

Journal of Siberian Federal University. Chemistry 3 (2014 7) 403-411

~ ~ ~

УДК 544.6

The Mathematical Description for the Electropolymerization of Electrochemically Modified Monomers in Galvanostatic Mode

Vladimir V. Tkach^{a,b,*},
Vasiliy V. Nechiporuk^a, Pyotr I. Yagodinets^a,
Sílvio César de Oliveira⁶ and Aline Mendes da Rocha^c

^a*Yuriy Fed'kovych Chernivtsi National University
2 Kotsyubyns'ky Str. Chernivtsi, 58012, Ukraine*

^b*Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Brazil*

^c*Universidade Federal de Minas Gerais
Brazil*

Received 26.06.2014, received in revised form 07.07.2014, accepted 29.08.2014

The system with galvanostatic electropolymerization of electrosynthesized monomers was described mathematically. The correspondent mathematical model was analyzed by using of linear stability theory and bifurcation analysis. It was shown that the oscillatory behavior may be caused by the influences on DEL of electrochemical reactions on the first and the second stage. The steady-state stability conditions and the conditions for the monotonic instability were also found.

Keywords: the monomer electrosynthesis, electropolymerization, conducting polymers, oscillations, stable steady-state.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: nightwatcher2401@gmail.com

Математическое описание электрополимеризации электрохимически модифицированных мономеров в гальваностатическом режиме

В.В. Ткач^{а,б}, В.В. Нечипорук^а,

П.И. Ягодинец^а, С.С. де Оливейра^б, Ал. М. да Роша^в

^аЧерновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича
Украина, 58012, Черновцы, ул. Коцюбинского, 2

^бФедеральный университет штата Мату-Гроссу-ду-Сул,
Бразилия

^вФедеральный университет штата Минас-Жерайс,
Бразилия

Математически описана система с электрополимеризацией электрохимически модифицированных органических мономеров в гальваностатическом режиме. Соответствующая математическая модель была проанализирована с помощью линейной теории устойчивости и бифуркационного анализа. Показано, что причиной автоколебательного поведения в таких системах могут быть влияния на ДЭС электрохимических реакций на первой и второй стадиях. Условия устойчивости стационарного состояния, а также монотонной неустойчивости также были найдены.

Ключевые слова: электросинтез мономеров, электрополимеризация, электропроводящие полимеры, автоколебания, устойчивое стационарное состояние.

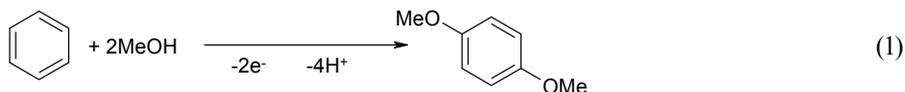
Химия электропроводящих полимеров (ПП) – одна из современных отраслей химии материалов, которая интенсивно развивается на протяжении последних пяти десятилетий. Это объясняется тем, что данные полимеры соединяют в себе важные свойства пластмасс (устойчивость к коррозии, относительную легкость в придании формы, гибкость) и металлическую проводимость (электронную или смешанную – в зависимости от способа получения), а также легко модифицируются (что дает возможность целенаправленного синтеза ПП с нужными свойствами) [1–4].

Сопряженные ПП можно получить химически и электрохимически на основе производных:

- алкинов (полиацетилен),
- карбоциклических ароматических соединений (полианилин, поли-*p*-фенилен, полифенол),
- гетероциклических соединений (полифураны, полипирролы, политиофены).

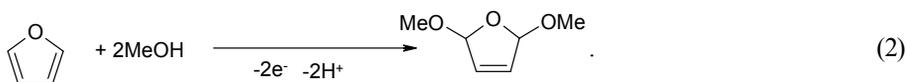
Электрохимический синтез различных органических соединений, в том числе электрополимеризация и модификация, также обращает на себя внимание, ибо он может успешно заменять и даже иметь определенные преимущества перед химическими методиками. В некоторых случаях электротрансформация органических соединений может не иметь химических аналогий [5].

Электросинтезированные мономеры могут быть подвергнуты электрополимеризации для получения как ПП (полифенола, полиметоксибензола или полианилина – включая также электрохимический аналог реакции Зинина),



так и непроводящих полимеров, например полиакрилонитрила.

Однако было бы опрочетливо говорить о том, что у электросинтеза мономеров для получения проводящих полимеров нет своих минусов, потому что он может идти по радикальному механизму и при этом могут занимать наиболее удобные для полимеризации положения 2 и 5 в молекулах фурана, пиррола и тиофена, а система двойных связей меняться. Например, при электрохимическом метоксилировании фурана:



Подобным образом метоксилируется и пиррол.

Другим минусом электросинтеза мономеров и их электрополимеризации могут быть электрохимические неустойчивости, проявляющиеся в виде автоколебательных изменений электрохимического параметра, а также множественности стационарных состояний. Они проявляются как при электрополимеризации в разных режимах [6–12] (включая также явление «политиофенового парадокса»), так и при электрохимическом окислении органических соединений вообще, а также при электрохимическом окислении водорода [13, 14], что может выводить из строя электрооборудование. Однако такое поведение может указывать на некоторые детали механизма данного процесса и математическая модель, способная адекватно их объяснить, может открыть глаза на наиболее вероятный механизм данного процесса, действительный не только для данной системы, но и для всех ей подобных.

Нами уже была совершена попытка описать математически поведение различных систем с электросинтезом [15–20], переокислением [21–23] и модификацией проводящих полимеров (на примере работы сенсоров и биосенсоров на их основе) [24–28]. Теперь попытаемся описать математически систему с электрополимеризацией мономеров, полученных электрохимически, в гальваностатическом режиме.

Система и ее модель

Для математического описания системы с гальваностатической электрополимеризацией электрохимически синтезированного мономера, исходная форма которого покрывает электрод полностью, вводим три переменные:

- c – концентрация модифицирующего вещества (как, например, метанола в реакциях (1, 2) в приповерхностном слое;
- θ – степень заполнения поверхности электрода электросинтезированным мономером;
- q – заряд электрода.

Для упрощения описания данной системы допускается, что реактор постоянно сильно перемешивается, таким образом, конвективным потоком можно пренебречь. Фоновый электролит (содержащий анион-допант) находится в избытке, следовательно, можно пренебречь как миграционным эффектом, так и изменением концентрации допанта. Концентрационный профиль модифицирующего вещества в приповерхностном слое предполагается быть линейным, а толщина самого слоя – постоянной и равной δ . Также предполагается, что модифицирующее вещество не участвует в электрополимеризации.

Модификатор попадает в приэлектродный слой посредством диффузии. Его концентрация уменьшается в процессе электрохимической модификации, вследствие которой его функциональная группа переходит в мономер. Таким образом, балансовое уравнение для приповерхностной концентрации модификатора будет выглядеть как

$$\frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta} (c_i - c) - k_m c (1 - \theta) \exp \frac{z_1 F \varphi_0}{RT} \right) = F_1, \quad (3)$$

где D – коэффициент диффузии модифицирующего вещества, c_i – его концентрация в объеме раствора; z_1 – количество переданных электронов в процессе электрохимической модификации; k_m – константа ее скорости; F – число Фарадея; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура среды, φ_0 – скачок потенциала относительно потенциала нулевого заряда.

Модифицированный мономер получается электрохимическим окислением исходного мономера, занимающего в начальный момент реакции всю поверхность анода, и исчезает с поверхности анода вследствие электрополимеризации (по механизму Диаса). Таким образом, уравнение баланса степени заполнения поверхности анода модифицированным мономером запишется как

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\Gamma_{max}} \left(k_m c (1 - \theta) \exp \frac{z_1 F}{RT} \varphi_0 - k_p \theta^x \exp \frac{z_2 F \varphi_0}{RT} \right) = F_2, \quad (4)$$

где Γ_{max} – максимальная поверхностная концентрация модифицированного мономера; x – порядок реакции электрополимеризации по мономеру; k_p – константа ее скорости; z_2 – количество переданных электронов в процессе электрополимеризации.

Заряд электрода растет вследствие приложения к электроду рабочей плотности тока и убывает вследствие двух электрохимических реакций – электрохимической модификации и электрополимеризации. Таким образом, учитывая особенность гальваностатического режима, уравнение баланса заряда электрода запишется как

$$\frac{dq}{dt} = i - z_1 F k_m c (1 - \theta) \exp \frac{z_1 F \varphi_0}{RT} - z_2 F k_p \theta^x \exp \frac{z_2 F \varphi_0}{RT} = F_3. \quad (5)$$

Результаты и обсуждения

Поведение данной системы рассматривается с помощью линейной теории устойчивости. Функциональная матрица Якоби, элементы которой вычислены для стационарного состояния, может быть записана как

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}, \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} a_{11} &= \frac{\partial F_1}{\partial c} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{D}{\delta} - k_m (1 - \theta) \exp \frac{z_1 F \varphi_0}{RT} \right), \\ a_{12} &= \frac{\partial F_1}{\partial \theta} = \frac{2}{\delta} \left(k_m c \exp \frac{z_1 F \varphi_0}{RT} - k_m c (1 - \theta) \exp \frac{z_1 F \varphi_0}{RT} * \frac{(K_0 - K_1) \varphi_0 + K_1 \varphi_1}{K_0 (1 - \theta) + K_1 \theta} \right), \\ a_{13} &= \frac{\partial F_1}{\partial q} = 0, \\ a_{21} &= \frac{\partial F_2}{\partial c} = \frac{1}{\Gamma_{max}} \left(k_m (1 - \theta) \exp \frac{z_1 F \varphi_0}{RT} \right), \\ a_{22} &= \frac{\partial F_2}{\partial \theta} = \frac{1}{\Gamma_{max}} \left(k_m (1 - \theta) \exp \frac{z_1 F \varphi_0}{RT} * \frac{(K_0 - K_1) \varphi_0 + K_1 \varphi_1}{K_0 (1 - \theta) + K_1 \theta} - k_m \exp \frac{z_1 F \varphi_0}{RT} - \right. \\ &\quad \left. x k_p \theta^{x-1} \exp \frac{z_2 F \varphi_0}{RT} - k_p \theta^x \exp \frac{z_1 F \varphi_0}{RT} * \frac{(K_0 - K_1) \varphi_0 + K_1 \varphi_1}{K_0 (1 - \theta) + K_1 \theta} \right), \\ a_{23} &= \frac{\partial F_2}{\partial q} = \Gamma_{max}^{-1} k_m (1 - \theta) \frac{z_1 F}{RT} \frac{1}{K_0 (1 - \theta) + K_1 \theta} - \Gamma_{max}^{-1} k_p \theta \frac{z_2 F}{RT} \frac{1}{K_0 (1 - \theta) + K_1 \theta}, \\ a_{31} &= \frac{\partial F_3}{\partial c} = 0; \\ a_{32} &= \frac{\partial F_3}{\partial \theta} = z_1 F \left(k_m \exp \frac{z_1 F \varphi_0}{RT} - k_m (1 - \theta) \exp \frac{z_1 F \varphi_0}{RT} * \frac{(K_0 - K_1) \varphi_0 + K_1 \varphi_1}{K_0 (1 - \theta) + K_1 \theta} \right) \\ &\quad - z_2 F \left(k_p \theta^x \exp \frac{z_2 F \varphi_0}{RT} * \right. \\ &\quad \left. * \frac{(K_0 - K_1) \varphi_0 + K_1 \varphi_1}{K_0 (1 - \theta) + K_1 \theta} + x k_p \theta^{x-1} \exp \frac{z_2 F \varphi_0}{RT} \right) \\ a_{33} &= \frac{\partial F_3}{\partial q} = -z_1 F k_m (1 - \theta) \frac{z_1 F}{RT} \frac{1}{K_0 (1 - \theta) + K_1 \theta} - z_2 F k_p \theta \frac{z_2 F}{RT} \frac{1}{K_0 (1 - \theta) + K_1 \theta}. \end{aligned}$$

Автоколебания через бифуркацию Хопфа в этой системе реализуются в случае наличия в элементах главной диагонали матрицы Якоби положительных элементов, ответственных за так называемую положительную обратную связь. Таковых может быть два: – $k_m (1 - \theta) \exp \frac{z_1 F \varphi_0}{RT} * \frac{(K_0 - K_1) \varphi_0 + K_1 \varphi_1}{K_0 (1 - \theta) + K_1 \theta}$ при положительном φ_0 и $-k_p \theta^x \exp \frac{z_1 F \varphi_0}{RT} * \frac{(K_0 - K_1) \varphi_0 + K_1 \varphi_1}{K_0 (1 - \theta) + K_1 \theta}$ при отрицательном его значении. Если исходный мономер – слабый или средней силы восстановитель ($\varphi_0 > 0$), не имеющий дипольного момента, то определяющим автоколебательное поведение фактором будет его модификация, вернее, ее влияние на ДЭС, а действие на двойной электрический слой электрополимеризации фактором автоколебаний не будет. Если же модифицированный мономер – сильный восстановитель с дипольным моментом, определяющим автоколебательное поведение фактором будет влияние на ДЭС электрополимеризации ($\varphi_0 < 0$). Такая причина автоколебательного поведения является общей для всех систем с электрополимеризацией и модификацией проводящих полимеров.

Устойчивость стационарного состояния определяем по критерию Рауса–Гурвица, согласно которому необходимым и достаточным условием устойчивости стационарного состояния

будет положительность миноров главной диагонали Матрицы Гурвица, которое можно свести к $\text{Det}J < 0$. Введем для упрощения анализа якобиана новые переменные:

$$\begin{aligned} \frac{D}{\delta} &= \kappa, \quad k_m(1-\theta)\exp\frac{z_1F\varphi_0}{RT} = \Omega, \quad k_m c \exp\frac{z_1F\varphi_0}{RT} = X_1 k_m c(1-\theta)\exp\frac{z_1F\varphi_0}{RT} * \\ \frac{\partial\varphi_0}{\partial\theta} &= X_2, \quad -xk_p\theta^{x-1}\exp\frac{z_2F\varphi_0}{RT} - k_p\theta^x\exp\frac{z_1F\varphi_0}{RT} * \frac{\partial\varphi_0}{\partial\theta} = L_1 - L_2 = L, \quad X_1 - X_2 = X \\ k_m(1-\theta)\frac{z_1F}{RT}\frac{1}{K_0(1-\theta)+K_1\theta} &= \xi_1; \quad z_2Fk_p\theta\frac{z_2F}{RT}\frac{1}{K_0(1-\theta)+K_1\theta} = \xi_2. \end{aligned}$$

И тогда якобиан запишется как

$$\frac{2}{\delta\Gamma_{max}} \begin{vmatrix} -\kappa - \Omega & X & 0 \\ \Omega & L - X & \xi_1 - \xi_2 \\ 0 & L + X & -\xi_1 - \xi_2 \end{vmatrix}.$$

Решая неравенство $\text{Det}J < 0$ относительно параметра электрохимической модификации Ω , получаем условие устойчивости стационарного состояния в виде

$$\Omega < \frac{2\kappa X \xi_1 - 2\kappa L \xi_2}{X \xi_2 - X \xi_1 + 2L \xi_2}. \quad (7)$$

Устойчивость стационарного состояния поддерживается диффузией (κ) и преобладанием влияния электромодификации над влиянием электрополимеризации. Уравнивание этих влияний приводит к появлению в этой системе монотонной неустойчивости, условие появления которой для данной системы

$$\Omega = \frac{2\kappa X \xi_1 - 2\kappa L \xi_2}{X \xi_2 - X \xi_1 + 2L \xi_2}. \quad (8)$$

Изменения, вносимые в модель в случае присутствия на поверхности ПАВ, аналогичны описанным в [18].

Изменения, вносимые в модель в случае автокаталитической реакции на первой стадии, аналогичны таковым для процессов модификации ПП, описанным в [24–28]. Тогда еще одной причиной автоколебаний будет автокаталитическое явление на первой стадии.

Выводы

1. В системах с гальваностатической электрополимеризацией электрохимически синтезированного мономера подтверждено присутствие временных диссипативных структур, существование которых поддерживается диффузией вещества, модифицирующего мономер (вход энергии), и образованием полимера (выход энергии).
2. В зависимости от окислительно-восстановительного потенциала и дипольного момента исходного и модифицированного мономера за автоколебания будут отвечать влияния на ДЭС электрохимических реакций модификации и электрохимической полимеризации.
3. Устойчивость стационарного состояния поддерживается диффузией (κ) и преобладанием влияния электромодификации над влиянием электрополимеризации. Уравни-

вание этих влияний приводит к появлению в этой системе монотонной неустойчивости.

4. Автокаталитические явления на первой стадии в случае их присутствия также будут причиной автоколебаний в данной системе.

Список литературы

1. Sadki S. Scotland Ph., Brodie N., Saboraaud G. The mechanisms of pyrrole electropolymerization // *Chem. Soc. Rev.* 2000. Vol. 29. P. 283–293.
2. Simonet, J.; Rault-Berthelot, The anodic oxidation of fluorene and some of its derivatives. Conditions of the formation of a new conductive polymer // *Synth. Met.* 1985. Vol. 182. P. 186.
3. Diaz, A.F.; Bargon, J. In *Handbook of Conducting Polymers*; Skotheim, T.A.; Marcel Dekker: New York, 1986, P. 81.
4. E.Mackenzie Peters. Preparation and properties of electrically conducting polymers formed by electropolymerization of heterocyclic compounds. Thes. Deg. M.Sc. Chem. SFU,. Canada 1987.
5. Майрановский С.Г. Электросинтез мономеров, М.: Наука, 1980. 330 с. / S. G. Mayranovskiy. Electrosynthesis of monomers, Moscow, “Nauka”, 1980, 330 P.
6. Das I., Agrawal N.R., Ansari S.A., Gupta S.K. “Pattern formation and oscillatory electropolymerization of thiophene // *Ind. J. Chem.*, – 2008. Vol. 47A. 1798-1803.
7. Ba-Shammakh M.S. “Electropolymerization of pyrrole on mild steel for corrosion protection”, Thes. Ph. D. King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dharan, Saudi Arabia.
8. Liu A.S., Oliveira M.A.S.. “Electrodeposition of polypyrrole films on aluminium from tartrate aqueous solution” // *J. Braz. Chem Soc.* 2007. Vol.18. N. 1. P. 143–152.
9. Sazou D. “The dynamic behavior of the electrochemical polymerization of indole in acetonitrile – water mixtures // *Synth. Met.* 2002, Vol. 130. P. 45–54.
10. Das I., Goel N., Agrawal N.R., Gupta S.K. Growth patterns of dendrimers and electric potential oscillations during electropolymerization of pyrrole using mono- and mixed surfactants // *J. Phys. Chem.* 2010. Vol. 114. P. 12888–12896.
11. Lemos Castagno K.R. “Eletropolimerização de pirrol sobre liga de alumínio 1100”, Tés. D. Sc. UFRGS., PortoAlegre, 2007/ Lemos Castagno K.R. “Electropolymerization of pyrrole over aluminium-1000 alloy”. Ph. D. Thes., UFRGS, Porto Alegre, 2007.
12. . Das I., Agrawal N.R., Gupta S.K., Rastogi R.P. “Fractal growth kinetics and electric potential oscillations during electropolymerization of pyrrole” // *J. Phys. Chem.* 2009. 113. P. 5296–5301.
13. Takuro K., Tadayoshi Y., Makihiko M., Ryuichiro O., Limit cycle in electrochemical oscillations – potential oscillations during anodic oxidation of H₂ // *Electrochim. Acta.* 1988. Vol. 33. N. 4. P. 537–540.
14. Rospel F., Nichols R.J., Kolb D.M. Current oscillations during formic acid oxidation on Pt (100) // *J. Electroanal. Chem.* 1990. N. 286. P. 279–283.
15. Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets P. Eletropolimerização dos compostos heterocíclicos. Modelos matemáticos // *Ciên. Tecn. Mat.* 2012. Vol. 24. N 1-2. P. 54–58 / Electropolymerization of heterocyclic compounds. Mathematical models.

16. Tkach V., Nechiporuk V., Yagodynets' P. As eletropolimerizações galvanostática e potenciodinâmica (em voltagem constante) dos compostos heterocíclicos e a sua descrição matemática. *Tecn. Met. Mat. Min.* 2013. V. 10. N. 3. P. 249–256 / Galvanostatic and potentiodynamic (in constant voltage) electropolymerization of heterocyclic compounds and its mathematical description.
17. Tkach V., Nechiporuk V., Yagodynets' P. The General Mathematical Model for the Oscillatory Behavior of the Electrochemical Systems with Electropolymerization of Heterocyclic Compounds in Organic Solvents in Passivation Conditions. *Avances en Química*, V. 8, p. 97-104, 2013.
18. Tkach V., Nechiporuk V., Yagodynets' P. Estudio matemático de las condiciones de estabilidad en la polimerización electroquímica de compuestos heterocíclicos en presencia de oxidantes. *Afinidad*, v. 70, p. 73-77, 2013/ Mathematical study of stability conditions in electrochemical polymerization of heterocyclic compounds in the presents of oxidants.
19. Tkach V., Nechiporuk V., Yagodynets' P. "The mathematical description for the electrochemical synthesis of heterocyclic compounds in galvanostatic mode". – 3rd Portuguese Young Chemists' Meeting, 9 – 11th of May 2012, Porto, Portugal. P. 176.
20. Tkach V., Nechiporuk V., Yagodynets' P. Estudo de estabilidade do processo da eletropolimerização de pirróis N-substituídos. *Proc. Quím.* V. 15. P. 49–55/ Stability study of the process of the electropolymerization of N-substituted pyrroles.
21. Tkach V., Nechiporuk V., Yagodynets' P. A descrição matemática do comportamento eletroquímico durante o processo da sobreoxidação anódica dos polímeros condutores no meio muito ácido// *Orbital Elec J. Chem.* 2012. Vol. 4. N 1. P. 39–44 / The mathematical description of the electrochemical behavior during the anodic overoxidation of conducting polymers in strongly acid media
22. Tkach V.V., Nechiporuk V.V., Yagodynets' P. I. The mathematical description of "the polythiophene paradox" for soluble polymers // *Georgia Chem. J.* 2011. Vol. 11. N 4. P. 387–391.
23. Ткач В.В., Роша Ал. М. Да, «Математичний опис анодного переокиснення провідних полімерів в сильнокислому середовищі в гальваностатичному режимі». *Наук. Вісник ЧНУ.* Вип. 658. 2013. С 132–135/ The mathematical description of anodic overoxidation of conducting polymers in strongly acid media in galvanostatic mode.
24. Tkach V., Nechiporuk V., Yagodynets' P. El estudio de estabilidad en el proceso del desempeño de los sensores y biosensores, basados en los polímeros conductores en medio fuertemente ácido. *Rev.Colomb.Cien.Quím.Farm.*, v. 42, p. 30-41, 2013/ The stability study in the process of the work of sensors and biosensors, based in conducting polymers in strongly acid media.
25. Tkach V., Nechiporuk V., Yagodynets' P. A investigação matemática do desempenho de biosensores eletroquímicos enzimáticos, baseados nos polímeros condutores // *Rev. Colomb. Cien. Quím. Farm.* 2012. Vol. 41. N. 2. P. 203–216 / The mathematical investigation of the work of enzymatic electrochemical sensors, based in conducting polymers.
26. Tkach V.V., Nechiporuk V.V., Yagodynets' P. I. and Meslyuk Yu. V. Mathematical model of the work of the mediated conducting polymer sensors with the use of the polymers of heterocyclic compounds // *Rev. Soc. Quím. Perú.* 2011. Vol. 77. N 4. P. 259–266.

27. Tkach V., Nechiporuk V., Yagodynets' P., Rusnak I. Los biosensores, basados en los polímeros conductores y la descripción matemática de su desempeño// *Orbital Elec. J. Chem.* 2012. Vol. 4, N. 2. P. 136–145 / The CP-based biosensors and the mathematical description of its work.
28. Tkach V., Nechiporuk V., Yagodynets P.. The mathematical study of the work of isomerization sensors, based on conducting polymers // *Anal. Bioanal. Electrochem.* 2014. V. 6. P. 273.