

13.3

## Электрохимический контроль электронной проводимости тонких пленок металлоорганических полимеров

© М.П. Карушев, А.М. Тимонов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: mkarushev@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 16 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 11 мая 2021 г.

Принято к публикации 11 мая 2021 г.

Методом электрохимической *in situ* проводимости исследована зависимость проводимости тонких пленок полимерных комплексов никеля с  $N_4$ -лигандами макроциклического и хелатного строения от уровня легирования. Установлено, что электрохимическое окно проводимости полимеров зависит от структуры мономеров и достигает 1.2 V для макроциклического комплекса. Электрохимическое легирование позволяет изменять сопротивление исследованных материалов на четыре порядка величины.

**Ключевые слова:** электропроводящие полимеры,  $N_4$ -лиганды, полимерные комплексы никеля, метод электрохимической *in situ* проводимости.

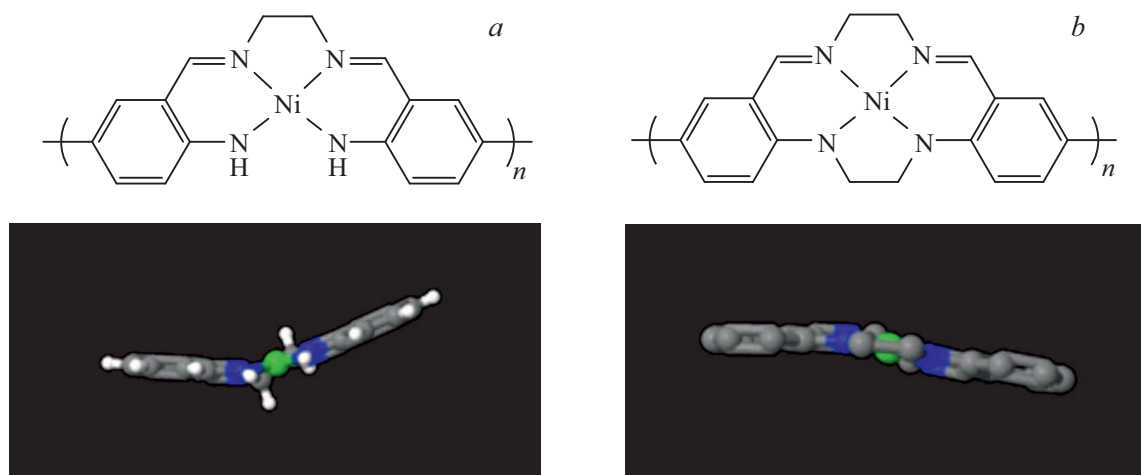
DOI: 10.21883/PJTF.2021.16.51329.18830

Электропроводность органических или металлоорганических сопряженных полимерных ионно-электронных проводников может регулироваться как химической природой (структурой) полимера, так и электрохимическим окислительно-восстановительным потенциалом [1]. Это уникальное свойство делает возможным их применение в электрохимических устройствах, в том числе в биосенсорах [2], накопителях энергии [3], транзисторах [4]. В настоящей работе был получен новый электропроводящий полимер поли-[7,8,15,16,17,18-гексагидробензол [e, m][1,4,8,11]тетраазоциклотетрадецинато(2-)никель(II) (поли-[NiCyen]), впервые исследована зависимость электронной проводимости сопряженных никелевых металлополимеров с основаниями Шиффа, содержащими четыре донорных атома азота ( $N_4$ ), от электрохимически индуцированного уровня легирования для оценки перспективности их как материалов электрохимических транзисторов.

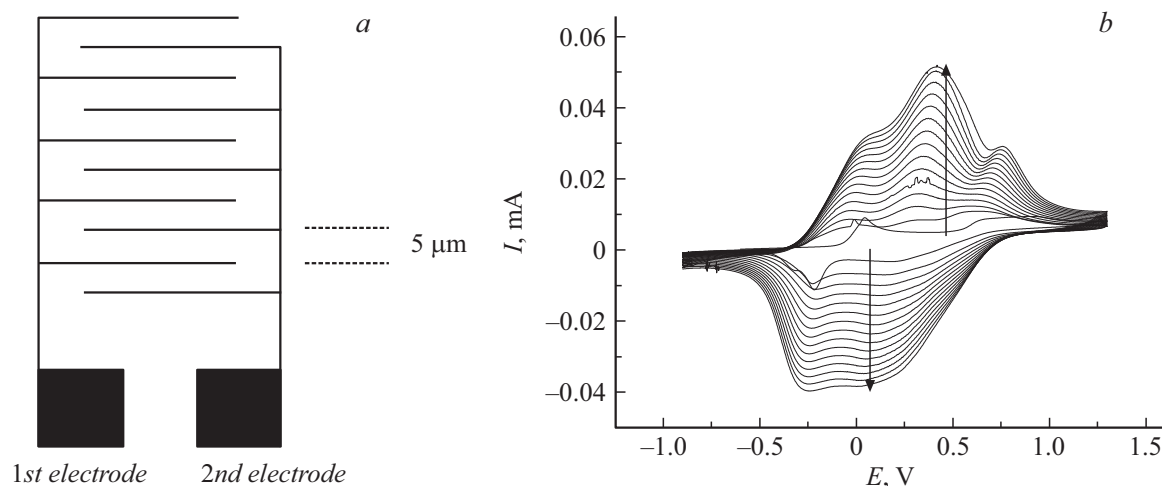
Проводящие полимеры синтезированы из исходных комплексов никеля (II), графические формулы, обозначения и структуры которых показаны на рис. 1. Методики синтеза исходных соединений и результаты рентгеноструктурного анализа приведены в [5,6]. Получение полимерных пленок poly-[NiAmben] и poly-[NiCyen] осуществлялось методом электроокислительной полимеризации из растворов комплексов на поверхности платинового гребенчатого электрода (Interdigitated array electrode, MicroX Technologies), схема которого приведена на рис. 2, а. Электрод представляет собой две „гребенки“, вложенные одна в другую, так что зазоры между „зубьями“ составляют 5  $\mu\text{m}$ . Обе „гребенки“ подключаются к выходам бипотенциостата VSP (BioLogic Science Instruments). Электрод помещается в электрохимическую ячейку, заполненную раствором ( $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) исходного комплекса в 1,2-дихлорэтане

(ДХЭ)(Aldrich), содержащим также  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  фоновый электролит  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{BF}_4$  (Aldrich). Вспомогательный электрод — стеклоглеродная пластина, электрод сравнения — неводный Ag/Ag<sup>+</sup> (MW-1085, BASi), имеющий потенциал  $-0.3 \text{ V}$  относительно электрода сравнения Ag/AgCl/насыщенный раствор NaCl; все потенциалы приведены по отношению к неводному электроду сравнения Ag/Ag<sup>+</sup>. Ячейка помещалась в заполненный аргоном перчаточный бокс с концентрацией паров воды и кислорода  $< 1 \text{ ppm}$ .

Нанесение полимерных пленок осуществлялось посредством электроокислительной полимеризации в режиме циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов от  $-0.9$  до  $1.3 \text{ V}$  при скорости сканирования потенциала  $10 \text{ mV/s}$ . Механизм полимеризации poly-[NiAmben] подробно рассмотрен в работе [7]. Между „гребенками“ электрода поддерживалась разность потенциалов  $5 \text{ mV}$ . Такой режим позволяет одновременно наблюдать за увеличением количества полимера на „гребенках“ (увеличение вольтамперометрического отклика от цикла к циклу, рис. 2, b), а также за возникновением (при заполнении полимером зазора между отдельными „зубьями“) и увеличением проводимости при росте толщины полимера [8]. Синтез останавливали, когда увеличение количества полимера на электроде переставало отражаться на проводимости (токе утечки) между электродами. После синтеза электроды промывались ДХЭ, высушивались и переносились в раствор фонового электролита, где регистрировались вольтамперограммы электродов и значения токов утечки между „гребенками“ при изменении разности потенциалов между гребенками от 0 до  $20 \text{ mV}$ . При этом наблюдалась линейная зависимость тока утечки от приложенной разности потенциалов.



**Рис. 1.** Графические формулы полимеров и проекции структур в плоскости одного из фенильных колец исходных комплексов никеля (II), использованных для получения полимеров poly-[NiAmben] (a) и poly-[NiCyen] (b).

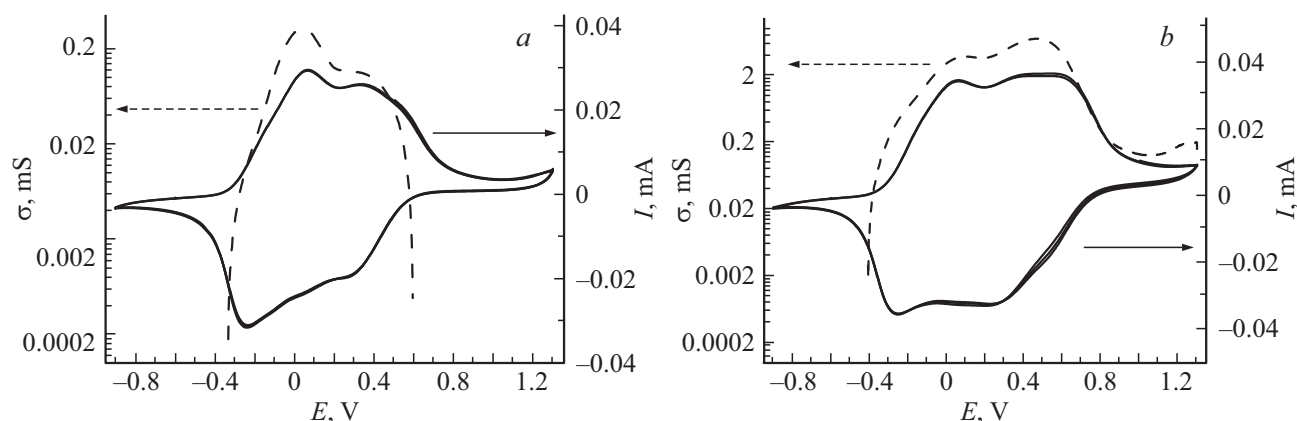


**Рис. 2.** Схема гребенчатого электрода (a) и циклические вольтамперограммы полимеризации комплекса [NiCyen] (b). Стрелками обозначены направления роста токов анодных и катодных волн. Остальные пояснения приведены в тексте.

Теория переноса заряда в проводящих полимерах, в которых происходят окислительно-восстановительные (редокс) процессы, предполагает наличие в составе каждого повторяющегося фрагмента полимера редокс-центров — атомов или групп, участвующих в редокс-реакциях [9]. В слабокоординирующихся растворителях, к которым относится ДХЭ, редокс-центры в полимерных комплексах никеля с основаниями Шиффа локализованы на органических лигандах [10]. Когда редокс-центры имеют разное зарядовое состояние, между ними возможен обмен электроном через разветвленную систему  $\pi$ -связей лигандов. Проводимость максимальна при одинаковых концентрациях окисленных и восстановленных редокс-центров. Таким образом, проводимость  $\propto k[Ox][Red]$ , где  $k$  — так называемая константа скорости самообмена электроном между редокс-центрами, зависящая от их химической природы [9], а  $[Ox]$  и  $[Red]$  — концентрации окисленной и восстановленной

форм редокс-центров. Когда полимер полностью окислен или полностью восстановлен, т. е. все его редокс-центры находятся в одном зарядовом состоянии, перенос заряда в полимере невозможен и его проводимость близка к нулю.

В соответствии с приведенными теоретическими положениями проводимость исследуемых полимеров в полностью восстановленном состоянии (при потенциале менее  $-0.32$  V для poly-[NiAmben] и  $-0.40$  V для poly-[NiCyen]), а также в полностью окисленном состоянии (при потенциале более  $0.60$  и  $0.80$  V соответственно) стремится к нулю (рис. 3). При начале процесса окисления в полимере проводимость резко возрастает, достигая максимальных значений в области максимумов тока вольтамперограмм, после чего падает вслед за падением тока вольтамперограмм. Ширина области потенциалов, в которой возможно управление проводимостью поли-



**Рис. 3.** Вольтамперограммы полимерных пленок poly-[NiAmben] (a) и poly-[NiCyen] (b), зарегистрированные на гребенчатом электроде в фоновом растворе при скорости сканирования потенциала 10 mV/s (сплошные линии). Штриховые линии — зависимости *in situ* проводимости пленок от потенциала в диапазонах от  $-0.32$  до  $0.60$  V (a) и от  $-0.40$  до  $1.25$  V (b).

мера, составляет 1 V для poly-[NiAmben] и 1.2 V для poly-[NiCyen].

На вольтамперограммах (рис. 3) наблюдается два максимума анодного тока, что свидетельствует о протекании двух процессов окисления полимера с участием двух типов редокс-центров. В соответствии с этим на зависимостях проводимости от потенциала также присутствуют два максимума в тех же областях, что и максимумы на вольтамперограммах.

Максимальная проводимость poly-[NiCyen] (рис. 3, b) более чем в 20 раз превышает максимальную проводимость poly-[NiAmben] (рис. 3, a), что можно объяснить различиями в структуре полимеров. На микроуровне перенос электрона в проводящих полимерах осуществляется двумя путями: вдоль цепи полимера за счет системы сопряженных связей между фрагментами одной цепи (внутрицепочечный) и между цепями полимера за счет межмолекулярных взаимодействий между фрагментами разных цепей (межцепочечный). Очевидно, что из-за неплоскостной структуры комплекса [NiAmben] (рис. 1, a) второй путь транспорта заряда в этом полимере серьезно затруднен.

Как следует из данных рис. 3, проводимость poly-[NiCyen] изменяется при электрохимическом легировании примерно на четыре порядка, а проводимость poly-[NiAmben] — на три порядка.

Таким образом, в работе впервые синтезирован электропроводящий полимер poly-[NiCyen] и показана возможность управления его проводимостью методом электрохимического легирования в пределах четырех порядков величины, что соответствует лучшим достижениям в этой области, имеющимся в настоящее время [1].

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-00246).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] S.T.M. Tan, A. Giovannitti, A. Melianas, M. Moser, B.L. Cotts, D. Singh, I. McCulloch, A. Salleo, *Adv. Funct. Mater.*, **31** (19), 2010868 (2021). DOI: 10.1002/adfm.202010868
- [2] G. Méhes, A. Roy, X. Strakosas, M. Berggren, E. Stavrinidou, D.T. Simon, *Adv. Sci.*, **7** (15), 2000641 (2020). DOI: 10.1002/advs.202000641
- [3] Е.В. Белецкий, Ю.А. Волосатова, С.Н. Елисеева, О.В. Левин, *Электрохимия*, **55** (4), 500 (2019). DOI: 10.1134/S0424857019030034 [Пер. версия: 10.1134/S1023193519030030].
- [4] J. Rivnay, S. Inal, A. Salleo, R.M. Owens, M. Berggren, G.G. Malliaras, *Nature Rev. Mater.*, **3**, 17086 (2018). DOI: 10.1038/natrevmats.2017.86
- [5] G. Brewer, J. Jasinski, W. Mahany, L. May, S. Prytkov, *Inorg. Chim. Acta*, **232** (1-2), 183 (1995). DOI: 10.1016/0020-1693(94)04387-b
- [6] E.N. Maslen, L.M. Engelhardt, A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, N 16, 1799 (1974). DOI: 10.1039/dt9740001799
- [7] M. Karushev, E. Smirnova, I. Chepurnaya, *Molecules*, **26** (9), 2646 (2021). DOI: 10.3390/molecules26092646
- [8] G. Salinas, B.A. Frontana-Urbe, *ChemElectroChem*, **6** (16), 4105 (2018). DOI: 10.1002/celec.201801488
- [9] А.М. Тимонов, С.В. Васильева, *Сорос. образоват. журн.*, **6** (3), 33 (2000).
- [10] E. Dmitrieva, M. Rosenkranz, J.S. Danilova, E.A. Smirnova, M.P. Karushev, I.A. Chepurnaya, A.M. Timonov, *Electrochim. Acta*, **283**, 1742 (2018). DOI: 10.1016/j.electacta.2018.07.131