

Комбинация методов спектроскопии электрохимии и электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания для определения характеристик электрополимеризации и ее продуктов

Истакова Ольга Ивановна

Аннотация

Электроактивные полимерные материалы и модифицирующие покрытия на их основе являются объектом изучения многих научных групп ввиду их востребованности в сенсорике, электрокатализе, при создании химических источников тока, фотоэлектрических преобразователей, OLED и других устройств. На фоне стремительно растущего числа электроактивных материалов и композитов на их основе растет и число методов, применяемых для исследования их характеристик. Одним из таких методов является метод электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания. Данный метод применялся для исследования процессов образования и заряжения-разряда модифицирующих электродных покрытий из таких полимеров, как полипиррол, политиофен, полианилин, полианилин, поли-(о-метоксианилин), поли(о-толуидин), полифенилен, 3,4-полиэтилендиокситиофен, поли-3-октилтиофен, а также из металло- (металл-оксид-) полимерных нанокompозитов.

В настоящей работе предлагается подход к определению как параметров процесса электрополимеризации (проходящего в ходе электроокисления соответствующего мономера), так и характеристик его продукта - пленки сопряженного полимера – посредством комбинирования данных, которые можно получить *insitu* методами электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания и спектроскопии электрохимии в УФ-видимом диапазоне. Предлагаемые в работе балансовые соотношения связывают убыль количества мономера в растворе (по данным измерения спектров полимеризационной среды - раствора мономера - в ходе полимеризации), прирост массы электрода при окислении мономера за счет образования полимерной пленки на его поверхности и ее снижение при последующем разряжении полимера до «нейтрального» состояния (по данным электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания) и величины зарядов, протекающих через электрод на обоих этапах.

Для электроокисления соответствующего мономера речь идет об установлении таких параметров, как выход по току процесса образования сопряженного полимера на поверхности электрода, пропущенный заряд на одну окисленную молекулу мономера, суммарное число мономерных звеньев внутри осажденной пленки, а также среднее число валентных связей на одну мономерную единицу в составе полимерной пленки, т.е. число связей

между мономерной единицей и ее соседями внутри полимерной цепи. Микрогравиметрией процесса разрядки полученной пленки полимера предлагается установить такие ключевые параметры макромолекул в ее составе, как средняя степень заряженности мономерного звена при потенциале полимеризации.

В качестве иллюстрации эффективности предлагаемой методологии она применена для интерпретации экспериментальных данных для пленок полипорфина магния, образующихся при электроокислении порфина магния (MgP) при низких потенциалах из его ацетонитрильного раствора с фоновым электролитом и добавкой акцептора протонов. Процесс электрополимеризации был исследован спектроскопически посредством регистрации эволюции спектра поглощения раствора мономера в ходе его окислительного электролиза, приводящего к образованию как полимерной пленки на поверхности электрода, так и других продуктов окисления, что позволило определить среднее число электронов, проходящих по цепи при окислении одной молекулы мономера. Этот же процесс был изучен методом электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания, реализованном непосредственно в процессе роста пленки в растворе мономера при наложении соответствующего потенциала.

Полученные результаты показывают, что выход по току процесса электрополимеризации очень высок: около 90 % и даже выше. Средняя степень заряженности мономерных звеньев полимера при потенциале полимеризации 0.35 В составляет примерно от 0.1 до 0.2, то есть от 0.025 до 0.05 на пиррольную группу внутри порфинового макроцикла. Количество валентных связей (предположительно в *мезо-мезо-положениях*) между мономерным звеном и его соседями, - от 2.2 до 2.4, что свидетельствует в пользу структуры цепи полимерной матрицы с относительно редкими связями между соседними цепями: в среднем от 2 до 4 таких связей на 10 мономерных звеньев.