

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТА РАСШИРЕНИЯ ОБЛАСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ ЭЛЕКТРОАКТИВНОСТИ ПОЛИПИРРОЛА СПЕКТРОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Истакова О.И.^{а,б}, Медведева Т.О.^в, Гончарова О.А.^в, Конев Д.В.^{а,б}, Воротынцев М.А.^{а,б,в,г}

^а Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

^б Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

^в Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

^г Институт молекулярной химии университета Бургундии, Франция

e-mail: oistakova@gmail.com

Полипиррол находит широкое применение в различных электронных, электрохимических и мембранных технологиях как электроактивный полимер с высокой электрической проводимостью и хорошей химической стабильностью, в составе амперометрических сенсоров, конденсаторов и источников тока, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками [1]. Подавляющее большинство работ, касающихся электроосажденного полипиррола, сходятся на том, что полученные сопряженные полимеры имеют область потенциалов электрохимической активности около 1 В, при выходе из которой в отрицательную сторону материал становится изолятором, а в положительную – наблюдаются процессы «переокисления», приводящие к необратимой деградации. Такое относительно небольшое окно потенциалов электроактивности является недостатком данного материала, ограничивающим его применимость, например, в качестве псевдоемкости суперконденсаторов или матрицы для электроосаждения большинства металлов при синтезе композитных металл-полимерных катализаторов/сенсоров. Однако, в работе [2] упоминается, что при использовании низких потенциалов осаждения получают пленки полипиррола, проявляющие электроактивность в более широком диапазоне потенциалов. Это изменение является необратимым и может возникать как сразу после синтеза (электрополимеризации), так и в процессе многократного циклирования пленки в расширенном диапазоне потенциалов.

Целью данной работы являлось исследование эффекта расширения области потенциалов электроактивности полипиррола спектроэлектрохимическим методом, позволяющим отследить изменения в спектре поглощения полимерного материала при его модификации. Было проведено исследование полипиррола с расширенной областью потенциалов электроактивности, полученного в нетрадиционных условиях (концентрация пиррола при электроосаждении на уровне долей ммоль, низкие потенциалы окисления), и изучена ее зависимость от редокс-состояний пленки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлась полимерная пленка, получаемая потенциостатической электрополимеризацией пиррола (1мМ р-р) в ацетонитрильном растворе фонового электролита (0.1М ТВАРФ6) при потенциале 0.7 В, получение пленки производилось в трехэлектродной электрохимической ячейке. Все потенциалы здесь и далее в работе приведены относительно Ag+/Ag электрода сравнения с концентрацией ионов серебра 10 мМ на фоне 0.1 М ТВАРФ6 в MeCN, потенциал которого на 100 мВ отрицательнее формального потенциала редокс-пары ферроцена Fc/Fc+ в том же растворителе. Вспомогательный электрод представлял собой платиновую проволоку и отделялся от рабочего объема перегородкой из спеченного стекла. В качестве рабочих электродов использовались стеклянные пластины, покрытые слоем ИТО площадью 0.6 см². Заряд осаждения пленок, пропорциональный их толщине, составлял 38 мКл/см². Все электрохимические измерения проводили на потенциостате Elins Пи-50 Pro. Поглощение пленок изучали в спектроэлектрохимической ячейке на спектрофотометре Lightwave II Biochrome в ультрафиолетовой–видимой области спектра, ограничивая рассмотрение длинами волн от 300 до 950 нм из-за интенсивного поглощения ИТО в коротковолновой области. Электрохимическая процедура, позволяющая оценить поглощение полученной пленки в зависимости от накладываемого потенциала, состояла в наложении на рабочий ИТО-электрод серии потенциалов от -1500мВ до 500мВ с шагом в 100мВ, при каждом потенциале регистрировался спектр поглощения пленки. Данная процедура была проведена для свежеполученной пленки полипиррола (рис. 4), а также для полипиррола, трансформированного путем мультисканирования в ацетонитрильном растворе фонового электролита (рис.5), имеющего эффект расширения области электроактивности (аналогично рис. 2).

Также была проведена оценка изменения поглощения при длине волны 700 нм для свежеполученной пленки в ходе мультисканирования (рис. 1) в спектроэлектрохимической ячейке. На рис. 1 приведены фрагменты зависимости поглощения от времени в начале мультисканирования (черная кривая) и в конце мультисканирования (красная кривая). Стоит отметить уменьшение контрастности в процессе мультисканирования. Изменение спектров поглощения пленки полипиррола, подвергавшейся процедуре мультисканирования, при окислении–восстановлении пленки происходит по иным закономерностям в отличие от пленки полипиррола, не подвергавшейся данной процедуре.

Изменение спектров поглощения полипиррола в процессе мультисканирования

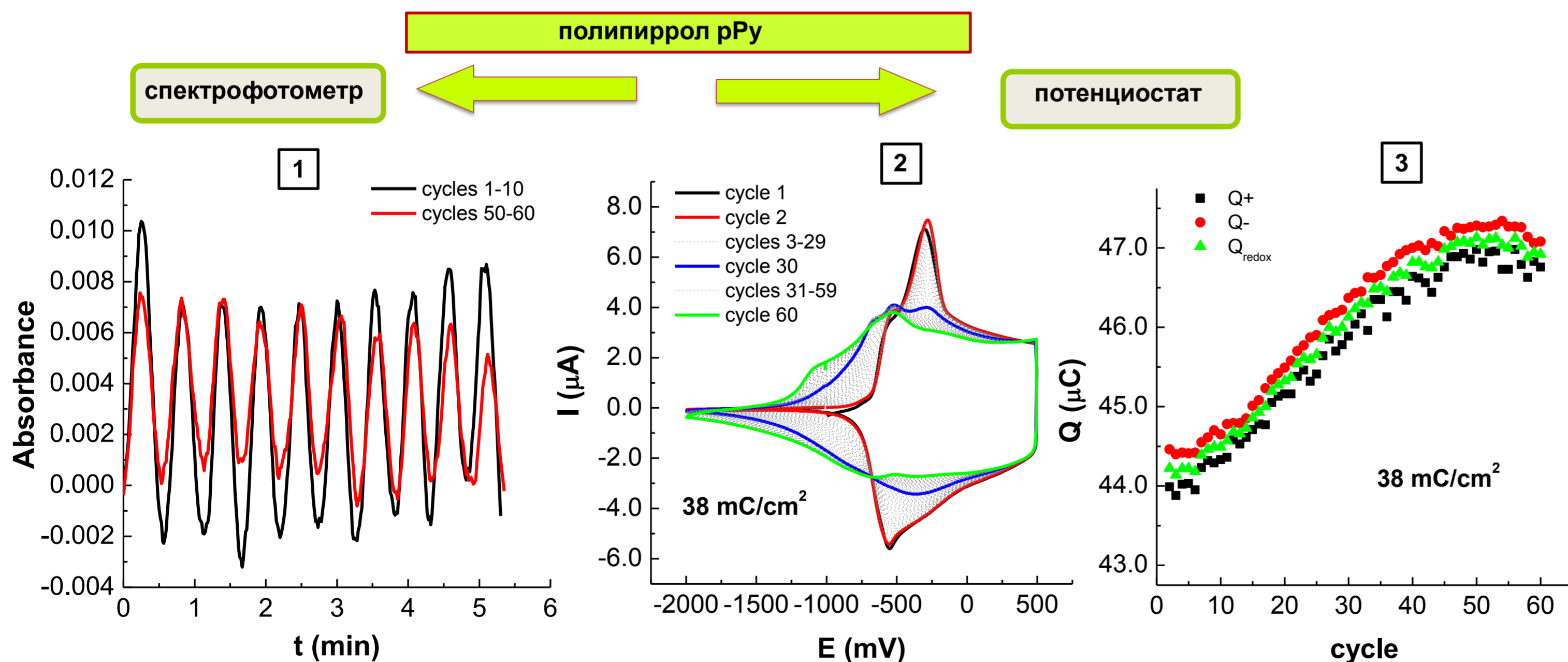


Рис. 1. Изменение поглощения полипиррола, нанесенного на ИТО-электрод, в процессе мультисканирования пленки в соответствии с рис.2;

Рис. 2. Циклические вольтамперограммы платинового электрода (S=0,00785 см²), модифицированного полипирролом в ацетонитрильном растворе фонового электролита. Плотность заряда осаждения полипиррола 38 мКл/см². Скорость развертки потенциала 100 мВ/с, 60 циклов

Рис. 3. Изменение заряда в процессе ЦВА платинового электрода;

Рис. 4. Изменение спектров поглощения необработанного полипиррола, нанесенного на ИТО-электрод, в процессе ступенчатого наложения потенциалов от -1500 до 500 мВ;

Рис. 5. Изменение спектров поглощения обработанного путем мультисканирования полипиррола, нанесенного на ИТО-электрод, в процессе ступенчатого наложения потенциалов от -1500 до 500 мВ

ЛИТЕРАТУРА

[1] Lakard B., Carquigny S., Segut O., Patois T., Lakard S. // Metals. 2015. V. 5. P. 1371-1386.

[2] Vorotyntsev M.A., Zinovyeva V.A., Konev D.V. Mechanisms of electropolymerization and redox activity: fundamental aspects // Cosnier S., Karyakin A. (ed.). Electropolymerization: concepts, materials and applications. John Wiley & Sons, 2011. P. 27-50.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-33-01303 мол_а)

