

УДК 544.653

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПИРРОЛА В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2019 г. О. И. Истакова^{a, b, *}, Д. В. Конев^{a, b, **}, Т. О. Медведева^c,
Е. В. Золотухина^{a, c}, М. А. Воротынец^{a, b, c, d}

^aИнститут проблем химической физики РАН

Черноголовка, Московская обл., просп. академика Семенова, 1, 142432 Россия

^bРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Москва, А-47, Миусская пл., 9, 125047 Россия

^cМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 3, 119992 Россия

^dИнститут молекулярной химии Университета Бургундии, Дижон, Франция

*e-mail: oistakova@gmail.com

**e-mail: dkfrvzh@gmail.com

Поступила в редакцию 04.12.2017 г.

После доработки 04.09.2018 г.

Принята к публикации 13.09.2018 г.

В работе исследован процесс окислительной полимеризации пиррола на поверхности стеклоуглеродного электрода при варьировании таких факторов, как природа растворителя, тип фонового электролита, его концентрация, а также введение в полимеризационную среду редокс-медиатора и гидродинамический режим. В качестве характеристики, отражающей влияние со стороны указанных факторов, рассмотрено отношение заряда редокс-отклика полимерной пленки в стандартизированных условиях к полному заряду, затраченному на получение этой пленки в растворе мономера под действием электрического тока – т.н. эффективность полимеризации. Выбор природы и диапазона изменения каждого из вышеперечисленных факторов осуществлялся с целью определения условий, позволяющих минимизировать данное отношение, добившись тем самым наиболее высокого выхода продуктов электроокисления пиррола в объем электролита. Показано, что наиболее перспективным для достижения такого эффекта является сочетание добавки редокс-медиатора с интенсивным перемешиванием раствора.

Ключевые слова: электроактивные материалы, сопряженный полимер, электрополимеризация, полипиррол

DOI: 10.1134/S0424857018130248

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении многих лет сопряженные полимеры и их производные являются объектом исследований многочисленных научных групп во всем мире. Сопряженные полимеры относятся к широкому классу “электроактивных материалов”, свойства которых существенно изменяются в зависимости от потенциала модифицируемого ими электрода.

Традиционные пути синтеза сопряженных олиго- и полимеров основаны на процессе окислительной полимеризации [1–9], наиболее существенное отличие которой от полимеризации соединений винилового ряда состоит в отсутствии цепных маршрутов роста молекулы полимера. При окислительной полимеризации необходима постоянная генерация активных частиц – кати-

он-радикалов, которая на практике реализуется двумя путями – окислением сопряженного мономера на электроде пропусканием электрического тока (электрохимический способ) или под действием стехиометрического количества реагента-окислителя (химический или реагентный способ).

Преимущества электрохимической генерации катион-радикалов заключаются в возможности варьирования в широких пределах и с высокой точностью окислительного потенциала электрода, в осуществлении контроля за скоростью процесса и суммарного количества генерированных катион-радикалов, в широком выборе типа допирующего аниона/катиона и полимеризационной среды. В процессе электроокисления на поверхности электрода образуется полимерная пленка,

дальнейший рост которой обеспечивается протеканием процессов на границе раздела пленка/раствор мономера. Во время роста пленки она находится в контакте с раствором электролита при высоком потенциале, что приводит к побочному процессу образования новых связей между олигомерами внутри пленки, в том числе в “неправильных” положениях звеньев, например, в положениях “3” и “4” для молекул пиррола. Такие межмолекулярные связи приводят к существенному недостатку электрополимеризованного пиррола и его производных – их практически полной нерастворимости. По этой причине метод электрополимеризации таких мономеров применим только в том случае, когда целевой сопряженный олиго/полимер нужен в виде пленки на поверхности электрода (причем именно того, который используется при электроокислении мономера) с целью производства сенсоров, электрокатализаторов и других устройств [10–19].

В случае реагентного получения полипиррола окислитель и мономер находятся в одной фазе (в растворе) или на границе жидких фаз (например, внутри эмульсии), и получающиеся олигомеры находятся основную часть времени в незагрязненном состоянии. Благодаря этому получаемые в результате твердофазные продукты состоят из отдельных (несшитых) макромолекул, что в большинстве случаев позволяет растворять их в подходящей среде после отделения порошка от реакционного раствора. Это обстоятельство является несомненным преимуществом по сравнению с вышеописанным электрохимическим способом, поскольку позволяет использовать полученный полимер для нанесения на произвольную (в том числе и непроводящую) подложку с использованием различных эффективных технологий. С другой стороны, получаемые химическим способом полимеры оказываются загрязненными, в частности остатками реагентов и продуктами восстановления окислителя [7–9]. Кроме того, выбор собственно окислителя и полимеризационной среды имеет больше ограничений, чем в случае электроокисления (редокс-потенциал окислителя, растворимость в среде, легкость удаления посторонних веществ по окончании процесса), что делает химический способ получения сопряженных полимеров в этом отношении менее гибким с точки зрения управления ходом процесса и, следовательно, свойствами конечного продукта. Для объединения достоинств вышеобозначенных методов синтеза сопряженных олиго- и полимеров был предложен новый методологический подход [20], заключающийся в сочетании процесса электроокисления мономера на пористом электроде с одновременной интенсивной прокачкой раствора через него. В перспективе такое сочетание позволит осуществлять электрохимическую генерацию активных проме-

жуточных частиц (моно- и олигомерных катион-радикалов) на поверхности электрода с последующей их рекомбинацией и накоплением целевого продукта в виде порошка в объеме раствора, а не на поверхности электрода. Очевидно, что массовое (количественное) соотношение полимер в виде пленки на электроде/полимер в объеме раствора при таком подходе зависит от соотношения скоростей роста цепи в результате рекомбинации катион-радикалов и движения электролита относительно поверхности электрода. Причем скорость роста цепи – это сложный и многостадийный процесс, подверженный влиянию таких факторов, как сольватирующая способность растворителя, протон-акцепторные свойства среды, а также природа и концентрация ионов фонового электролита.

Данная работа посвящена процессу получения полипиррола из раствора соответствующего мономера. Эта система является достаточно хорошо изученной, она характеризуется одной из наиболее высоких скоростей рекомбинации катион-радикалов. Полипиррол имеет широкое применение как в чистом виде, так и в качестве матрицы для создания композиционных материалов. Возможности практического применения материалов на основе полипиррола в многочисленных областях науки и техники стали причиной его интенсивного исследования. По данной тематике каждый год публикуются тысячи исследовательских работ [21–24].

Известно несколько способов синтеза полипиррола, например, химический способ, способ осаждения полипиррола из газовой фазы, а также электрохимический способ. Последний имеет достаточно широкое применение на практике. Варьируя условия получения полипиррола электрохимическим способом, можно получать полипиррольные пленки с заданными свойствами. Так, в работах [25, 26] было рассмотрено влияние потенциала электроокисления пиррола на длину сопряженной цепи. Было доказано, что использование низких значений потенциала электроокисления пиррола приводит к образованию олигомера с длиной цепи от 8 до 16 мономерных единиц (полипиррол типа-II, pPy-II), при более высоких значениях образуется полимер с длиной цепи от 32 до 64 мономерных единиц (полипиррол типа-I, pPy-I), использование очень высоких значений приводит к формированию сшитых сетей (полипиррол типа-III, pPy-III), причем pPy-II обладает большей проводимостью, чем pPy-I.

На качество образующегося полипиррола влияет также такой фактор как режим электроокисления – потенциодинамический, потенциостатический или гальваностатический. Электроокисление пиррола в потенциодинамическом режиме сопровождается непрерывным обменом электроли-

том и растворителем через новообразованный слой осажденного полимера, что автоматически провоцирует изменения в полимерной матрице и способствует формированию неупорядоченных цепей с уплотнениями и объемными расширениями, связанными с увеличением расстояний между цепями [25, 27]. Гальваностатический режим позволяет проводить электроокисление пиррола с постоянной скоростью, регулируя плотность тока. Полимерная пленка, полученная в конце полимеризации, находится в допированной форме. Потенциостатическое электроокисление характеризуется сильными изменениями тока и скорости полимеризации. Полученная пленка находится в допированной форме и не разряжается в процессе полимеризации. Полипиррол, полученный в гальваностатическом или потенциостатическом режиме, имеет преимущественно дендритную структуру с невысокой гомогенностью и низкой адгезией. Пленки, полученные в потенциодинамическом режиме, имеют гладкую однородную поверхность, высокую адгезию к платиновой подложке, являются черными и блестящими [28].

В работах [29–33] также рассмотрено влияние состава электрополимеризационной среды (растворителя, фонового электролита, концентрации мономера) на свойства получаемого полипиррола. Было отмечено, что рост полипиррола замедляется с увеличением нуклеофильности растворителя, поскольку происходит взаимодействие растворителя с первичными продуктами окисления мономера. Для ослабления нуклеофильности растворителя используют добавки кислоты. В водных растворах оптимальные по качеству пленки полипиррола получают из нейтральных или слабых кислотных растворов. Из очень кислых растворов получают более грубые и мутные полимерные пленки, а из щелочных растворов можно выращивать только тонкие пленки.

Таким образом, большинство цитируемых работ было сосредоточено на анализе возникшего на электроде и сохранившего с ним электрический контакт полимерного материала. В то время как цель данной работы заключалась в анализе влияния факторов электрополимеризации (сольватирующая способность растворителя, протон-акцепторные свойства среды, а также природа и концентрация ионов фонового электролита) на процесс получения полипиррола и редокс-характеристики образующихся на поверхности гладкого электрода полимерных пленок с акцентом на минимизацию выхода полимера в виде электроактивной пленки для последующего использования установленных закономерностей при электрохимическом получении порошков проводящих полимеров в объеме раствора электролита. В качестве дополнительных факторов, влияющих на выход по току, рассмотрено введение в поли-

меризационную среду редокс-медиатора, а также интенсивное перемешивание раствора.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования являются полипиррольные пленки, получаемые методом электрополимеризации пиррола при потенциале 0.6–0.7 В. Все потенциалы в работе приведены относительно Ag^+/Ag -электрода сравнения с концентрацией ионов серебра 10 ммоль/л на фоне гексафторфосфата тетрабутиламмония концентрации 0.1 моль/л (Bu_4NPF_6 , Fluka, >99%) в ацетонитриле (АН, Fisher Chemical, HPLC gradient grade), потенциал которого на 100 мВ отрицательнее формального потенциала редокс-пары ферроцена Fc/Fc^+ в том же растворителе. Электрохимические измерения проводили на потенциостате ПИ50PRO3 (Elins, Россия) в трехэлектродных электрохимических ячейках. Вспомогательный электрод представлял собой платиновую проволоку, отделяемую от рабочего объема перегородкой из спеченного стекла. В качестве рабочего электрода использовали поперечное сечение стеклоуглеродного стержня диаметром 1 мм с изолированными боковыми поверхностями и с площадью рабочей поверхности 0.785 мм². Плотность заряда осаждения пленок, пропорциональная их толщине, лежала в пределах 50–70 мкКл/см². Редокс-отклик полученных пленок изучали в растворе Bu_4NPF_6 (АН) концентрации 0.1 моль/л после их предварительной промывки чистым АН от раствора мономера. В качестве растворителей для электрополимеризации использовали АН, диметилформамид (ДМФА, Lab Scan, HPLC gradient grade), диметилсульфоксид (ДМСО, Lab Scan, HPLC gradient grade), дихлорметан (ДХМ, Scharlau, HPLC gradient grade), хлороформ (ХФ, Scharlau, HPLC gradient grade), тетрагидрофуран (ТГФ, Lab Scan, HPLC gradient grade), тридистиллированную воду (нейтральный и подкисленный растворы). Фоновыми электролитами являлись соли Bu_4NPF_6 , тетрафторборат тетраэтиламмония (Et_4NBF_4 , Acros Organics, 99%), хлорид тетрабутиламмония (Bu_4NCl , Sigma-Aldrich, >97%), перхлорат тетраэтиламмония (Et_4NClO_4 , Carlo Erba, 98%), гидратированная форма фторида тетрабутиламмония ($\text{Bu}_4\text{NF} \times n \text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 98%). В качестве мономера во всех случаях использовали пиррол (Alfa Aesar, 98%), который очищали путем фракционной перегонки в инертной атмосфере аргона на линии Шленка перед каждым экспериментом. Концентрация фоновых электролитов во всех случаях лежала в диапазоне от 5 до 150 ммоль/л, концентрация мономера — от 5 до 100 ммоль/л. Конкретный состав электрополимеризационных сред и режимы поляризации электродов указаны далее в подрисуночных подписях.

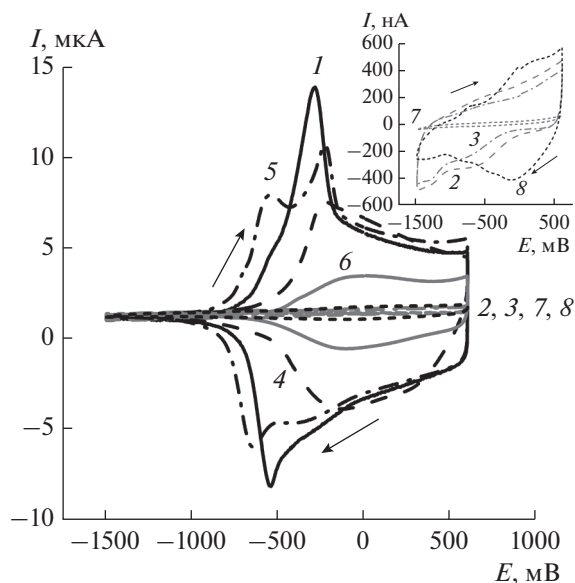


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода, покрытого пленками полипиррола, в ячейке 2 (0.1 моль/л Bu_4NPF_6 в АН). Получение пленок проводилось в ячейке 1 в режиме гальваностатической поляризации с использованием различных растворителей: АН (1); ДМФА (2); ДМСО (3); ДХМ (4); ХФ (5); ТГФ (6); $\text{H}_2\text{O} + \text{KNO}_3$ (7); $\text{H}_2\text{O} + \text{KNO}_3 + \text{HNO}_3$ (8). Пятый цикл. Скорость развертки потенциала: 0.1 В/с. На врезке – ЦВА-кривые стеклоуглеродного электрода, модифицированного пленками полипиррола, в ячейке 2. Пленки получены в растворителях: ДМФА (2); ДМСО (3); $\text{H}_2\text{O} + \text{KNO}_3$ (7); $\text{H}_2\text{O} + \text{KNO}_3 + \text{HNO}_3$ (8). Пятый цикл.

При исследовании всех факторов применяли следующий подход: в классической трехэлектродной ячейке с раствором мономера (ячейка 1) проводили осаждение полимера на поверхность электрода, контролируя полный пропущенный при этом заряд (Q_{dep}). После этого электрод с покрытием переносили в ацетонитрильный раствор фонового электролита (ячейка 2), где измеряли “редокс-отклик” полученного покрытия в режиме циклической вольтамперометрии (ЦВА) в определенном диапазоне потенциалов (от -1.5 до 0.6 В) со скоростью развертки потенциала 0.1 В/с. Величина получаемого при этом редокс-заряда Q_{redox} (среднее от положительного Q^+ и отрицательного Q^- заряда за цикл) пропорциональна количеству электроосажденного полимера, а форма ЦВА-кривой свидетельствует о его качественных характеристиках. Отношение редокс-заряда полимера (Q_{redox}) к заряду осаждения (Q_{dep}) использовалось как показатель фарадеевской эффективности процесса полимеризации (η) в отношении полимерного продукта в виде модифицирующей электрод пленки [5]. Данный показатель мы стремились минимизировать за счет варьирования состава электрополимеризационной среды в

ячейке 1, предполагая, что путем уменьшения количества полипиррола в виде модифицирующей электрод пленки мы увеличиваем его количество в объеме электрополимеризационной среды в виде порошка при пропускании одинакового количества заряда в процессе электроокисления пиррола. При этом также контролировалось сохранение основных параметров получаемого полимера (сбалансированность заряд-разрядного процесса, ширина области электроактивности) на основании ЦВА в ячейке 2, имеющей неизменный состав. Данный подход позволит подобрать оптимальные параметры для дальнейшего получения порошков полипиррола в объеме раствора электролита электрохимическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Природа растворителя

Для проведения эксперимента с варьированием растворителя в ячейке 1 были выбраны 7 растворителей – АН, ДМФА, ДМСО, ДХМ, ХФ, ТГФ, вода (нейтральный и подкисленный растворы). Электрополимеризацию проводили в растворе выбранного растворителя, содержащего пиррол концентрации 5 ммоль/л и Bu_4NPF_6 концентрации 0.1 моль/л (кроме водных растворов). В качестве электрода сравнения для неводных растворов использовался ион-серебряный электрод Ag^+/Ag , для водных – хлоридсеребряный электрод (ХСЭ, насыщ. КСl). В качестве водных растворов были использованы растворы KNO_3 (концентрации 0.1 моль/л), а также подкисленный раствор состава KNO_3 (концентрации 0.1 моль/л), HNO_3 (концентрации 0.1 моль/л), данные водные растворы содержали пиррол концентрации 5 ммоль/л. Поляризация рабочих электродов при осаждении полимера в ячейке 1 проводилась в гальваностатическом режиме током малой величины (1.6 мкА) до накопления заряда (Q_{dep}) 480 мкКл (т.е. плотность заряда составляла 61 мкКл/см²). В выбранном режиме электрополимеризация в ацетонитрильном растворе протекает при потенциале 0.67 В по шкале Ag^+/Ag (10 ммоль/л, АН) электрода сравнения, т.е. вблизи нижней границы используемого в литературе интервала потенциалов электрополимеризации [34]. Такой режим позволяет избежать переокисления полипиррольной пленки в электролитах на основе других растворителей из-за смещения потенциала электрода сравнения.

На рис. 1 представлены результирующие циклические вольтамперограммы полипиррольных пленок, полученных в различных растворителях, а в табл. 1 – рассчитанные редокс-заряды (Q_{redox}) на основании положительных и отрицательных зарядов за цикл (Q^+ и Q^-), а также эффективность процесса полимеризации η .

Таблица 1. Результаты обработки данных рис. 1: редокс-заряды Q_{redox} и эффективность процесса электрополимеризации η

Растворитель	Q^+ , мкКл	Q^- , мкКл	Q_{redox} , мкКл	η
АН	67.46	78.90	73.18	0.15
ДМФА	3.91	4.66	4.29	0.01
ДМСО	2.96	3.59	3.28	0.01
ДХМ	51.59	52.45	52.02	0.11
ХФ	74.91	75.98	75.45	0.16
ТГФ	19.60	19.84	19.72	0.04
H ₂ O + KNO ₃	0.24	0.49	0.37	0.001
H ₂ O + KNO ₃ + HNO ₃	4.38	5.78	5.08	0.01

На основании представленных в табл. 1 и на рис. 1 данных можно заключить, что в водной среде, ДМСО и ДМФА электроокисление пиррола в выбранных условиях не приводит к получению полимера, обладающего заметной электроактивностью. Использование в качестве полимеризационной среды ДХМ, ХФ, АН и ТГФ позволяет получать полимер с сопряженной молекулярной структурой. Однако электролит, приготовленный на основе ТГФ, имеет сопротивление, более чем на порядок превышающее таковое для ацетонитрильных растворов той же концентрации. Следовательно, при дальнейшем его использовании уже на установке с прокачкой раствора через пористый рабочий электрод, где электродные пространства будут разделены, окажется невозможным получать достаточные значения тока для проведения процесса электролиза. Растворы, приготовленные на основе ХФ и ДХМ также были не рекомендованы для последующего использования в прокачивающей установке, поскольку данные растворители имеют низкие значения температуры кипения и являются высоколетучими, что не позволит развить достаточную скорость прокачки в периодическом режиме, поскольку электролит начнет “закипать” уже при самых низких скоростях. В результате дальнейшие исследования проводили в ацетонитриле.

Тип фонового электролита и гидродинамический режим

Для проведения эксперимента с варьированием фонового электролита были выбраны 5 солей – Bu_4NPF_6 , Et_4NBF_4 , Bu_4NCl , Et_4NClO_4 , Bu_4NF . Они использовались в качестве фонового электролита в составе ячейки 1. Полимеризацию пиррола проводили в том же режиме, что и ранее (5 ммоль/л пиррола, $I = 1.6$ мкА, заряд осаждения $Q_{\text{dep}} = 480$ мкКл), после чего модифицированный электрод испытывался в режиме ЦВА в ячейке 2 (0.1 моль/л Bu_4NPF_6 , АН). На стадии полимеризации также было добавлено воздействие нового

фактора – гидродинамического режима. То есть после проведения электрополимеризации в растворе без перемешивания эксперимент повторяли, интенсивно перемешивая электрополимеризуемую среду. Результаты исследования влияния различных солей в качестве фонового электролита и гидродинамического режима, представлены на рис. 2 и в табл. 2.

Наиболее интенсивный отклик в максимально широком диапазоне потенциалов продемонстрировали пленки, полученные в Bu_4NPF_6 . В перхлоратном и тетрафторборатном электролитах полимерные пленки получились худшего качества, но

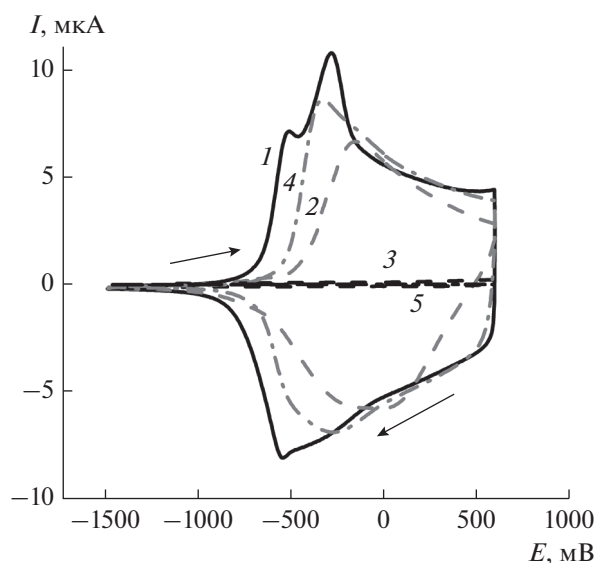


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода, покрытого пленками полипиррола, в ячейке 2 (0.1 моль/л Bu_4NPF_6 в АН). Получение пленок проводилось в ячейке 1 в режиме гальваностатической поляризации с использованием различных АН растворов солей в качестве фонового электролита: Bu_4NPF_6 (1); Et_4NBF_4 (2); Bu_4NCl (3); Et_4NClO_4 (4); Bu_4NF (5). Пятый цикл. Скорость развертки потенциала: 0.1 В/с.

Таблица 2. Результаты обработки данных рис. 2: редокс-заряды Q_{redox} и эффективность процесса электрополимеризации η

Соль	Перемешивание	Q^+ , мкКл	Q^- , мкКл	Q_{redox} , мкКл	η
Bu_4NPF_6	–	74.54	75.35	74.94	0.16
	+	72.68	73.64	73.16	0.15
Et_4NBF_4	–	47.27	47.96	47.61	0.10
	+	27.07	27.89	27.48	0.06
Bu_4NCl	–	1.72	2.32	2.02	0.004
	+	2.03	2.69	2.36	0.005
Et_4NClO_4	–	69.49	64.15	66.82	0.14
	+	64.00	64.57	64.29	0.13
Bu_4NF	–	0.06	0.13	0.09	<0.001
	+	0.04	0.07	0.05	<0.001

зато обнаружилась зависимость количества осаждаемого полимера от гидродинамического режима и общее снижение выхода полимерной пленки по сравнению с Bu_4NPF_6 . Электроокисление пиррола в Bu_4NCl не привело к образованию полимера, вероятно, из-за потери большей части анодного заряда в процессе окисления хлорид-аниона. В присутствии фторид-аниона на электроде образовывался изолирующий слой, поскольку наблюдалось резкое падение тока сразу после наложения анодного потенциала. Вероят-

но, этот слой образован радикально полимеризованным пирролом (с образованием *бета-бета*-связей между звеньями), поскольку фторид-анион является сильным акцептором протонов и способен депротонировать катион-радикал до рекомбинации, в результате которой образуется сопряженный димер с *альфа-альфа*-связью. На основании этих результатов был сделан вывод, что в электрохимическом синтезе порошков будет целесообразно использовать гексафторфосфат- и тетрафторборатные соли как иллюстрирующие два крайних случая: выход по полимерной пленке велик и не зависит от перемешивания (PF_6^-), и выход по току мал и зависит от гидродинамических условий (BF_4^-).

Концентрация фонового электролита

Для проведения эксперимента с варьированием концентрации фонового электролита было выбрано 5 рабочих концентраций Bu_4NPF_6 – 5, 10, 50, 100 и 150 ммоль/л. Электрополимеризацию проводили в ацетонитрильном растворе, содержащем 5 ммоль/л пиррола и рабочую концентрацию Bu_4NPF_6 . Остальные условия осаждения аналогичны описанным ранее. Основная идея исследования влияния концентрации фонового электролита на эффективность процесса электрополимеризации пиррола заключалась во взаимосвязи ионной силы раствора электролита и эффективности кулоновского отталкивания между катион-радикалами пиррола, и, как следствие, скоростью их рекомбинации. Однако, результаты, показанные на рис. 3, свидетельствуют об отсутствии заметного влияния снижения ионной силы полимеризационной среды на качественные и количественные параметры получаемых пленок.

Результаты обработки данных рис. 3 и его дубли в перемешиваемом растворе приведены в табл. 3. Дальнейшее снижение концентрации со-

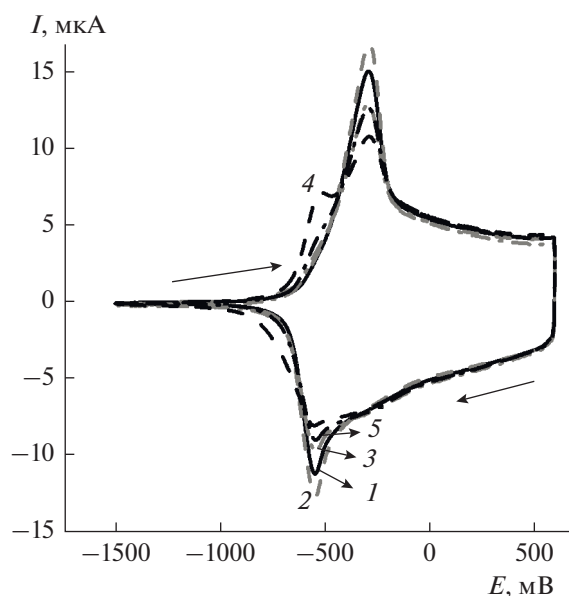


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода, покрытого пленками полипиррола, в ячейке 2 (0.1 моль/л Bu_4NPF_6 в АН). Получение пленок проводилось в ячейке 1 в режиме гальваностатической поляризации с использованием различных концентраций фонового электролита Bu_4NPF_6 (АН): 5 ммоль/л (1); 10 ммоль/л (2); 50 ммоль/л (3); 100 ммоль/л (4); 150 ммоль/л (5). Пятый цикл. Скорость развертки потенциала: 0.1 В/с.

Таблица 3. Результаты обработки данных рис. 3: редокс-заряды Q_{redox} и эффективность процесса электрополимеризации η

Концентрация Bu_4NPF_6 , ммоль/л	Перемешивание	Q^+ , мкКл	Q^- , мкКл	Q_{redox} , мкКл	η
5	–	72.63	73.10	72.87	0.15
	+	72.82	73.35	73.08	0.15
10	–	74.28	74.79	74.54	0.15
	+	73.87	74.20	74.04	0.15
50	–	66.75	76.15	71.45	0.15
	+	72.82	73.13	72.98	0.15
100	–	74.54	75.35	74.95	0.16
	+	72.69	73.64	73.16	0.15
150	–	71.98	72.40	72.19	0.15
	+	74.33	74.86	74.59	0.15

ли, то есть использование концентрации менее 5 ммоль/л, было сочтено нецелесообразным по причине возрастающего сопротивления электролита, из-за чего точность контроля потенциала электрода снизится из-за возросшего вклада его омического падения в растворе.

Добавление редокс-медиатора

В работе [35] предложено и исследовано применение редокс-пары “ Br^-/Br_2 ” для получения полипиррольных пленок большой толщины. Суть идеи заключается во введении в полимеризационную среду добавок бромид-аниона и применении таких режимов поляризации электрода, при которых перенос электрона с молекулы пиррола на электрод осуществляется в два этапа – восстановление молекулы брома при взаимодействии с гетероциклом и окисление получившегося бромид-аниона на поверхности электрода. При этом авторы работы отметили эффект ускорения стадии роста цепи, а именно ускорение рекомбинации катион-радикалов и их последующее депротонирование из-за экранирования кулоновского взаимодействия катион-радикалов полем массивного аниона Br_3^- , образующегося в приэлектродном слое в определенных условиях. Таким образом, использование бром/бромидного редокс-медиатора, с одной стороны, способствует удаленному от электрода образованию катион-радикалов, что является привлекательным с точки зрения задач настоящего исследования, а с другой стороны, ускорение рекомбинации и депротонирования путем воздействия аниона Br_3^- , напротив, способствует повышению доли продуктов окисления мономера в составе полимерной пленки на поверхности электрода. Поскольку для образования Br_3^- -аниона, осуществляющего экра-

нирование, требуется высокая концентрация бромид-аниона, мы испытали данную медиаторную пару в условиях достаточно низкой концентрации ее компонентов. В состав электрополимеризуемой среды в ячейке 1 вводилась добавка 1 ммоль/л Bu_4NBr , испытание полученных при разных потенциалах полипиррольных пленок проводилось в ячейке 2. Результаты представлены на рис. 4 и в табл. 4.

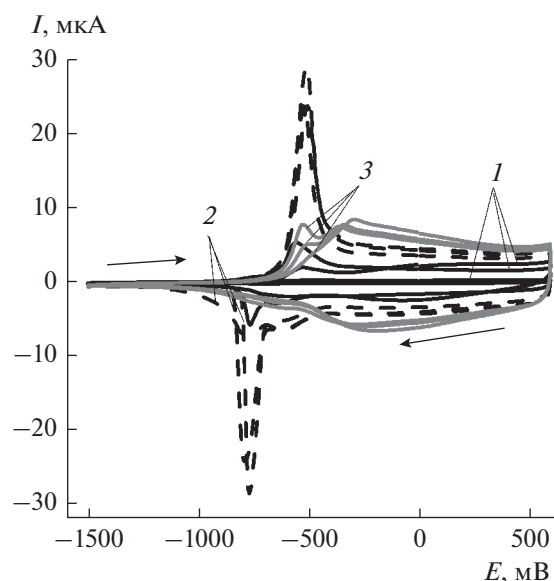


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода, покрытого пленками полипиррола, в ячейке 2 (0.1 моль/л Bu_4NPF_6 в АН). Получение пленок проводилось в ячейке 1 в режиме потенциостатической поляризации ($Q_{\text{dep}} = 480$ мкКл) при различных значениях потенциала: $E < 0.55$ В (1); 0.55 В $< E < 0.70$ В (2); $E > 0.70$ В (3). Пятый цикл. Скорость развертки потенциала: 0.1 В/с. Состав раствора в ячейке 1: 100 ммоль/л пиррола, 50 ммоль/л H_2O , 1 ммоль/л Bu_4NBr , 0.1 моль/л Bu_4NPF_6 .

Таблица 4. Результаты обработки данных рис. 4: редокс-заряды Q_{redox} и эффективность процесса электрополимеризации η в присутствии Bu_4NBr

E , мВ	Q^+ , мкКл	Q^- , мкКл	Q_{redox} , мкКл	η
400	3.23	3.70	3.46	0.01
450	25.18	27.34	26.26	0.05
500	27.92	28.04	27.98	0.06
550	63.95	64.48	64.21	0.13
600	76.30	76.86	76.58	0.16
650	74.30	74.57	74.44	0.15
700	66.20	66.63	66.42	0.14
750	64.82	65.06	64.94	0.13
800	68.58	68.60	68.59	0.14

По форме и интенсивности редокс-откликов полученные в присутствии редокс-медиатора полипиррольные пленки можно разделить на три группы, отнесение к которым связано с величиной потенциала, наложенного на электрод при электрополимеризации. При потенциалах ниже 0.5 В выход по току в отношении полимера крайне низок. В диапазоне 0.55–0.65 В количество об-

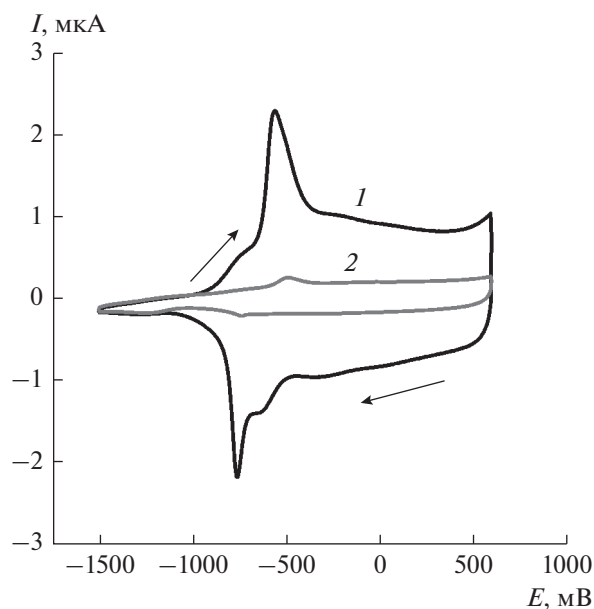


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода, покрытого пленками полипиррола, в ячейке 2 (0.1 моль/л Bu_4NPF_6 в АН). Получение пленок проводилось в ячейке 1 в режиме гальваностатической поляризации в разных гидродинамических условиях: без перемешивания (1); при интенсивном перемешивании (2). Пятый цикл. Скорость развертки потенциала: 0.1 В/с. Состав раствора в ячейке 1: 100 ммоль/л пиррола, 50 ммоль/л H_2O , 1 ммоль/л Bu_4NBr , 0.1 моль/л Bu_4NPF_6 .

Таблица 5. Результаты обработки данных рис. 5: редокс-заряды Q_{redox} и эффективность процесса электрополимеризации η

Перемешивание	Q^+ , мкКл	Q^- , мкКл	Q_{redox} , мкКл	η
–	14.40	14.86	14.63	0.03
+	2.90	3.42	3.16	0.01

разующегося на электроде полимера резко возрастает, а форма его редокс-отклика свидетельствует о крайне высокой электроактивности покрытия. При потенциалах свыше 0.65 В редокс-свойства полимера по интенсивности аналогичны таковым для традиционно получаемых пленок.

Исходя из данных для эффективности процесса электрополимеризации, представленных в табл. 4, максимальные значения наблюдаются у полипиррольных пленок, полученных при потенциалах 0.55–0.65 В (η составляет 0.13 для 0.55 В и 0.16 для 0.60 В). Согласно данным для эффективности процесса электрополимеризации, представленным в табл. 1 для полипиррола, полученного методом электрополимеризации в отсутствие редокс-медиатора в гальваностатическом режиме (при этом потенциал электрополимеризации составлял 0.67 В), η составляет 0.15. Таким образом, введение редокс-медиатора позволяет получать полипиррольные покрытия при более низких потенциалах, чем это возможно в результате использования электрохимического способа получения полипиррола в гальваностатическом режиме в отсутствие медиатора, разница составляет 0.07–0.12 В.

Также для рассматриваемого состава электрополимеризационной среды было оценено влияние гидродинамического режима на количественные характеристики получаемого полипиррола. Для этого была проведена электрополимеризация пиррола в гальваностатическом режиме ($I = 1.6$ мкА, заряд осаждения $Q_{\text{dep}} = 480$ мкКл) с интенсивным перемешиванием электрополимеризационной среды и без него (ячейка 1). Характеризация полученных в разных гидродинамических условиях полипиррольных пленок проводилась в ячейке 2. Результаты представлены на рис. 5 и в табл. 5.

Следует отметить, что при перемешивании электрополимеризационной среды эффективность процесса электрополимеризации получается меньше, чем без него при прочих равных условиях, что позволяет предположить наличие уноса олигомерного продукта с поверхности электрода в раствор. Данный процесс способствует дальнейшему образованию порошка полипиррола в объеме раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом в настоящей работе была исследована электрополимеризация пиррола в различных условиях в контексте их влияния на величину выхода по току полимерного продукта (пленки) на поверхности слеклоуглеродного электрода с достаточно необычной целью — осуществлялся поиск комбинации факторов, приводящей к наименьшему количеству образовавшегося на поверхности полимера на единицу произведенных электродом катион-радикалов — в расчете на последующее применение найденного сочетания в процессе электросинтеза не связанного с электродом продукта полимеризации. Рассмотрено влияние таких факторов, как природа растворителя, тип фонового электролита и его концентрация, введение в полимеризационную среду редокс-медиатора, гидродинамический режим. В ходе проделанной работы установлено, что именно сочетание последних двух из них — введение редокс-медиатора и интенсификация перемешивания — способствует увеличению количества продуктов электроокисления, покидающих приэлектродный слой раствора, тогда как варьирование природы растворителя, типа фонового электролита и его концентрации не оказало значимого эффекта. Следовательно, именно сочетание добавок редокс-медиаторов с принудительной конвекцией электрополимеризационной среды следует использовать для повышения количества не связанных с электродом продуктов электрополимеризации при “безреагентном” синтезе порошка полипиррола.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00916 А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малев, В.В., Кондратьев, В.В., Тимонов, А.М. *Полимермодифицированные электроды*, СПб.: НесторИстория, 2012. 344 с. [Malev, V.V., Kondratiev, V.V., and Timonov A.M., *Polymer-modified electrodes* (in Russian), Saint Petersburg: Nestor-History, 2012. 344 p.]
2. Skotheim, T.A. and Reynolds, J.R., *Handbook of Conducting Polymers*, Boca Raton: CRC Press, 2007. 1693 p.
3. Heinze, J., *Electronically conducting polymers, in Topics in Current Chemistry*, Steckhan, E., Eds, Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg., 1990, p. 1.
4. Vorotyntsev, M.A. and Vasilyeva, S.V., Metalloocene-containing conjugated polymers, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2008, vol. 139, № 1, p. 97.
5. Vorotyntsev, M.A., Zinovyeva, V.A., and Konev, D.V., *Mechanisms of Electropolymerization and Redox Activity: Fundamental Aspects, in: Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications*, Cosnier, S. and Karyakin, A.A., Eds, Weinheim: WileyVCH, 2010, p. 27–50.
6. Podlovchenko, B.I., Andreev, V.N., *Electrocatalysis on polymer-modified electrodes*, *Russ. Chem. Rev.*, 2002, vol. 71, no. 10, p. 837.
7. Machida, S., Miyata, S., and Techagumpuch, A., Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole, *Synth. Met.*, 1989, vol. 31, no. 3, p. 311.
8. Kang, E.T., Neoh, K.G., Ong, Y.K., Tan, K.L., and Tan, B.T.G., X-ray photoelectron spectroscopic studies of polypyrrole synthesized with oxidative iron(III) salts, *Macromolecules*, 1991, vol. 24, no. 10, p. 2822.
9. Saafan, S.A., El-Nimr, M.K., and El-Ghazzawy, E.H., Study of dielectric properties of polypyrrole prepared using two different oxidizing agents, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, vol. 99, no. 6, p. 3370.
10. Morita, M., Komaguchi, K., Tsutsumi, H., and Matsuda, Y., Electrosynthesis of poly (p-phenylene) films and their application to the electrodes of rechargeable batteries, *Electrochim. Acta*, 1992, vol. 37, no. 6, p. 1093.
11. Yonezawa, S., Kanamura, K., and Takehara, Z., Discharge and charge characteristics of polyaniline prepared by electropolymerization of aniline in nonaqueous solvent, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, vol. 140, no. 3, p. 629.
12. Nazarova, I.B., Krinichnyi, V.I., and Goldenberg, L.M., Schottky diodes based on poly (p-phenylene) and poly (1,4-dipyrrolobenzene), *Synth. Met.*, 1993, vol. 53, no. 3, p. 399.
13. McCoy, C.H. and Wrighton, M.S., Potential-dependent conductivity of conducting polymers yields opportunities for molecule-based devices: a microelectrochemical push-pull amplifier based on two different conducting polymer transistors, *Chem. Mater.*, 1993, vol. 5, no. 7, p. 914.
14. Morita, M. and Hashida, I., Enhanced electrochromic stability of polyaniline in polyaniline-matrix polymer composite films in aprotic medium, *Macromol. Chem. Phys.*, 1992, vol. 193, no. 4, p. 921.
15. Morita, M., Multicolor electrochromic behavior of polyaniline composite films combined with polythiophene and poly (3-methylthiophene) films, *Macromol. Chem. Phys.*, 1993, vol. 194, no. 8, p. 2361.
16. Genies, E.M. and Marchesiello, M., Conducting polymers for biosensors, application to new glucose sensors GOD entrapped into polypyrrole, GOD adsorbed on poly (3-methylthiophene), *Synth. Met.*, 1993, vol. 57, no. 1, p. 3677.
17. Nishizawa, M., Miwa, Y., Matsue, T., and Uchida, I., Surface pretreatment for electrochemical fabrication of ultrathin patterned conducting polymers, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, vol. 140, no. 6, p. 1650.
18. Girard, F., Ye, S., Laperriere, G., and Belanger, D., Polypyrrole film electrodes electrochemically doped with tetrathiomolybdate anions: preparation and characterization, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, vol. 334, no. 1–2, p. 35.
19. Miller, J.S., Conducting polymers—materials of commerce, *Adv. Mater.*, 1993, vol. 5, no. 9, p. 671.

20. Медведева, Т.О., Истакова, О.И. *Влияние условий электрополимеризации на получение полипиррола в виде порошка, Тез. докл. междунар. молодежного научного форума "Ломоносов-2018"*, М.: МАКС Пресс, 2018. [Medvedeva, T.O. and Istakova, O.I., The influence of electropolymerization conditions on the preparation of polypyrrole in powder form, *Book of abstract of International scientific conference of students and young scientists "Lomonosov-2018"* (in Russian), Moscow: MAKS Press, 2018] https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_12_13672.htm.
21. Heinze, J., Frontana-Uribe, B.A., and Ludwigs, S., Electrochemistry of conducting polymers: persistent models and new concepts, *Chem. Rev.*, 2010, vol. 110, no. 8, p. 4724.
22. Gvozdrenović, M.M., Jugović, B.Z., Stevanović, J.S., and Grgur, B.N., Electrochemical synthesis of electroconducting polymers, *Hem. Ind.*, 2014, vol. 68, no. 6, p. 673.
23. Müllen, K. and Wegner, G., *Electronic materials: the oligomer approach*, Verlag: WILEY-VCH, 2008. 627 p.
24. Zhou, M. and Heinze, J., Electropolymerization of pyrrole and electrochemical study of polypyrrole. 2. Influence of acidity on the formation of polypyrrole and the multipathway mechanism, *J. Phys. Chem. B.*, 1999, vol. 103, no. 40, p. 8443.
25. Meerholz, K. and Heinze, J., Influence of chain length and defects on the electrical conductivity of conducting polymers, *Synth. met.*, 1993, vol. 57, no. 2–3, p. 5040.
26. Bof Bufon, C.C., Vollmer, J., Heinzel, T., Espindola, P., John, H., and Heinze, J., Relationship between chain length, disorder, and resistivity in polypyrrole films, *J. Phys. Chem. B.*, 2005, vol. 109, no. 41, p. 19191.
27. Otero, T.F. and Boyano, I., Comparative study of conducting polymers by the ESCR model, *J. Phys. Chem. B.*, 2003, vol. 107, no. 28, p. 6730.
28. Otero, T.F. and De Larreta, E., Electrochemical control of the morphology, adherence, appearance and growth of polypyrrole films, *Synth. met.*, 1988, vol. 26, no. 1, p. 79.
29. Diaz, A.F., Castillo, J.I., Logan, J.A., and Lee, W.Y., Electrochemistry of conducting polypyrrole films, *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.*, 1981, vol. 129, no. 1–2, p. 115.
30. Asavapiriyant, S., Chandler, G.K., Gunawardena, G.A., and Pletcher, D., The electrodeposition of polypyrrole films from aqueous solutions, *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.*, 1984, vol. 177, no. 1–2, p. 229.
31. Scharifker, B.R., Garcia-Pastoriza, E., and Marino, W., The growth of polypyrrole films on electrodes, *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.*, 1991, vol. 300, no. 1–2, p. 85.
32. Yamaura, M., Sato, K., Hagiwara, T., Effect of counter-anion exchange on electrical conductivity of polypyrrole films, *Synth. Met.*, 1991, vol. 41, no. 1–2, p. 439.
33. Верницкая, Т.В., Ефимов, О.Н. Полипиррол как представитель класса проводящих полимеров (синтез, свойства, приложения). *Успехи химии*. 1997. Т. 66. № 5. С. 489. [Vernitskaya, T.V. and Efimov, O.N., Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications, *Russ. Chem. Rev.*, 1997, vol. 66, no. 5, p. 443.]
34. Zhou, M. and Heinze, J., Electropolymerization of Pyrrole and Electrochemical Study of Polypyrrole. 3. Nature of "Water Effect" in Acetonitrile, *J. Phys. Chem. B.*, 1999, vol. 103, no. 40, p. 8451.
35. Beck, F. and Oberst, M., Electrocatalytic deposition of polypyrrole in the presence of bromide, *J. Appl. Electrochem.*, 1992, vol. 22, no. 4, p. 332.