

УДК 544.653

## МЕТОДОЛОГИЯ НАХОЖДЕНИЯ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ КОМБИНАЦИИ ДАННЫХ СПЕКТРОЭЛЕКТРОХИМИИ И ПЬЕЗОКВАРЦЕВОГО МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ

© 2021 г. О. И. Истакова<sup>a, \*</sup>, Д. В. Конев<sup>a, \*\*</sup>, О. А. Гончарова<sup>a</sup>, Т. О. Медведева<sup>b</sup>,  
Ш. Х. Девильер<sup>c</sup>, М. А. Воротынцев<sup>a, c, d, \*\*\*</sup>

<sup>a</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

<sup>b</sup>Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

<sup>c</sup>ICMUB, UMR 6302 CNRS-Université de Bourgogne-Franche-Comté, Dijon, France

<sup>d</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

\*e-mail: oistakova@gmail.com

\*\*e-mail: dkfrvzh@gmail.com

\*\*\*e-mail: mivo2010@yandex.com

Поступила в редакцию 17.04.2020 г.

После доработки 18.08.2020 г.

Принята к публикации 31.08.2020 г.

Предложена методология нахождения основных параметров процесса осаждения сопряженного полимера на поверхности электрода методом электроокисления мономера (выход по току этого процесса, пропущенный заряд на одну окисленную мономерную молекулу, число мономерных звеньев внутри осажденной пленки, среднее число валентных связей на одну мономерную единицу внутри пленки) и процесса разрядки полученной пленки (средняя степень заряжения мономерного звена при потенциале полимеризации, степень участия растворителя в ходе изменения редокс-состояния полимера) на основании комбинации экспериментальных данных, полученных *in situ* методами спектроэлектрохимии и электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания (EQCM). Продемонстрирована применимость предложенного подхода к изучению пленок полипорфина магния, получаемого окислением незамещенного порфина магния на инертном электроде в ацетонитрильном растворе при низком потенциале.

**Ключевые слова:** электрополимеризация, редокс-эквивалент, выход по току, сопряженный полимер, полимер-модифицированные электроды, порфин магния

DOI: 10.31857/S0424857021030038

### ВВЕДЕНИЕ

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 (EQCM). Данный метод применялся для исследования процессов образования и заряда-разряда модифицирующих электродных покрытий из таких полимеров, как полипиррол

[1–6], политиофен [7], полианилин [8], полианилин, синтезированный в условиях катодного восстановления кислорода [9], поли-(о-метоксианилин) [10], поли(о-толуидин) [11], полифенилен [12], 3,4-полиэтилендиокситиофен [13–16], поли-3-октилтиофен [17], а также из металло- (металл-оксид-) полимерных нанокомпозитов [18–24]. Метод нашел применение также для исследования процессов адсорбции и десорбции различных газов и ионов на поверхности электродов различной природы [25–27].

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



Рис. 1. Схема образования полимера в процессе электрополимеризации порфина магния.

данных, которые можно получить *in situ* методами EQCM и ранее предложенной нами спектроскопии электрохимии в УФ-видимом диапазоне [28]. А именно, 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 типичной 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 заряжения мономерного звена при потенциале полимеризации (предполагается, что пленка получена осаждением при потенциостатическом режиме) и степень участия растворителя в ионном обмене, сопровождающем изменение редокс-состояния полимера.

Эта информация может быть извлечена из сопоставления количества электричества, затраченного на окисление одной молекулы мономера, с одновременным изменением массы электрода за счет образующегося на нем полимерного покрытия — в предположении о наличии однозначной стехиометрической связи между ними, характерной для большинства процессов окислительной полимеризации. Одновременное измерение пропущенного заряда и массы методом EQCM также позволяет получить информацию о характере обмена полимерной пленки ионами и растворителем в ходе изменения ее редокс-состояния при последующем разрядении.

В качестве иллюстрации эффективности предлагаемой методологии она применена для интерпретации предварительных экспериментальных данных для пленок полипорфина магния типа I (**pMgP-I**), образующихся при электроокислении порфина магния (**MgP**) при низких потенциалах [29]. **pMgP-I** представляет собой гомополимер с оригинальными оптическими и электрическими свойствами [29]. На его основе могут быть полу-

чены и другие поли(металло)порфины [30–35]. Поэтому углубленное изучение механизма синтеза исходной пленки **pMgP-I** приобретает особую значимость, так как именно этот этап во многом определяет характеристики всех получаемых поли(металло)порфинов на его основе.

Ранее с использованием данных *ex situ* ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии растворимой части полимерной пленки **pMgP-I** была высказана гипотеза [29], что процесс электроокисления **MgP** при низком потенциале протекает с образованием полимерной структуры с одинарными мезо–мезо связями между порфиновыми блоками (рис. 1).

В дальнейшем материальный и зарядовый баланс процесса электрополимеризации **MgP** исследовался экспериментально спектроскопическим методом, который был применен для нахождения связи между пропущенным окислительным зарядом и концентрацией мономера в растворе в этот момент времени [28], что позволяет найти количество уже окисленного мономера. Нетривиальность метода связана с наложением полос поглощения мономера и растворимых продуктов его окисления. Было найдено, что соотношение между пропущенным зарядом и количеством окисленного мономера (в тот же момент времени) представляет линейную зависимость, наклон которой позволяет определить число электронов, истраченных (в среднем) на окисление одной молекулы мономера:  $n_e \approx 2.5$ .

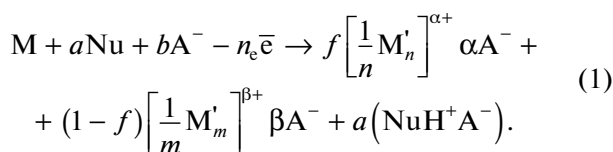
Отметим, что спектроскопический метод может быть использован также для изучения свойств осажденных пленок электроактивного полимера путем измерения спектров пленки при различных потенциалах в УФ-видимом диапазоне.

Ввиду того, что пропускаемый через электрополимеризационную среду ток затрачивается не только на формирование полимерной пленки, но и на ряд побочных процессов (прежде всего, образование растворимых олигомеров, а также полимерных частиц в растворе и на дне ячейки), количественная оценка среднего числа связей между мономерными звеньями в полипорфиновой цепи и остальных параметров как процесса окисления мономера, так и получающейся полимер-

ной пленки нуждается в уточнении на основе предложенной в настоящей работе методологии. Предлагаемые ниже 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 разряде полимера до “нейтрального” состояния (по данным EQCM) и величины зарядов, протекающих через электрод на обоих этапах.

### МЕТОДОЛОГИЯ ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРА И РЕДОКС-ОТКЛИКА ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКИ

Рассмотрим мономер  $M$ , в молекуле которого неявно предполагается наличие нескольких атомов водорода в периферийных положениях. Брутто-реакция электрополимеризации этого мономера в растворе, содержащем анион фонового электролита  $A^-$  и нуклеофильный компонент  $Nu$ , выполняющий роль акцептора протонов, в расчете на одну молекулу мономера может быть записана в следующем виде:

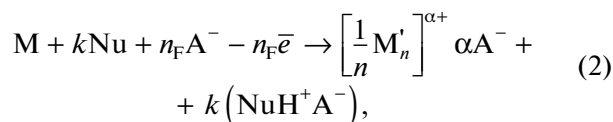


Уравнение реакции (1) учитывает, что перенос в среднем  $n_e$  электронов от одной молекулы мономера во внешнюю цепь (с пропуском через нее суммарного заряда  $Q_{tot}$ ) приводит к образованию полимерного продукта двух типов: пленки на поверхности электрода, имеющей мономерные звенья с составом  $\left[ \frac{1}{n} M'_n \right]^{\alpha+} \alpha A^-$ , и некоторого количества растворимых олигомерных молекул/ионов, либо полимерных глобул с составом  $\left[ \frac{1}{m} M'_m \right]^{\beta+} \beta A^-$ , которые утратили контакт с электродом и являются в этом смысле побочным продуктом. Макромолекулам, образующим пленку и побочный продукт в растворе, соответствуют степени полимеризации  $n$  и  $m$ . Соотношение между количеством мономера, израсходованным на формирование целевого и побочного продуктов, отражается коэффициентом  $f \leq 1$ , определяемым как отношение числа мономерных единиц, включенных в пленку на поверхности электрода ( $N_F$ ), к общему количеству окисленных молекул мономера,  $N_{tot}$ :  $N_F = fN_{tot}$ . Стехиометрические коэффициенты  $a$  и  $b$  в левой части схемы полимеризации

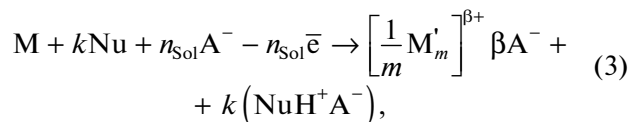
(1) определяют количества участвующих в окислительной полимеризации акцепторов протона и анионов фонового электролита в расчете на одну молекулу мономера. При проведении процесса (1) в потенциостатических условиях формирующиеся макромолекулы и олигомеры приобретают от электрода дополнительный заряд (переходя в частично окисленное состояние), что автоматически приводит к его компенсации зарядом противоионов  $A^-$ . Для мономерных звеньев внутри пленки на поверхности электрода его величина ( $\alpha$ ) отвечает равновесному редокс-заряду при потенциале полимеризации. В то же время для побочных (олигомерных и полимерных) продуктов этот заряд мономерной единицы ( $\beta$ ) в общем случае зависит от величины наложенного потенциала, наличия электрического контакта с электродом, присутствия деполяризатора в растворе и свойств самого полимера, т.е. может отличаться от  $\alpha$ .

Метод *in situ* спектрофотометрического анализа состава электролита [28] позволяет определять в любой момент времени процесса электроосаждения (рис. 1) как число окисленных молекул мономера  $N_{tot}$ , так и пропущенный заряд  $Q_{tot}$ , которые, согласно уравнению (1), связаны соотношением:  $Q_{tot} = n_e F N_{tot}$ , где  $F$  – постоянная Фарадея.

Часть пропущенного заряда  $Q_{tot}$ , израсходованную на образование пленки полимера, обозначим  $Q_F$ . Она связана с количеством связей  $k$ , которые мономерное звено образует с соседними в составе полимерной пленки, уравнением:



где  $n_F = k + \alpha$  – количество электронов, принимающих участие в реакции образования полимера и его последующем заряде в расчете на одно мономерное звено в составе пленки на поверхности электрода. Таким образом, для превращения  $N_F$  молекул мономера в полимерную пленку будет затрачен заряд  $Q_F = n_F F N_F$ . Аналогично, для не включенных в пленку мономерных звеньев (оставшихся в растворе в составе растворимых олигомеров и полимерных глобул), на образование которых израсходован заряд  $Q_{Sol}$ , можно записать:



где  $n_{Sol} = k + \beta$ .

Рассматривая брутто процесс (1) как сумму реакций (2) и (3) со вкладками  $f$  и  $1-f$  соответственно, получим следующую связь между введенной

величиной  $k$  и количеством электронов, расходуемым на единицу мономера при его окислении:

$$n_e = f(k + \alpha) + (1 - f)(k + \beta). \quad (4)$$

При этом из выполнения зарядового и материального баланса следует, что  $a = k$  и  $b = n_e$ .

С учетом принятых допущений и обозначений для практически важной величины – интегрального выхода по току процесса образования полимера на поверхности электрода – получим следующее выражение:

$$f_c = \frac{Q_F}{Q_{tot}} = \frac{N_F(k + \alpha)F}{Q_{tot}} = \frac{f(k + \alpha)}{f(k + \alpha) + (1 - f)(k + \beta)}. \quad (5)$$

При этом масса полимера  $m_F$ , сформировавшего при потенциале полимеризации на поверхности электрода пленку из  $N_F$  мономерных звеньев состава  $\left[\frac{1}{n}M'_n\right]^{\alpha+} \alpha A^-$ , будет определяться соотношением:

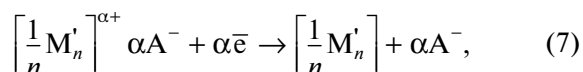
$$m_F = N_F(M_0 - kM_H + \alpha M_A + x_0 M_{AN}), \quad (6)$$

где  $M_0$ ,  $M_H$  и  $M_{AN}$  – молярные массы мономера, атома водорода и молекулы растворителя (ацетонитрила) соответственно. При составлении (6) предполагается, что положительный заряд мономерных звеньев полимера ( $\alpha$ ) компенсируется полностью зарядом входящих внутрь пленки противоионов (анионов  $A^-$ ). Также учтено, что в свежобразованную пленку может включаться растворитель ( $x_0$  молекул растворителя на одно мономерное звено при потенциале полимеризации).

Принятое предположение о чисто анионном характере компенсации изменения редокс-заряда пленки выполняется для подавляющего большинства тонких пленок сопряженных полимеров в контакте с растворами неорганических анионов малого размера. Переход к смешанному (катионно-анионному) и даже чисто катионному механизму происходит для сравнительно толстых пленок [36, 37], а также при замедленности анионного обмена между пленкой и раствором [38], ограниченности максимальной концентрации внутри пленки для анионов большого размера [39] и при образовании ассоциатов анионов с полимерной матрицей [38, 40]. Предлагаемый в данной работе подход неприменим также для композитных пленок, составленных из слоев с различными ( $p$ - или  $n$ ) типами ионного обмена. Становятся неприменимыми и подходы к описанию обмена растворителем между пленкой и раствором.

После того, как процесс образования пленки на поверхности электрода закончен (прекращено пропускание тока через ячейку), сформированная на электроде заряженная пленка может быть

разряжена путем пропускания заряда  $-Q_R$ , характеризующего изменение редокс-заряда полимерной цепи от его величины при потенциале электрополимеризации до нуля при ее нейтральном (незаряженном) состоянии. Связь редокс-заряда  $Q_R$  со степенью заряжения полимерной цепи  $\alpha$  при потенциале полимеризации может быть найдена на основе уравнения процесса разряда пленки:



где предполагается, что сохранение электронной-тральности обеспечивается только потоком анионов из пленки в объем электролита.

Будем считать, что перенос каждого аниона между пленкой и раствором сопровождается параллельным переносом  $x$  молекул растворителя. Тогда уменьшение редокс-заряда пленки (на  $Q_R$ ) и ее массы (на  $m_R$ ) описывается уравнениями:

$$Q_R = N_F \alpha F, \quad (8)$$

$$m_R = \alpha N_F (M_A + x M_{AN}). \quad (9)$$

Заметим, что если перенос растворителя происходит *в ту же сторону, что и противоионов* (т.е., из пленки в раствор для процесса (7), например, *из-за наличия у иона  $A^-$  сольватной оболочки внутри пленки*), то величина  $x$  будет положительной. Напротив, если ионы  $A^-$  и растворитель обмениваются в *противоположных* направлениях (т.е., растворитель *входит в пленку* для процесса (7), например, из-за необходимости заполнить пустоты внутри жесткой полимерной матрицы, образующиеся при выходе оттуда анионов), то  $x < 0$ .

При проведении экспериментов по электроосаждению полимерной пленки и изменению ее редокс-заряда (см. ниже), комбинирующих метод EQCM и спектроскопический анализ убыли мономера в растворе, могут быть измерены следующие введенные выше величины:  $Q_{tot}$ ,  $N_{tot}$ ,  $n_e = Q_{tot}/FN_{tot}$ ,  $m_F$ , а также  $Q_R$  и  $m_R$ . С использованием результатов их измерений можно провести вычисление величин основных параметров указанных процессов: количества связей мономерного звена с соседними ( $k$ ), доли окисленных молекул мономера, включенных в полимерную пленку на поверхности электрода ( $f$ ), выхода по току процесса полимеризации ( $f_c$ ), степени заряжения звеньев полимера внутри пленки на поверхности электрода в ходе электрополимеризационного процесса ( $\alpha$ ), а также направление переноса растворителя во время изменения редокс-заряда пленки и его стехиометрию по отношению к переносу противоионов (знак и величина  $x$ ).

Их расчет может быть проведен следующим образом.

Количество мономерных звеньев  $N_F$ , образовавших пленку на поверхности электрода, может

быть извлечено из микрогравиметрических данных, снятых в ходе получения и последующего разряджения полимерной пленки, с использованием уравнений (6) и (9):

$$N_F = \frac{m_F - m_R}{M_M - kM_H + (x_0 - \alpha x) M_{AN}}. \quad (10)$$

Учитывая связь  $N_F$  с величиной  $Q_{tot}$  (5) и  $Q_R$  (8), а также используя приближение  $M_0 - kM_H \approx M_0$ , получим следующие соотношения:

$$\alpha = \frac{Q_R (M_0 + (x_0 - \alpha x) M_{AN})}{(m_F - m_R)F}, \quad (11)$$

$$f_C = \frac{(m_F - m_R)(k + \alpha)F}{(M_0 + (x_0 - \alpha x) M_{AN})Q_{tot}}, \quad (12)$$

$$k = n_e - \alpha f - (1 - f)\beta, \quad (13)$$

$$f = \frac{f_C (k + \beta)}{k + \alpha + f_C (\beta - \alpha)}. \quad (14)$$

Входящая в (10)–(12) величина  $x$  рассчитывается на основании отношения  $m_R/Q_R$ , экспериментально определяемого из EQCM-анализа разряджения пленки. Из (8) и (9) следует, что:

$$x = \frac{F m_R / Q_R - M_A}{M_{AN}}. \quad (15)$$

Без проведения дополнительных экспериментальных оценок входящих в (11)–(14) величин  $x_0$  и  $\beta$  применение полученных соотношений для практических расчетов невозможно. Однако для мономеров без объемных боковых заместителей, подвергаемых полимеризации в мягких условиях (т.е., в ситуации, благоприятствующей образованию плотной упаковки формирующихся макромолекул в глобулы, а глобул в пленку) с достаточной точностью можно считать количество включенного в пленку (в конце процесса ее осаждения) растворителя пренебрежимо малым ( $x_0 \approx 0$ ). Это допущение позволяет рассчитать степень заряжения  $\alpha$  и выход по току  $f_C$ , пользуясь упрощенными формулами

$$\alpha = \frac{Q_R M_0}{(m_F - m_R)F + Q_R x M_{AN}}, \quad (16)$$

$$f_C = \frac{(m_F - m_R)(k + \alpha)F}{(M_0 - \alpha x M_{AN})Q_{tot}}.$$

Выражения (13) и (14) содержат не поддающиеся прямому измерению в EQCM-эксперименте степень заряжения олигомерных и полимерных молекул, утративших контакт с электродом. Однако поскольку можно ожидать, что  $\beta$  лежит в пределах  $0 \leq \beta \leq \alpha$ , оценки величины  $k$  сверху и

снизу легко получить, полагая  $\beta = 0$  и  $\beta = \alpha$ , соответственно:

$$k_{\max} = n_e \left(1 - \frac{Q_R}{Q_{tot}}\right), \quad f_C = \frac{F(m_F - m_R)}{(M_0 - \alpha x M_{AN})Q_{tot}} \times$$

$$\times (\alpha + k_{\max}), \quad f = \frac{k_{\max} f_C}{\alpha(k_{\max} - f_C) + k_{\max}}; \quad (17)$$

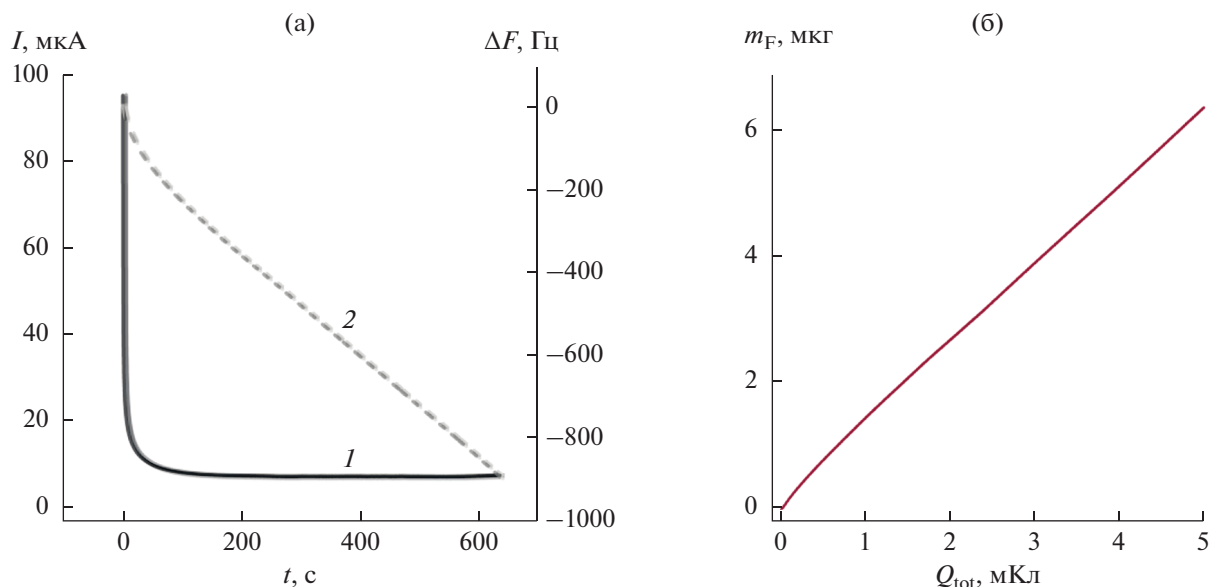
$$k_{\min} = n_e - \alpha, \quad f_C = f = \frac{(m_F - m_R)n_e F}{(M_0 - \alpha x M_{AN})Q_{tot}}.$$

#### ИЛЛЮСТРАЦИЯ ПОДХОДА: ПЛЕНКИ ПОЛИПОРФИНА МАГНИЯ ТИПА I

Для проверки “работоспособности” предложенного подхода указанные выше спектроскопические и EQCM-эксперименты были проведены для процесса окислительной полимеризации порфина магния MgP в потенциостатических условиях при низком потенциале (рис. 1) и для изучения редокс-отклика получающихся в таких условиях пленок полипорфина магния типа I (pMgP-I).

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 [28], что позволило определить среднее число электронов, проходящих по цепи при окислении одной молекулы мономера по формуле  $n_e = Q_{tot}/FN_{tot}$ . Этот же процесс был изучен методом электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания, реализованном непосредственно в процессе роста пленки в растворе мономера при наложении соответствующего потенциала.

Калибровка микровесов с помощью осаждения слоя серебра из ацетонитрильного раствора его нитрата дала величину  $7.10 \pm 0.15$  нг/Гц, которая в дальнейшем использовалась для обработки результатов микровзвешивания пленки полимера. Электроосаждение полипорфина магния проводили из ацетонитрильного раствора мономера MgP концентрации 0.42 мМ. Для приготовления раствора использовали ацетонитрил (АН, Fisher Chemical, HPLC gradient grade), осушенный молекулярными ситами 4 Å. Полимеризационная среда содержала также фоновый электролит — гексафторфосфат тетрабутиламмония (ТВАРФ<sub>6</sub>, Fluka, >99%) концентрации 0.1 М и протон-акцепторную добавку 2,6-диметилпиридин (лутидин, Sigma Aldrich, 99%) концентрации 1.5 мМ. ТВАРФ<sub>6</sub> перед экспериментом выдерживался в сушильном шкафу при 80°C в течение суток. Полипорфин магния получали в результате потенциостатического электро-



**Рис. 2.** (а) Хроноамперограмма процесса электрополимеризации порфина магния из ацетонитрильного раствора, содержащего  $\text{MgP}$  концентрации 0.42 мМ, лутидин концентрации 1.5 мМ,  $\text{TBAPF}_6$  концентрации 0.1 М при потенциале 0.35 В (1) и отвечающее данному процессу изменение резонансной частоты (2). (б) Зависимость массы полимерного продукта на поверхности электрода  $m_F$  от величины пропущенного заряда (результат интегрирования хроноамперограмм рис. 2а).

окисления порфина магния по методике [41] при потенциале 0.35 В.

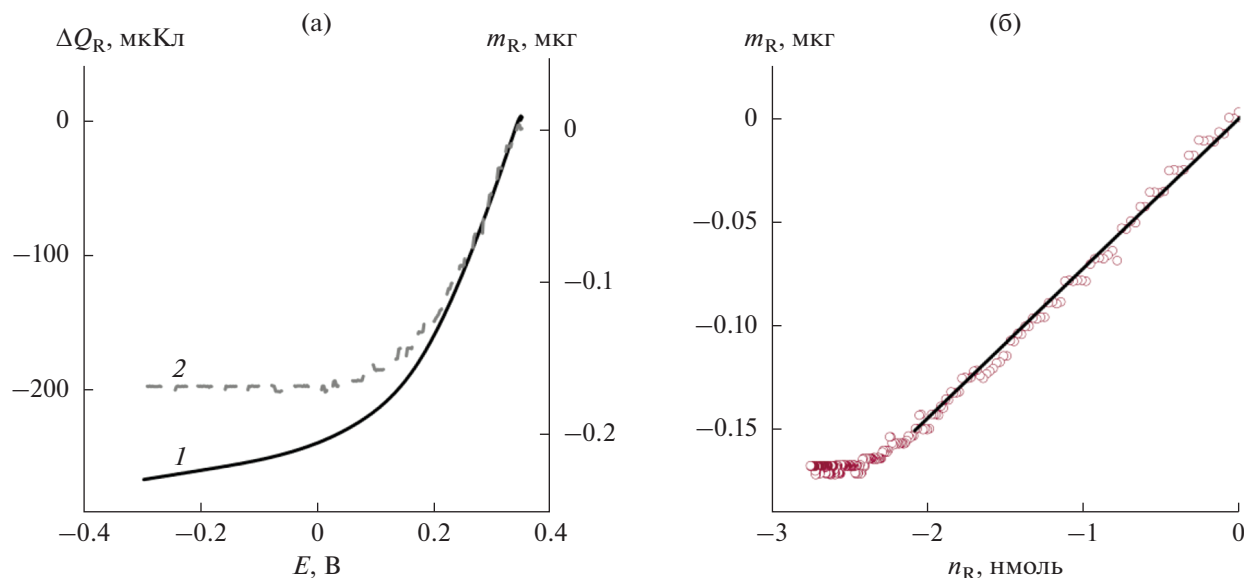
На рис. 2а приведена хроноамперограмма и отвечающее ей изменение заряда в процессе роста пленки  $\text{rMgP-I}$  при поляризации рабочего электрода в потенциостатическом режиме в ацетонитрильном растворе мономера, содержащем фоновый электролит и добавку акцептора протонов. После начального спада тока, обусловленного обеднением приэлектродного слоя мономером в результате протекания процесса (1), хроноамперограмма демонстрирует продолжительный стационарный участок. Из рис. 2б следует, что масса пропорционально увеличивается с ростом количества пропущенного заряда, что говорит о постоянстве выхода по току изучаемого процесса.

После пропускания через электрод заряда  $Q_{\text{tot}} = 5$  мКл при постоянном потенциале 0.35 В масса пленки достигла величины  $m_F = 6.38$  мкг. Затем потенциостатический режим сменялся этапом линейной развертки потенциала в отрицательном направлении со скоростью 0.05 В/с. В качестве нижнего предела развертки было выбрано значение  $-0.3$  В, которому отвечает полипорфин магния в разряженном состоянии [29]. Заряд  $Q_R$  извлекаемый на этом этапе из пленки, а также сопровождающее процесс разрядки изменение массы  $m_R$  представлены на рис. 3а. Отметим, что потеря массы полимерного продукта полностью прекращается при отрицательных потенциалах. Аналогичным образом ведет себя кривая  $Q-E$ .

Медленное изменение заряда при развертке потенциала в интервале от 0 до  $-0.3$  В, по всей видимости, обусловлено процессами заряжения двойного электрического слоя и/или разрядом на границе полимер/электролит накопившихся в приэлектродном слое электролита промежуточных продуктов полимеризации.

Наклон зависимости изменение массы—количество электронов  $n_R = Q_R/F$ , пропущенных на этапе разрядки полимера, составляет  $\sim 72$  г/моль. Подставляя в уравнение (15) значения 145 и 41 г/моль (молярные массы аниона  $\text{PF}_6^-$  и ацетонитрила соответственно), находим, что  $x = -1.8$ . Заметим, что величина  $x$  является **отрицательной**, т.е. выход анионов из пленки при ее разряде сопровождается **входом молекул растворителя** (ацетонитрила) в пленку.

Подобный эффект (меньшая величина наклона EQCM-графика по сравнению с массой обмениваемого иона) наблюдался раньше, например, для полипиррола в растворе пропиленкарбоната [42] или поли(титаноцен-пропил-пиррола) [43]. Он был объяснен [40, 43] тем, что при проведении процесса полимеризации в условиях, когда образуется компактная пленка с жесткой морфологией, вход противоионов в ходе процесса зарядки пленки приводит из-за ограниченности свободного пространства внутри полимерной матрицы к удалению соответствующего объема молекул растворителя.



**Рис. 3.** (а) Зависимость прошедшего через электрод редокс-заряда пленки (1) и изменение ее массы (2) при развертке потенциала от 0.35 В до  $-0.3$  В со скоростью 0.05 В/с на этапе, следующем сразу за потенциостатическим осаждением (рис. 2а) в электролите, содержащем MgP концентрации 0.42 мМ, лутидин концентрации 1.5 мМ, ТВАРФ<sub>6</sub> концентрации 0.1 М, АН. (б) Результаты рис. 3а, перестроенные в координатах изменение массы – количество моль редокс-электронов  $n_R = Q_R/F$ . Точки – изменение массы, отвечающее кривой 2, линия – результат линейной аппроксимации, наклон 72.3 г/моль.

Из зависимостей, представленных на рис. 2 и рис. 3, были получены значения для  $m_F$ ,  $m_R$ ,  $Q_R$ , позволившие рассчитать  $\alpha$ ,  $f_C$ ,  $k_{\min}$  и  $k_{\max}$  по выражениям (16) и (17), результаты обработки измерений представлены в табл. 1. Входящая в соотношение величина  $n_e = 2.5$  была получена из данных спектроэлектрохимических измерений в электролитах того же состава [28].

Проведенные расчеты показывают, что процесс электрополимеризации протекает с достаточно высоким выходом по току (около 90%). Степень заряжения полимерной цепи при потенциале электроосаждения (0.35 В) составляет 0.16, что существенно ниже значений этого параметра для сопряженных полимеров пиррольного ряда [44]. Это обстоятельство обусловлено сочетанием нескольких факторов:

- наличием в молекуле мономера развитой системы сопряженных связей, включающей 4 пиррольных цикла, что резко понижает потенциал окисления мономера по сравнению с пирролом;

- по этой же причине образование полимерных связей между мономерными звеньями практически не меняет величину потенциала окисления;

- особенностями электронного строения порфина магния, благодаря которым потенциал его окисления наиболее низок в ряду металлопорфинов;

- необходимостью проводить процесс полимеризации при максимально низком потенциале (0.35 В), поскольку уже при потенциале 0.4 В начинается происходить процесс **окисления полимера pMgP-I** – с образованием дополнительных ва-

**Таблица 1.** Результаты расчета характеристик процесса электрополимеризации порфина магния в растворе мономера концентрации 0.42 мМ при пропускании заряда 5 мКл

Результаты измерений					Расчетные величины				
$n_e$	$Q_{\text{tot}}$ , мКл	$Q_R$ , мКл	$m_F$ , мкг	$m_R$ , мкг	$\alpha$	$\beta = 0$		$\beta = \alpha$	
						$f_C$	$k_{\max}$	$f_C$	$k_{\min}$
2.5	5.0	0.27	6.4	0.17	0.16	0.87	2.4	0.86	2.3

лентных связей между соседними звеньями в  $\beta$ -положениях (полипорфин магния типа II).

Полученные значения  $k$  свидетельствуют о том, что на 10 мономерных единиц, связанных в макромолекулу одинарными ковалентными связями, приходится от трех до четырех меж- или внутримолекулярных сшивок.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-01303 мол\_а). Часть работ выполнена в рамках Госзадания (№ государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5, тема 0089-2019-0007) с использованием ресурсов Центра компетенций национальной технологической инициативы при ИПХФ РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Weidlich, C., Mangold, K.M., and Jüttner, K., EQCM study of the ion exchange behaviour of polypyrrole with different counterions in different electrolytes, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, nos. 7–8, p. 1547.
- Xie, Q., Kuwabata, S., and Yoneyama, H., EQCM studies on polypyrrole in aqueous solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 420, nos. 1–2, p. 219.
- Syritski, V., Öpik, A., and Forsen, O., Ion transport investigations of polypyrroles doped with different anions by EQCM and CER techniques, *Electrochim. Acta*, 2003, vol. 48, no. 10, p. 1409.
- Bruckenstein, S., Brzezinska, K., and Hillman, A.R., EQCM studies of polypyrrole films. 1. Exposure to aqueous sodium tosylate solutions under thermodynamically permselective conditions, *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, nos. 22–23, p. 3801.
- Mirmohseni, A., Milani, M., and Hassanzadeh, V., Ion exchange properties of polypyrrole studied by electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM), *Polym. Int.*, 1999, vol. 48, no. 9, p. 873.
- Bruckenstein, S., Brzezinska, K., and Hillman, A.R., EQCM studies of polypyrrole films. Part 2. Exposure to aqueous sodium tosylate solutions under thermodynamically non-permselective conditions, *PCCP*, 2000, vol. 2, no. 6, p. 1221.
- Borjas, R. and Buttry, D.A., EQCM studies of film growth, redox cycling, and charge trapping of  $n$ -doped and  $p$ -doped poly (thiophene), *Chem. Mater.*, 1991, vol. 3, no. 5, p. 872.
- Keita, B., Mahmoud, A., and Nadj, L., EQCM monitoring of charge transport processes in polyaniline films doped with 12-silicomolybdic heteropolyanion, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 386, nos. 1–2, p. 245.
- Жужельский, Д.В., Крылова, В.А., Иванов, В.Д., Малев, В.В. Механизм электрохимических реакций пленок полианилина, сформированных в условиях катодного восстановления кислорода. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 154. [Zhuzhel'skii, D.V., Krylova, V.A., Ivanov, V.D., and Malev, V.V., Mechanism of electrochemical reactions of polyaniline films formed under the conditions of cathodic oxygen reduction, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 145.]
- Widera, J., Skompska, M., and Jackowska, K., The influence of anions on formation, electroactivity, stability and morphology of poly (o-methoxyaniline) films—EQCM studies, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46, nos. 26–27, p. 4125.
- Henderson, M.J., Hillman, A.R., and Vieil, E., A combined electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) and probe beam deflection (PBD) study of a poly (o-toluidine) modified electrode in perchloric acid solution, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, vol. 454, nos. 1–2, p. 1.
- Schneider, O., Bund, A., Ispas, A., Borissenko, N., Zein El Abedin, S., and Endres, F., An EQCM study of the electropolymerization of benzene in an ionic liquid and ion exchange characteristics of the resulting polymer film, *J. Phys. Chem. B*, 2005, vol. 109, no. 15, p. 7159.
- Efimov, I., Winkels, S., and Schultze, J.W., EQCM study of electropolymerization and redox cycling of 3, 4-polyethylenedioxythiophene, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, vol. 499, no. 1, p. 169.
- Малев, В.В., Кондратьев, В.В., Тимонов, А.М. *Полимермодифицированные электроды*. Санкт-Петербург: Нестор-История, 2012. С. 201–206. [Malev, V.V., Kondratiev, V.V., and Timonov, A.M., *Polymer modified electrodes* (in Russian), Saint Petersburg: Nestor-History, 2012. p. 201–206.]
- Елисеева, С.Н., Бабкова, Т.А., Кондратьев, В.В. Массоперенос ионов и растворителя при протекании редокс-процессов в пленках поли-3,4-этилендиокситиофена. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 161. [Eliseeva, S.N., Babkova, T.A., and Kondratiev, V.V., Mass transfer of ions and solvent at redox processes in poly-3,4-ethylenedioxythiophene films, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 152.]
- Kondratiev, V.V., Levin, O.V., and Malev, V.V., *Charge transfer and electrochemical reactions at electrodes modified with pristine and metal-containing films of conducting polymers*, in *Advances in Conducting Polymers Research*, Michaelson, L., Ed, N.Y.: Nova Science Publishers Inc., 2014, p. 79.
- Курдакова, В.В., Антонов, Н.Г., Малев, В.В., Кондратьев, В.В. Исследование процессов транспорта ионного заряда и растворителя в пленках поли-3-октилтиофена с помощью электрохимических кварцевых микровесов. *Электрохимия*. 2006. Т. 4. С. 347. [Kurdakova, V.V., Antonov, N.G., Malev, V.V., and Kondrat'ev, V.V., Transport of ionic charge and solvent in poly (3-octylthiophene) films: An electrochemical quartz crystal microbalance study, *Russ. J. Electrochem.*, 2006, vol. 42, p. 299.]



18. Kondratiev, V.V., Pogulyaichenko, N.A., Hui, S., Tolstopjatova, E.G., and Malev, V.V., Electroless deposition of gold into poly-3,4-ethylenedioxythiophene films and their characterization performed in chloride-containing solutions, *J. Solid State Electrochem.*, 2012, vol. 16, no. 3, p. 1291.
19. Kondratiev, V.V., Babkova, T.A., and Tolstopjatova, E.G., PEDOT-supported Pd nanoparticles as a catalyst for hydrazine oxidation, *J. Solid State Electrochem.*, 2013, vol. 17, no. 6, p. 1621.
20. Кондратьев, В.В., Бабкова, Т.А., Елисеева, С.Н. Структура и электрохимические свойства композитных пленок на основе поли-3,4-этилендиокситиофена с включениями металлического палладия. *Электрохимия*. 2012. Т. 48. С. 226. [Kondratiev, V.V., Babkova, T.A., and Eliseeva, S.N., Structure and electrochemical properties of composite films based on poly-3,4-ethylenedioxythiophene with metallic palladium inclusions, *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 205.]
21. Толстопятова, Е.Г., Погуляйченко, Н.А., Кондратьев, В.В. Синтез и электрохимические свойства композитных пленок на основе поли-3,4-этилендиокситиофена с включениями частиц серебра. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 570. [Tolstopyatova, E.G., Pogulyaichenko, N.A., and Kondratiev, V.V., Synthesis and electrochemical properties of composite films based on poly-3,4-ethylenedioxythiophene with inclusions of silver particles, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 510.]
22. Zhuzhelskii, D.V., Tolstopjatova, E.G., Volkov, A.I., Eliseeva, S.N., and Kondratiev, V.V., Microgravimetric study of electrochemical properties of PEDOT/WO<sub>3</sub> composite films in diluted sulfuric acid, *J. Solid State Electrochem.*, 2019, vol. 23, no. 12, p. 3275.
23. Nizhegorodova, A.O., Eliseeva, S.N., Tolstopjatova, E.G., Láng, G.G., Zalka, D., Ujvári, M., and Kondratiev, V.V., EQCM study of redox properties of PEDOT/MnO<sub>2</sub> composite films in aqueous electrolytes, *J. Solid State Electrochem.*, 2018, vol. 22, no. 8, p. 2357.
24. Кондратьев, В.В., Малев, В.В., Елисеева, С.Н. Композитные электродные материалы на основе проводящих полимеров с включениями наноструктур металлов. *Успехи химии*. 2016. Т. 85. С. 14. [Kondratiev, V.V., Malev, V.V., and Eliseeva, S.N., Composite electrode materials based on conducting polymers loaded with metal nanostructures, *Russ. Chem. Rev.*, 2016, vol. 85, p. 14.]
25. Jusys, Z., Massong, H., and Baltruschat, H., A New Approach for Simultaneous DEMS and EQCM: Electro-oxidation of Adsorbed CO on Pt and Pt–Ru, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, no. 3, p. 1093.
26. Lyon, L.A. and Hupp, J.T., Energetics of semiconductor electrode/solution interfaces: EQCM evidence for charge-compensating cation adsorption and intercalation during accumulation layer formation in the titanium dioxide/acetonitrile system, *J. Phys. Chem.*, 1995, vol. 99, no. 43, p. 15718.
27. Levi, M.D., Levy, N., Sigalov, S., Salitra, G., Aurbach, D., and Maier, J., Electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) studies of ions and solvents insertion into highly porous activated carbons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2010, vol. 132, no. 38, p. 13220.
28. Konev, D.V., Istakova, O.I., Sereda, O.A., Shamraeva, M.A., Devillers, C.H., and Vorotyntsev, M.A., In situ UV-visible spectroelectrochemistry in the course of oxidative monomer electrolysis, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 179, p. 315.
29. Vorotyntsev, M.A., Konev, D.V., Devillers, C.H., Bezverkhyy, I., and Heintz, O., Magnesium(II) porphyrine: The first electron-conducting polymer with directly linked unsubstituted porphyrin units obtained by electrooxidation at a very low potential, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, no. 22, p. 6703.
30. Vorotyntsev, M.A., Konev, D.V., Devillers, C.H., Bezverkhyy, I., and Heintz, O., Electroactive polymeric material with condensed structure on the basis of magnesium(II) polyporphyrine, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, no. 10, p. 3436.
31. Konev, D.V., Devillers, C.H., Lizgina, K.V., Zyubina, T.S., Zyubin, A.S., Maiorova-Valkova, L.A., and Vorotyntsev, M.A., Synthesis of new electroactive polymers by ion-exchange replacement of Mg(II) by 2H<sup>+</sup> or Zn(II) cations inside Mg(II) polyporphyrine film, with their subsequent electrochemical transformation to condensed-structure materials, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 122, p. 3.
32. Конеv, Д.В., Лизгина, К.В., Хайруллина, Д.К., Шамраева, М.А., Девильер, Ш., Воротынцев, М.А. Получение полипорфина кобальта и его каталитические свойства в реакции электровосстановления кислорода. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 869. [Konev, D.V., Lizgina, K.V., Khairullina, D.K., Shamraeva, M.A., Devillers, C.H., and Vorotyntsev, M.A., Preparation of cobalt polyporphyrine and its catalytic properties in oxygen electroreduction, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 778.]
33. Rolle, S.D., Konev, D.V., Devillers, C.H., Lizgina, K.V., Lucas, D., Stern, C., Herbst, F., Heintz, O., and Vorotyntsev, M.A., Efficient synthesis of a new electroactive polymer of Co(II) porphyrine by in-situ replacement of Mg(II) inside Mg(II) polyporphyrine film, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 204, p. 276.
34. Istakova, O.I., Konev, D.V., Zyubin, A.S., Devillers, C.H., and Vorotyntsev, M.A., Electrochemical route to Co(II) polyporphyrine, *J. Solid State Electrochem.*, 2016, vol. 20, no. 11, p. 3189.
35. Konev, D.V., Istakova, O.I., Dembinska, B., Skunik-Nuckowska, M., Devillers, C.H., Heintz, O., Kulesza, P.J., and Vorotyntsev, M.A., Electrocatalytic properties of manganese and cobalt polyporphyrine films toward oxygen reduction reaction, *J. Electroanal. Chem.*, 2018, vol. 816, p. 83.
36. Hillman, A.R., Daisley, S.J., and Bruckenstein, S., Ion and solvent transfers and trapping phenomena during n-doping of PEDOT films, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, no. 11, p. 3763.
37. Hillman, A.R., Ryder, K.S., Zaleski, C.J., Fullarton, C., and Smith, E.L., Ion transfer mechanisms accompanying p-doping of poly (3,4-ethylenedioxythiophene) films in deep eutectic solvents, *Z. Phys. Chem.*, 2012, vol. 226, nos. 9–10, p. 1049.

38. Vorotyntsev, M.A., Vieil, E., and Heinze, J., Ionic exchange of the polypyrrole film with the PC lithium perchlorate solution during the charging process, *Electrochim. Acta*, 1996, vol. 41, nos. 11–12, p. 1913.
39. Levi, M.D., Lopez, C., Vieil, E., and Vorotyntsev, M.A., Influence of ionic size on the mechanism of electrochemical doping of polypyrrole films studied by cyclic voltammetry, *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, no. 5, p. 757.
40. Vorotyntsev, M.A., Vieil, E., and Heinze, J., Charging process in polypyrrole films: effect of ion association, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, vol. 450, no. 1, p. 121.
41. Konev, D.V., Devillers, C.H., Lizgina, K.V., Baulin, V.E., and Vorotyntsev, M.A., Electropolymerization of non-substituted Mg(II) porphine: Effects of proton acceptor addition, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, vol. 737, p. 235.
42. Heinze, J.R. and Bilger, R., Ion movements during redox switching of polypyrrole—experiment and simulation, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1993, vol. 97, p. 502.
43. Skompska, M., Vorotyntsev, M.A., Goux, J., Moise, C., Heinz, O., Cohen, Y.S., Levi, M.D., Gofar, Y., Salitra, G., and Aurbach, D., Mechanism of redox transformation of titanocene dichloride centers immobilized inside a polypyrrole matrix—EQCM and XPS evidences, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, p. 1635.
44. 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., Eds, Weinheim: Wiley-VCH, 2010, p. 27.