

ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ

Интерес к получению электропроводящих полимерных пленок на основе порфиринов вызван потенциальной возможностью их использования в качестве потенциометрических, амперометрических датчиков, химических сенсоров, фоторезисторов и т. д.

В представленной работе с использованием кварцевого микробаланса изучен процесс электрополимеризации 5,10,15,20-тетракис(пара-аминофенил)порфина ($H_2T(p-NH_2Ph)P$) из растворов дихлорметана, этанола и диметилсульфоксида (ДМСО).

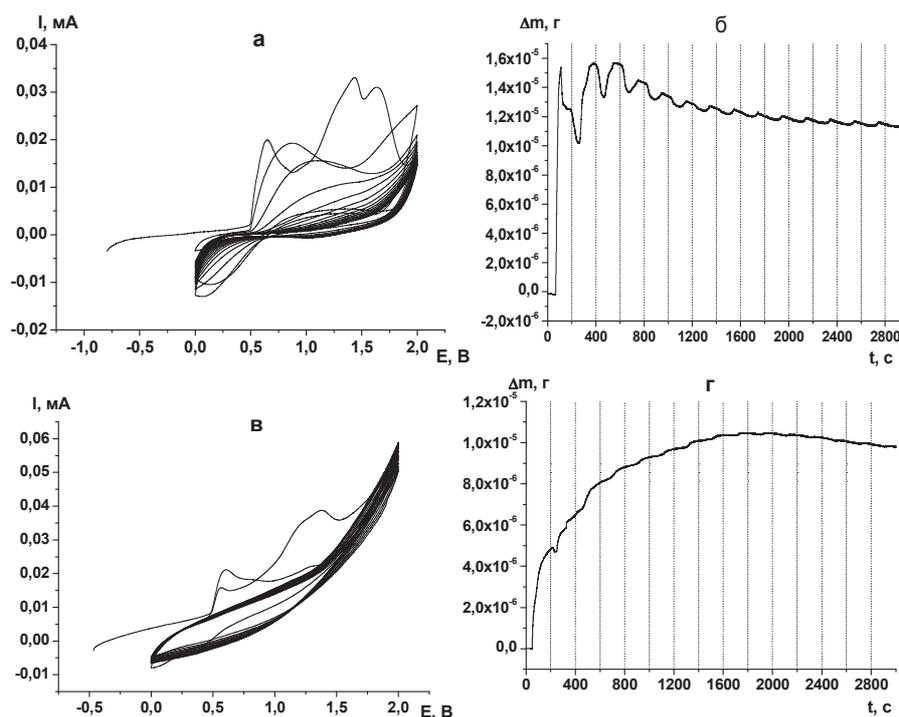


Рисунок 1 – а - ЦВА электроосаждения $H_2T(p-NH_2Ph)P$ из раствора дихлорметана, б – прирост массы осажденной на электроде пленки за 15 циклов в ДХМ, в - ЦВА электроосаждения $H_2T(p-NH_2Ph)P$ из раствора этанола, г – прирост массы осажденной на электроде пленки за 15 циклов в этаноле.

Электрохимические исследования и электрополимеризацию проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке

с использованием потенциостата SP-150, фирмы (Bio-Logic Science Instruments, France) и кварцевого микробаланса QCM922A (SEIKO EG & G, Japan). В качестве рабочих электродов использовали кварцевые электроды-резонаторы, покрытые ИТО.

При циклировании потенциала в области положительных значений на электроде образуется полипорфириновая пленка из раствора дихлорметана и этанола. На первых циклах наблюдаются ярко выраженные пики, соответствующие интенсивным окислительным процессам. При дальнейшем циклировании пики пропадают. При осаждении пленки из раствора в дихлорметане наибольший прирост массы наблюдается для первого цикла, для последующих циклов наблюдается незначительное уменьшение массы пленки. На втором цикле полипорфириновая пленка, по-видимому, достигает точки, где затрудняется диффузия мономера, после чего рост пленки начинает выравниваться. При осаждении пленки из раствора в этаноле также наибольший прирост массы происходит за первый цикл, но при дальнейшем циклировании прирост массы продолжает постепенно расти и выравнивается после 5 циклов.

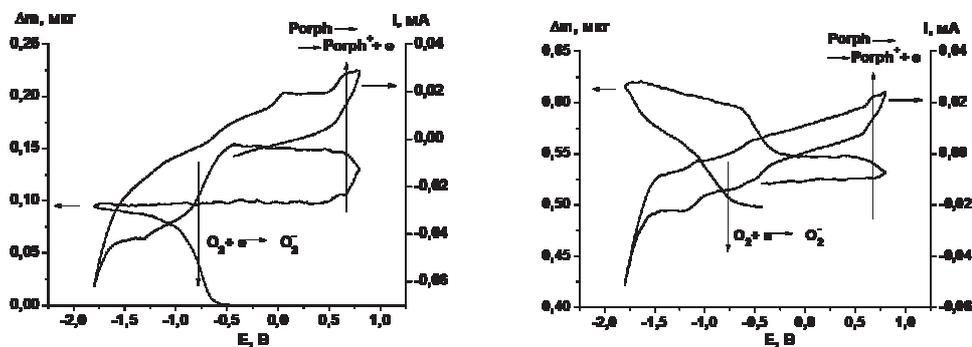
Полипорфириновые пленки из растворов ДМСО получены электрополимеризацией при активации процесса электрохимически синтезируемым супероксид анион-радикалом ($O_2^{\cdot-}$). Параметры процесса электровосстановления кислорода и $H_2T(p-NH_2Ph)P$ на Pt электроде в ДМСО представлены в таблице 1.

Таблица 1

| Процесс | E_{redox}, V | $n\alpha$ | n | α | $D_{ox}, cm^2/c$ | $k_h, cm/s$ |
|---|------------------|-----------------|-----|----------|--------------------------------|------------------------------|
| $H_2T(p-NH_2Ph)P + e^- \leftrightarrow H_2T(p-NH_2Ph)P^-$ | -1.18 ± 0.01 | 0.5 ± 0.03 | 1 | 0.5 | $(1.3 \pm 0.2) \times 10^{-6}$ | $(7.5 \pm 2) \times 10^{-4}$ |
| $O_2 + e^- \leftrightarrow O_2^{\cdot-}$ | -0.72 ± 0.01 | 0.22 ± 0.02 | 1 | 0.22 | $(1.5 \pm 0.1) \times 10^{-5}$ | - |

Лимитирующей стадией электрохимического процесса как для порфирина, так и для кислорода является диффузия из объема раствора к поверхности электрода. Существенный рост пленки в области потенциалов электровосстановления кислорода (от -0,7 до -1,2 В рис. 2) указывает на инициирование процесса электрополимеризации более подвижным $O_2^{\cdot-}$. По мере формирования пленки наблюдается изменение характера роста пленки. Для первого цикла рост пленки происходит как в результате инициирования процесса $O_2^{\cdot-}$, так и в результате электровосстановления порфирина (рис. 2 а). Начиная с третьего

цикла, рост пленки за счет электровосстановления порфирина прекращается и в дальнейшем сменяется процессами десорбции (рис. 2 б).



а

б

Рисунок 2 –Процесс формирования пленки $H_2T(p-NH_2Ph)P$ в ДМСО по данным метода кварцевого микробаланса:

а – первый; б – десятый циклы

Морфологию поверхности пленок изучали методом сканирующей электронной микроскопии (VEGA 3 SBH). На рис. 3 представлены микрофотографии для полипорфириновых пленок, полученных из дихлорметана при разной длительности сканирования. В течение одного цикла образуется пленка, состоящая из игольчатых образований в виде «снежинок». Пленка, полученная в течение 3-х циклов состоит из сферических образований, равномерно распределенных на поверхности электрода. На поверхности пленки, осажденной в течение 15 циклов заметны трещины и отслаивание верхних слоев пленки от электрода. На уменьшение массы пленки также показывают результаты исследований методом микробаланса (рис. 1 б).

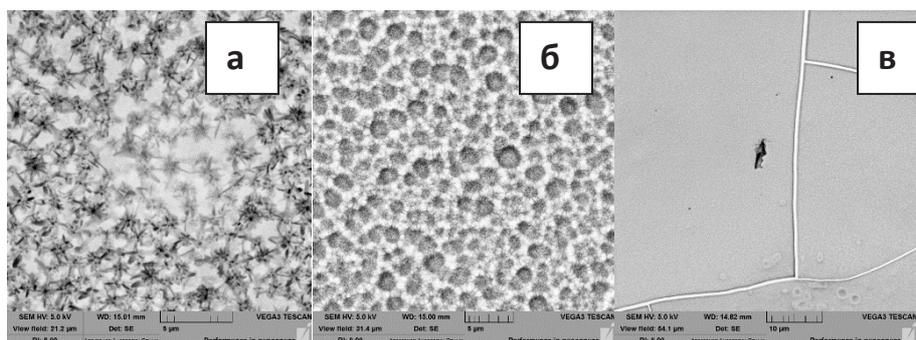


Рисунок 3 –Морфология поверхности полипорфириновых пленок, осажденных из дихлорметана: а – пленка, полученная в течение 1 цикла, б - пленка, полученная в течение 3 циклов, в - пленка, полученная в течение 15 циклов.

Морфология поверхности пленок, полученные из этанола, значительно отличается от пленок, полученных из дихлорметана (рис. 4).

Пленка, осажденная в течение одного цикла имеет однородную поверхность с овальными образованиями размером 50-100 мкм. При дальнейшем циклировании поверхность остается достаточно однородной, но становится рыхлой. Изменение массы, полученное методом кварцевого микробаланса, также свидетельствует о равномерном росте пленке до 8 цикла, далее рост замедляется и наблюдается незначительная убыль массы.

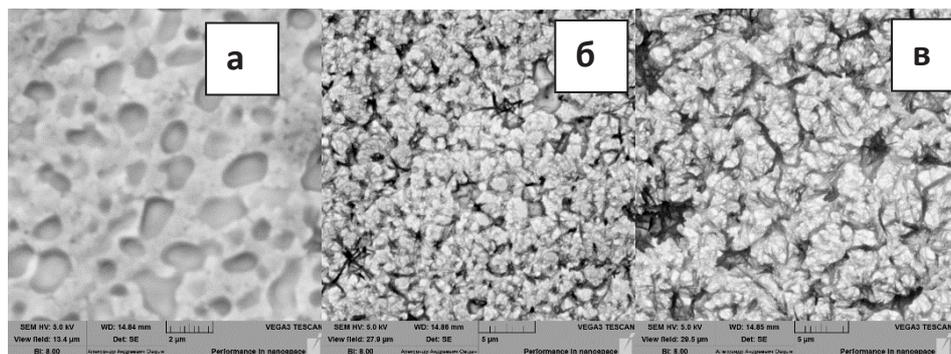


Рисунок 4 –Морфология поверхности полипорфириновых пленок, осажденных из этанола: а – пленка, полученная в течение 1 цикла, б - пленка, полученная в течение 5 циклов, в - пленка, полученная в течение 15 циклов

На рис. 5 изображены микрофотографии полипорфириновых пленок, полученных из ДМСО. Видно, что поверхность пленок сформирована из близких по размеру округлых глобул. Изображение поверхности полипорфириновой пленки, полученной в режиме фазового контраста, совпадает с топографическим изображением, что свидетельствует об однородности химического состава пленки.

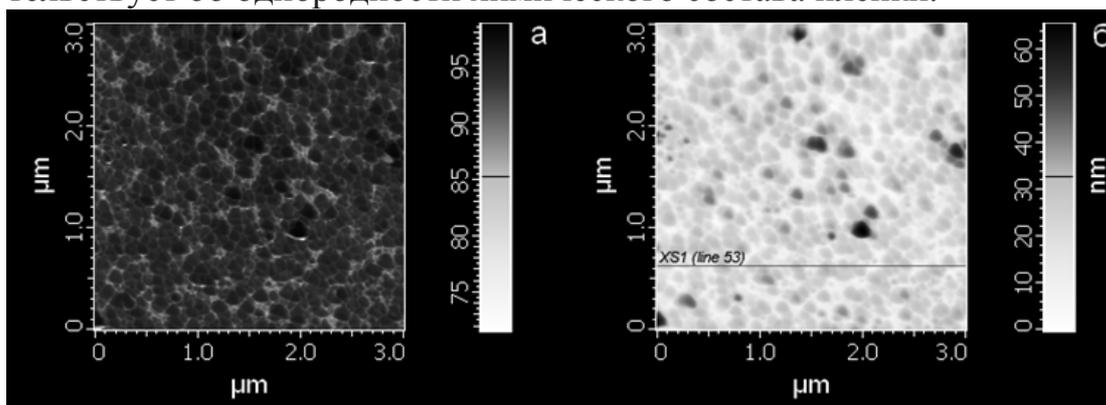


Рисунок 5 –АСМ-изображения порфирин-полимерной пленки, осажденной из ДМСО: режим фазового контраста (а); режим топографии (б).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №17-03-00678).