів нижче, ніж у прототипу, вихід по струму майже однаковий (41% - прототип і 43% - ПАН-електрод). Виявлено, що додатково в оброблених за допомогою ПАН-електроду розчинах відбувається зменшення концентрації сірчаної кислоти (на відміну від прототипу, де кислотність збільшується і потребує додаткової нейтралізації).

### Висновки

1. В результаті роботи виявлені такі особливості електрохімічної поведінки ПАН-електроду:

- рівноважні властивості електроду не узгоджуються з рівнянням Нернста-Петерса;

- гальваностатичні заряд-розрядні криві перехрещуються і практично лінійні в діапазоні потенціалів від 0...0,2 до 0,9...1,1В (в залежності від рН електроліту);

- піки на циклічних вольт-амперних кривих зникають при незначному звуженні діапазона циклування (від 0,3 до 0,9...0,95 В);

- електрод допується-дедопується будь-якими аніонами, в тому числі і такими, в яких елементи знаходяться в максимально- чи мінімально- можливих ступенях окислення; при цьому якісна картина процесу зарядження-розряду залишається незмінною.

2. Поведінка ПАН-електроду в цілому нагадує поведінку ідеально-поляризованого електроду, в якому енергія витрачається не на проходження редокс-процесів, а на зміну структури ПЕШ.

3. В процесі зарядження ПАН-електроду має місце утворення катіон-радикалів в твердій фазі згідно з рівнянням (5). Разом з цим, катіон-радикали утворюються не внаслідок електрохімічного редокс-процесу, а завдяки зарядженню ПЕШ ПАН, ємність якого аномально висока. Накопичення заряду в твердофазній обкладці ПЕШ компенсується відповідною зміною концентрації аніонів в рідиннофазній обкладці ПЕШ, які в ході допущання не змінюють свого ступеню окисленості. Таким чином, процес заряду-розряду електроду не супроводжується переносом заряду крізь границю розділу фаз і відповідною електрохімічною редокс-реакцією.

4. Запропонована мікроскопічна модель дозволяє пояснити причину існування аномально високої ємності ПЕШ в ПАН завдяки її формуванню на молекулярному рівні, та оцінити

максимальну величину ефективної ємності з урахуванням маси допуючих аніонів (до 850 Ф/г).

5. Розроблена макроскопічна модель електроду дозволяє врахувати, окрім ємності ПЕШ, характерну для ПАН залежність електричної провідності від потенціалу. На основі цієї моделі вдається пояснити рівноважні характеристики ПАН, характер гальваностатичних, цикловольтамперометричних кривих в залежності від потенціалу та інші особливості електрохімічної поведінки електроду.

6. Виявлена каталітична активність ПАН-електроду по відношенню до реакції відновлення кисню дозволяє пояснити природу встановлення стаціонарного потенціалу на електроді в звичайних умовах, а також рекомендувати практичне застосування ПАН в хімічних джерелах струму в якості кисневого (повітряного) електроду.

7. Розроблений макет ХДС системи "ПАН/повітря - цинк" з солевим електролітом має питому енергію 200...230 Вт.ч/кг. Тривалість роботи такого ХДС в 5...6 разів перевищує аналогічний параметр існуючих лужних повітряно-цинкових ХДС, перш за все, завдяки відсутності карбонізації електроліту.

8. Запропоноване використання ПАН в системах очистки стічних вод дозволяє об'єднати в рамках єдиного апарату процеси вилучення катіонів та аніонів з електроліту, відмовитися від використання дефіцитних нерозчинних анодів, виключити побічні реакції виділення кисню та хлору. В цьому разі також вдається значно знизити затрати електроенергії завдяки тому, що процес електрокерованої сорбції аніонів в ПАН не потребує ніяких хімічних перетворень та проходить при значно менших перенапругах та стаціонарних потенціалах, ніж звичайні електрохімічні процеси. На прикладі очистки стічних вод

сірчаноокислого міднення показано, що напруга на ванні з ПАН-елекродом складає лише 0,4 В. Це в 7...9 разів нижче, ніж на звичайній установці з нерозчинним свинцевим анодом при такому ж самому виході за струмом.

Основний зміст дисертації викладено у працях:

1. Чивиков С.В., Барсуков В.З., Городыский А.В. Механизм токообразующего процесса в проводящих полимерах типа полианилина // *Украинский химический журнал*. - 1992. - т. 58. - N 8. - с. 651-653.

2. Barsukov V.Z. and Chivikov S.V. Simple Model for Elucidation of Nature of Current-generating Processes in Polyaniline-type Conductive Polymers // *Acta Physica Polonica A*, 1995. - Vol. 87. - N 4-5. - pp. 905-908.

3. Barsukov V. and Chivikov S. New Model for the Mechanism of Current-Producing Processes in Polyaniline-Type Conductive Polymers // *Materials Science Forum. New Materials: Conjugated Double Bond Systems*. Trans. Tech. Publications, Switzerland, 1995 - Vol. 191. - pp. 257-260.

4. Barsukov V., Chivikov S., Barsukov I. and Motronyuk T. On the Perspectives of Application of Monomer and Conductive Polymer Materials for Developing Metal-free and Semi-metal Rechargeable Batteries // *New Promising Electrochemical Systems for Rechargeable Batteries, NATO ASI Series, 3. High Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands. - 1996. - pp. 419 - 433.

5. Barsukov V. and Chivikov S. The "Capacitor" Concept of the Current-Producing Process Mechanism in Polyaniline-type Conducting Polymers // *Electrochimica Acta*. - 1996. - Vol. 41. - No 11/12. - pp. 1773 - 1779.

6. Barsukov V.Z., Chivikov S.V. and Gorodyskii A.V. Mechanism of Current - Generating Process in Conducting Polymers of Polyaniline Type. // *33rd IUPAC Congress, Book of Abstracts, Budapest, Hungary. - 1991. - p. 115.*

7. Чивиков С.В., Барсуков В.З., Корнеев Н.В. Воздушно-цинковый источник тока с проводящим полимерным катодом // В кн.: *Фундаментальные и прикладные аспекты электрокатализа. АН СССР. - 1991.- с. 155.*

8. Chivikov S.V., Barsukov V.Z., Gorodyskii A.V. On a mechanism of current-producing process in electrochemically synthesized polyaniline films // *42nd ISE Meeting, Abstracts: Montreux, Switzerland. - 1991.- N 3.- p. 54.*

9. Chivikov S.V., Barsukov V.Z. The Use of Conducting Polymers for Ion Adsorption from Solutions // *43rd ISE Meeting, Abstracts, Cordoba, Argentina. - 1992.- p. 96.*

10. Chivikov S.V., Barsukov V.Z. On the Nature of Cyclic Voltammetric Curves of Polyaniline Electrodes // *44nd ISE Meeting, Abstracts, Berlin, Germany. - 1993.- p.117.*

### SUMMARY

Chivikov S. V. Peculiarities of Electrochemical Behaviour and Nature of Charge-Discharge Process in Polyaniline.

*Thesis for a Doctoral Candidate of Science degree (Chemistry) in speciality 02.00.05 - Electrochemistry. V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 1996.*

Principal aspects of the thesis are represented by 10 published works. They contain results of investigation peculiarities for electrochemical behaviour and nature of charge-discharge process in polyaniline (PAN).

There have been discovered that within the practically important potential range PAN electrode behaviour is similar to that of ideal polarizing electrode. Charge-discharge process of the electrode in absence of external oxidizers-reductions occurs by charge-discharge of effective capacity of double electric layer, which is abnormally high in such systems. Micro- and macroscopic models of the electrode which would allow one to explain the data observed following the idea of PAN structure were proposed.

There have been shown few possibilities with respect to PAN application: as an active material in air (oxygen) electrodes in power sources and in systems of electrochemical purification of electrolytes from anions.

#### АННОТАЦИЯ

Чивиков С.В. Особенности электрохимического поведения и природа процесса заряжения - разряда полианилина.

*Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 - электрохимия, Институт общей и неорганической химии НАН Украины, Киев, 1996.*

Диссертация, основное содержание которой опубликовано в 10 работах, содержит результаты исследований особенностей электрохимического поведения и природы процесса заряжения-разряда полианилина (ПАН).

Изучение поведения ПАН в равновесных, гальваностатических условиях и при циклической вольтамперометрии показало, что в практически важном диапазоне потенциалов ПАН электрод ведет себя подобно идеально поляризуемому электроду. Процесс заряжения - разряда электрода при отсутствии внешних окислителей - восстановителей протекает путем заряжения - разряда эффективной емкости двойного электрического слоя,

которая в такой системе аномально высока. Предложены микро- и макроскопические модели электрода, которые позволяют количественно объяснить наблюдаемые явления, исходя из представлений о структуре ПАН.

Продемонстрирована возможность использования ПАН в качестве активного материала воздушных (кислородных) электродов в химических источниках тока, а также в системах электрохимической очистки электролитов от анионов.

*Ключові слова:*

поліанілін, електрохімічні властивості, природа процесів, ємність ПЕШ, моделі, можливості використання.

**АВТОРЕФЕРАТ**

Відповідальний за випуск Т. С. Глушак

Підписано до друку 19.08.96. Формат 60x84/16. Папір друкарський. Офсетний друк. Умовн. друк. арк. 1,16. Умовн. фарб.-відб. 1,16. Тираж 110. Замовлення N 686. Замовлене.  
ЗАТ Видавництво «Поліграфіст», 320070, м. Дніпропетровськ, вул. Серова, 7.

02828A  
038341

AB 35.556