

# Исследование механизма химического дедопирования проводящего полипиррола методом ЭПР-спектроскопии

© О.А. Андреева<sup>1</sup>, Л.А. Буркова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Государственный университет технологии и дизайна,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: olgarno@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 15 февраля 2011 г.)

Методом ЭПР-спектроскопии изучены механизмы химического дедопирования проводящего полипиррола с значениями исходной проводимости, различающимися на порядок. Изучение температурной зависимости сопротивления высокопроводящего исходного и дедопированного образцов показало, что происходит переход от трехмерной проводимости в исходных образцах к одномерной в дедопированных. Этот переход связан с превращением поперечных биполяронов в продольные биполяроны и поляроны. Установлено, что поперечные и продольные квазичастицы стабилизируются противоионами, в состав которых входят ионы железа в разных спиновых состояниях: спин железа в противоионе поперечного биполярона равен 2 и оно неактивно в ЭПР-спектре, в противоионе продольных квазичастиц спин железа 5/2 и оно становится парамагнитным.

## 1. Введение

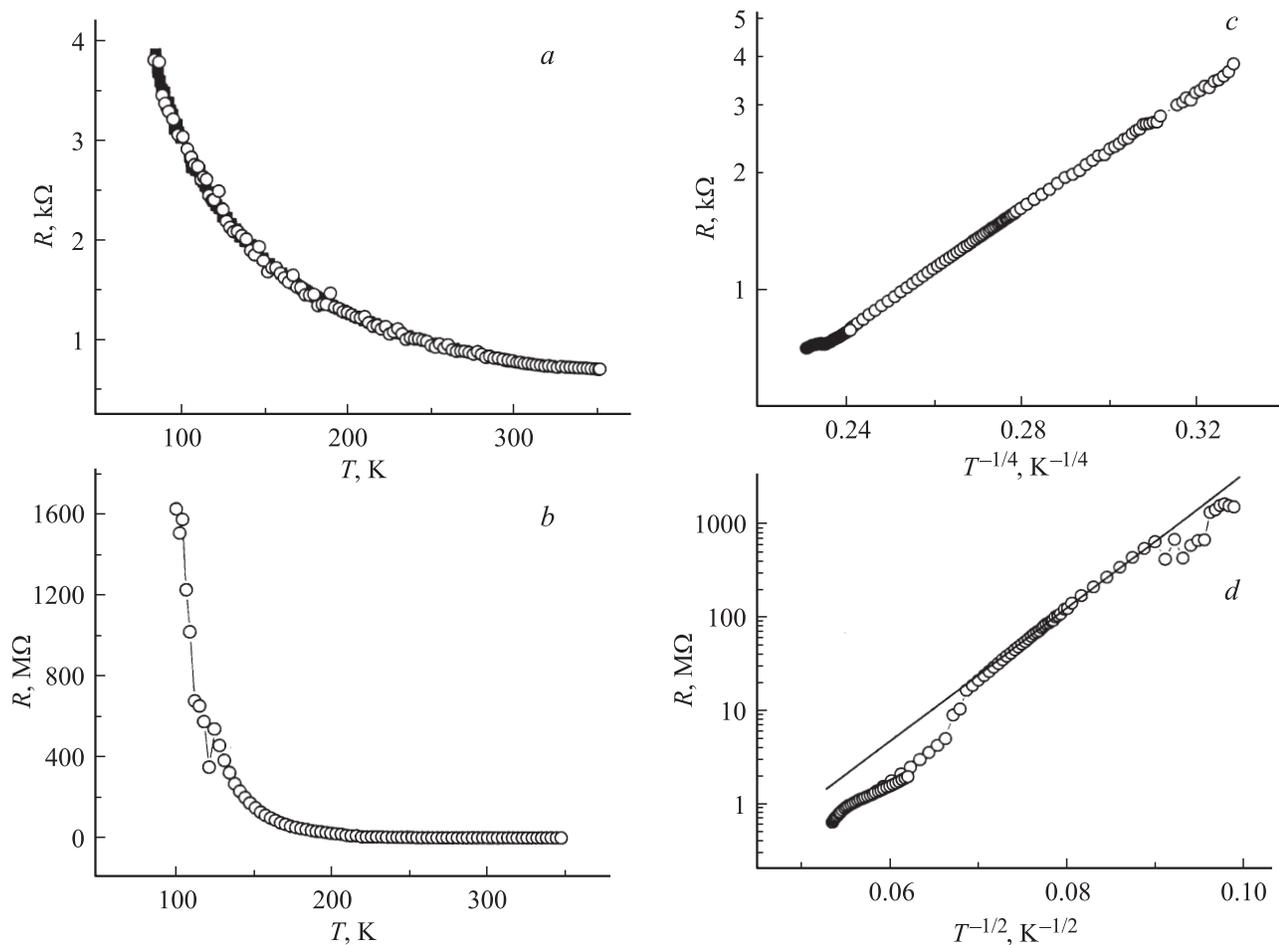
Несмотря на более чем тридцатилетнюю историю изучения механизма переноса заряда в сопряженных полимерах, он до сих пор до конца неясен. Известно, что сопряженные полимеры могут быть переведены в проводящее состояние при допировании донорами или акцепторами электрона. При этом возникает проводимость *n*- или *p*-типа, величина которой может достигать металлического уровня. Допирование в полимерах существенно отличается от допирования в неорганических соединениях прежде всего тем, что привнесение электрона на цепь или его удаление с цепи сопровождается перераспределением электронной плотности и искажением геометрии, захватывающим несколько элементарных ячеек полимера. Таким образом, вокруг избыточного заряда образуется полярон, делокализованный анион/катион радикал, стабилизированный противоионом допанта. Добавление/удаление второго электрона из того же дефектного участка цепи приводит к появлению биполяронов, имеющих заряд  $2e$  и спин, равный нулю. Электронные состояния биполяронов и поляронов расположены в запрещенной зоне полимера, что и обуславливает появление проводимости [1]. Большинство исследователей сходится на том, что проводимость в полимерах носит прыжковый характер. Согласно теории Мотта, температурная зависимость прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка имеет вид [2]

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-T_0/T)^\gamma, \quad \gamma = 1/(1+d),$$

где  $d$  — размерность системы. Хотя строение сопряженных полимеров предполагает одномерный характер проводимости, тем не менее макроскопическая проводимость полимеров оказывается трехмерной. Это сви-

детельствует об эффективной поперечной связи между цепями. Для объяснения этого факта в работах [3,4] были введены так называемые поперечные поляроны и биполяроны. Это квазичастицы, делокализованные на двух или нескольких соседних цепях, связь между которыми осуществляют молекулы допанта. В работе [5] было показано, что по мере увеличения степени допирования наблюдается переход от значения  $\gamma = 1/2$ , характерного для 1D-системы, к значению  $\gamma = 1/4$ , описывающему 3D-случай. Результаты этих работ свидетельствуют о том, что допант играет более активную роль, чем первоначально предполагалось. Он не только сообщает квазичастицам заряд и обеспечивает электронейтральность образца, но и принимает активное участие в переносе заряда.

В настоящей работе исследуется роль допанта в формировании электропроводности полипиррола, являющегося одним из самых широко используемых и изучаемых полимеров. Окислительная полимеризация пиррола, в которой хлорное железо используется в качестве инициатора и допанта, приводит к образованию сильно окисленного полимера, характеризующегося высокой проводимостью *p*-типа. Высокопроводящий полипиррол не обладает парамагнетизмом, поэтому его проводимость связывают с образованием бесспиновых биполяронов. Проводимость полипиррола можно варьировать химическим способом. Восстановление исходного образца в основной среде (дедирование) приводит к уменьшению проводимости, сопровождающемуся ростом парамагнитного сигнала, что свидетельствует о появлении в образце поляронов. В работе [6] было показано, что при обработке полимера щелочью его  $\pi$  электронная система не изменяется. Это означает, что уменьшение проводимости при дедировании не связано с измене-



**Рис. 1.** Температурные зависимости сопротивления исходного образца с проводимостью  $8 \text{ S/cm}$  (а) и дедопированного в течение  $30 \text{ min}$ , (б), а также зависимости  $\lg R$  от  $T^{-1/4}$  для исходного (с) и от  $T^{-1/2}$  для дедопированного образца (д).

нием химической структуры полимера. Процесс дедопирования обратим: выдерживание образца в кислой среде (редопирование) приводит к уменьшению ЭПР-сигнала и частичному восстановлению проводимости. Появление поляронов при восстановлении полимера и их исчезновение при окислении означает, что на цепь обратимым образом передается электрон, но природа донора электрона неизвестна. Естественно предположить, что донором электрона являются молекулы допанта. Если допант участвует в проводимости, уменьшение проводимости должно сопровождаться изменением состояния молекул допанта. Однако, насколько нам известно, этот вопрос остается до сих пор совершенно неизученным.

## 2. Экспериментальная часть

Исследовали образцы полипиррола, сформированные на пористой полиэтиленовой подложке методом окислительной полимеризации *in situ* в растворе мономера и окислителя — хлорного железа [7]. Следует отметить, что хлорное железо выполняет также роль допанта.

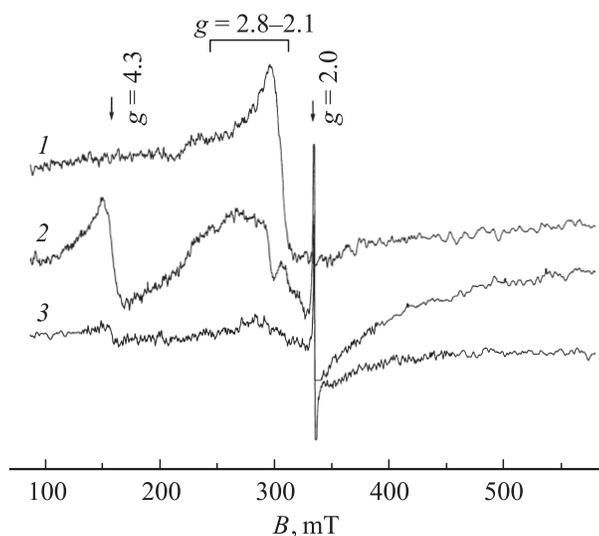
Использовали образцы с двумя значениями проводимости, различающимися на порядок: образец с проводимостью  $\sigma = 0.9 \text{ S/cm}$  и образец с проводимостью  $\sigma = 8 \text{ S/cm}$ . Восстановление (дедирование) окисленного полипиррола проводили в  $1 \text{ M}$  растворе  $\text{NaOH}$ . Спектры ЭПР получали на спектрометре  $\text{RADIOPAN SE/x2547}$  при комнатной температуре. Исследовали образцы одинаковой массы. Измерение сопротивления проводили по стандартной четырех зондовой схеме на постоянном токе на установке, описанной в работе [8], в температурном интервале  $80\text{--}350 \text{ K}$ .

## 3. Экспериментальные результаты

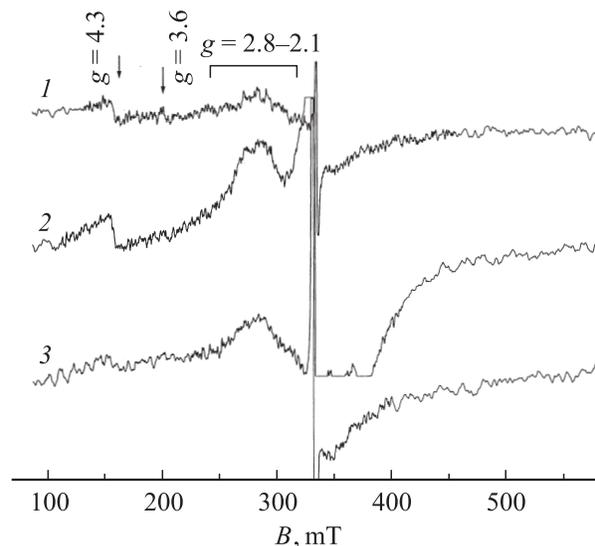
На рис. 1 представлены температурные зависимости сопротивления исходного образца с проводимостью  $8 \text{ S/cm}$  (а) и образца дедопированного в течение  $30 \text{ min}$  (б), а также результаты аппроксимации, позволившие определить параметры  $\gamma$  в уравнении Мотта для этих образцов. Для этой цели были построены зависимости  $\lg R$  от  $T^{-\gamma}$ . Как следует из рис. 1, с,

температурная зависимость сопротивления исходного образца описывается законом Мотта с показателем степени  $\gamma = 1/4$ , что свидетельствует о трехмерном характере проводимости. При дедопировании образца в течение 30 min его сопротивление при комнатной температуре увеличивается на пять порядков по сравнению с исходным образцом, что существенно снижает качество измерений. Тем не менее из рис. 1, *d* видно, что имеется область температур, в которой сопротивление следует закону Мотта с показателем степени  $\gamma = 1/2$ , что свидетельствует об изменении трехмерного характера проводимости на одномерный в процессе дедопирования. К сожалению, при дальнейшем дедопировании сопротивление образцов при комнатной температуре становится столь большим, что проведение качественных измерений практически невозможно.

На рис. 2 представлены ЭПР-спектры пленки полиэтилена после выдерживания ее в растворе хлорного железа и последующего высушивания (кривая 1) и спектры исходных образцов с проводимостью 0.9 S/cm (кривая 2) и 8 S/cm (кривая 3). Спектр хлорного железа на полиэтиленовой пленке представляет собой суперпозицию ряда широких линий с  $g$ -факторами, лежащими в интервале от 2.2 до 2.8. Наиболее интенсивной является линия с  $g$ -фактором 2.2. Эти линии относятся к парамагнитным состояниям железа. Вид спектра свидетельствует также об анизотропии  $g$ -фактора, что делает разложение спектра на составляющие практически невозможным. В спектре низкопроводящего образца (кривая 2) наблюдается ряд довольно интенсивных перекрывающихся линий с  $g$ -факторами 2.1–2.8 и линия с  $g = 4.3$ . Очевидно, что все эти линии также связаны с парамагнитными состояниями железа, их разнообразие указывает на более сложное строение парамагнитных центров, чем это



**Рис. 2.** Спектры ЭПР хлорного железа на пленке полиэтилена (1), образца с проводимостью 0.9 S/cm (2) и образца с проводимостью 8 S/cm (3).



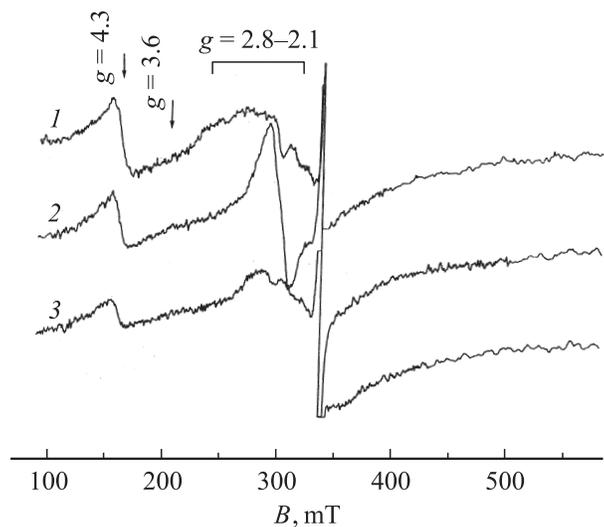
**Рис. 3.** Спектры ЭПР образца с проводимостью 8 S/cm до дедопирования (1) и после дедопирования в течение 20 min (2) и 3 h (3).

было в случае хлорного железа на пленке полиэтилена. В спектре высокопроводящего образца (кривая 3) имеются те же линии, что и в спектре низкопроводящего образца, но их интенсивность очень незначительна.

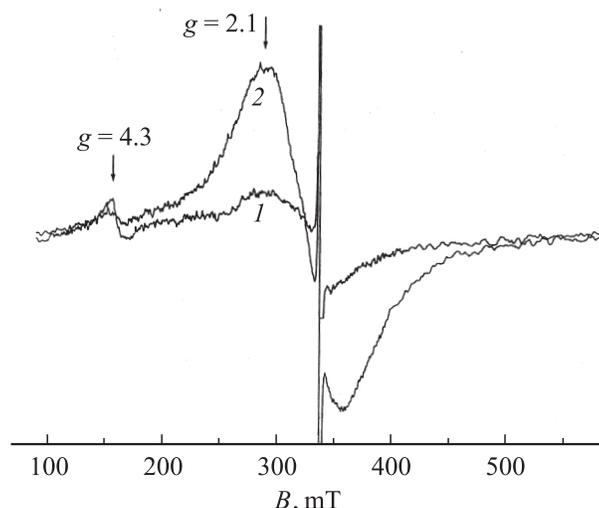
С первых минут дедопирования в обоих образцах наблюдается падение проводимости, сопровождающееся резким нарастанием в центральном поле узкой одиночной линии с  $g$ -фактором 2.0 и полушириной 0.7 mT, которую относят к поляронам. Рост узкой линии в спектре ЭПР сопровождается также существенными изменениями широких линий, представленными на рис. 3–5.

Как видно из рис. 3 (кривые 2,3), при допировании в ЭПР-спектре высокопроводящего образца растут широкие перекрывающиеся линии с  $g$ -факторами 2.1–2.8; кроме того, можно отметить рост сигналов в области низких полей  $g \sim 3.6$  и  $g = 4.3$ . Рост всех этих линий однозначно указывает на то, что в высокопроводящем образце железо присутствовало в непарамагнитной форме, а при дедопировании произошел переход от железа в парамагнитное состояние.

На рис. 4, 5 представлены ЭПР-спектры низкопроводящего образца. При дедопировании образца в течение 10 min в центральном поле резко возрастает интенсивность линии с  $g = 2.3$ , в низких полях отмечается рост интенсивности линии с  $g \sim 3.6$ . Таким образом, можно заключить, что хотя в низкопроводящем образце и присутствовало железо в парамагнитной форме, но при дедопировании появляются новые парамагнитные центры с участием железа. ЭПР-спектр низкопроводящего образца, дедопированного в течение 4 h (рис. 5, кривая 1), идентичен спектру образца, полученного дедопированием высокопроводящего образца в течение 3 h (рис. 3, кривая 3). Это означает, что независимо от начального состояния железа при дедопировании в об-



**Рис. 4.** Спектры ЭПР образца с проводимостью 0.9 S/cm до дедопирования (1) и после дедопирования в течение 10 min (2) и 1 h (3) (усиление  $2 \cdot 10^4$ ).



**Рис. 5.** Спектры ЭПР образца с проводимостью 0.9 S/cm после дедопирования в течение 4 h (1) и 4 дней (2) (усиление  $2 \cdot 10^3$ ).

разцах происходит образование идентичных парамагнитных центров с участием железа.

При дедопировании образцов более 2 h начинается постепенное уменьшение узкой одиночной линии, отнесенной к поляронам, что указывает на их разрушение, вероятно связанное с окислением полимерной цепи и, следовательно, изменением ее химического строения. На рис. 5 кривой 2 представлен вид спектра ЭПР низкопроводящего образца, дедопированного в течение 4 дней. Как видно из рисунка, спектр представляет собой широкую симметричную линию с  $g = 2.1$  и полушириной порядка 70 mT. Таким образом, можно заключить, что при длительном дедопировании все многообразие парамагнитных центров свелось к какой-то одной равновесной структуре.

#### 4. Обсуждение результатов

Изменение показателя степени с  $\gamma = 1/4$  на  $\gamma = 1/2$  в температурных зависимостях сопротивления при дедопировании (рис. 1) свидетельствует о том, что трехмерная проводимость сменяется одномерной. Если следовать гипотезе, предложенной в работах [3,4], согласно которой трехмерная проводимость обеспечивается участием допанта, то естественно предположить, что при дедопировании состояние допанта меняется таким образом, что осуществляемая им связь между соседними полимерными цепями разрывается, и поперечные биполяроны превращаются в продольные.

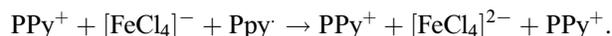
В настоящее время нет единого мнения насчет того, в какой форме остается противоион в образце. В работе [9] показано, что структура иона зависит от используемого при синтезе растворителя. При использовании  $\text{FeCl}_3$  в качестве оксиданта в метаноле противоионами остаются ионы  $\text{Cl}^-$ , а в эфире —  $[\text{FeCl}_4]^-$ . Наши данные свидетельствуют о том, что в состав противоиона обязательно должно входить железо, поскольку сигналы ЭПР железа либо есть в исходном образце, либо появляются при дедопировании.

Мы предлагаем следующую схему образования продольных и поперечных поляронов при взаимодействии полипиррола (PPy) с  $\text{FeCl}_3$



В нейтральной среде окислительно-восстановительный потенциал реакции  $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  положителен ( $V = 0.77 \text{ V}$ ), поэтому полипиррол в этой реакции окисляется, одна из молекул хлорного железа восстанавливается до  $\text{FeCl}_2$ , а вторая превращается в противоион  $[\text{FeCl}_4]^-$ , стабилизирующий продольный полярон.

Поперечный полярон образуется в том случае, если в непосредственной близости от иона  $[\text{FeCl}_4]^-$  оказывается еще одна полимерная цепь



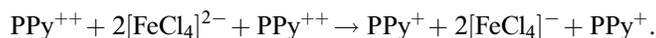
Ион  $\text{Fe}^{3+}$  забирает электрон с этой цепи, превращаясь в единый для двух поляронов противоион  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ . Этот допант может передавать электрон как на одну цепь, так и на другую, что является выражением квантовомеханического резонанса, при котором волновая функция полярона оказывается делокализованной на две соседние цепи. Продольные и поперечные биполяроны образуются аналогичным образом, при удалении электронов с другого конца дефектного участка цепи.

Таким образом, согласно приведенным уравнениям реакций, продольные и поперечные квазичастицы стабилизируются противоионами с различным спиновым состоянием иона железа. В состав противоиона продольных квазичастиц  $[\text{FeCl}_4]^-$  железо входит в ЭПР активной форме  $\text{Fe}^{3+}$  с полуцелым значением спина  $S = 5/2$ . В случае же образования поперечных квазичастиц железо в противоионе  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  оказывается

в ЭПР неактивной форме  $\text{Fe}^{2+}$  с целочисленным спином  $S = 2$  [10].

Экспериментальные данные подтверждают предложенную схему образования квазичастиц. В ЭПР-спектре исходного образца с высокой проводимостью сигналы железа практически отсутствуют (рис. 2, кривая 3), что свидетельствует в пользу образования в процессе синтеза в основном поперечных биполяронов. В образце с низкой проводимостью наряду с поперечными биполяронами имеется некоторое количество продольных, вследствие чего в спектре исходного образца наблюдаются полосы иона  $\text{Fe}^{3+}$  (рис. 2, кривая 2).

При дедопировании образцов в щелочной среде окислительно-восстановительный потенциал реакции  $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  становится отрицательным ( $V = -0.56 \text{ V}$ ), и реакция протекает справа налево. Противоионы  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ , стабилизирующие поперечный биполярон, распределенный по двум соседним цепям, могут передать два электрона на одну из соседних цепей, что приведет к образованию одного продольного биполярона и гибели второго



В обоих случаях ион железа переходит в парамагнитную форму, и в спектрах образцов с высокой проводимостью появляются сигналы, относящиеся к поглощению железа (рис. 3), а в спектрах образцов с низкой проводимостью эти сигналы растут (рис. 4). Кроме того, в спектрах появляются и растут сигналы полярнонов. Подчеркнем еще раз, что переход железа из неактивной ЭПР формы  $\text{Fe}^{2+}$  в активную  $\text{Fe}^{3+}$  при дедопировании не может произойти без участия полимерной цепи, на которую ион железа только и может передать электрон. Таким образом, полученные спектральные закономерности доказывают существование поперечных биполярнонов и проясняют механизм их превращения в продольные биполярноны и полярноны.

Сложный характер спектра ЭПР исходного низкопроводящего образца свидетельствуют о разнообразии структур парамагнитных ионов, стабилизирующих продольные биполярноны. Наблюдающаяся в спектре линия с  $g = 4.3$  является наиболее достоверно отнесенной [11] к поглощению железа в высокоспиновом состоянии в кристаллическом поле лигандов с максимальной возможной степенью ромбического искажения симметрии на центральном ионе. Мы относим эту линию к иону  $[\text{FeCl}_4]^-$ . На первый взгляд может показаться, что ионы  $[\text{FeCl}_4]^-$  характеризуются тетраэдрической симметрией. Однако в нашем случае анионы хлора в противоионе могут быть структурно неэквивалентны, вследствие взаимодействия одного из них с положительным зарядом биполярона, что приводит к искажению геометрии комплексного иона и понижению его симметрии.

В спектре исходного образца с малой производимостью наблюдаются также сигналы с  $g$ -факторами в области 2.8–2.1. Отметим, что аналогичные сигналы

наблюдаются в спектре хлорного железа на полиэтиленовой пленке (рис. 2, кривая 1). Сигналы в этой области полей чаще всего относят к поглощению ионов железа, находящихся в кристаллическом поле с искаженной октаэдрической симметрией. На основании этого мы предполагаем, что сигналы с  $g = 2.8$ –2.1 связаны с кристаллогидратами хлорного железа. Образование кристаллогидратов в полипирроле объясняется тем, что при наличии остаточной влаги в образце может происходить отрыв смещенного аниона хлора от комплексного иона  $[\text{FeCl}_4]^-$  и сольватация последнего, так что образуется соединение  $\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , характеризующееся искаженной октаэдрической симметрией. Противоионом биполярона при этом становится  $\text{Cl}^-$ . Таким образом, наши данные показывают, что допант может иметь структуру как  $[\text{FeCl}_4]^-$ , так и  $\text{Cl}^-$ .

При дедопировании в спектре ЭПР обоих образцов кроме перечисленных выше, появляется также сигнал с  $g_{\text{eff}} = 3.6$ . Как показано в ряде работ [12–14], сигналы в этой области полей относятся к ионам железа в поле лигандов с различной степенью ромбического искажения. Можно предположить, что при разрушении поперечных биполярнонов наряду с парамагнитными ионами  $[\text{FeCl}_4]^-$  с максимальной степенью ромбичности возникают также ионы с меньшим вкладом ромбического искажения. Таким образом, отнесение сигналов парамагнитного железа в области низких полей подтверждает предположение о том, что при дедопировании ион  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  превращается в ион  $[\text{FeCl}_4]^-$ , являющийся противоионом продольных квазичастиц.

Дедопирование образцов в течение нескольких суток приводит к появлению в спектре широкой симметричной линии с  $g = 2.1$ , что, на наш взгляд, может свидетельствовать о сольватации иона  $[\text{FeCl}_4]^-$  с молекулами воды и образовании кристаллогидрата хлорного железа.

## 5. Заключение

Наши исследования показали, что высокая изотропная проводимость полипиррола возникает при непосредственном участии молекул допанта, которые связывают биполярноны на соседних цепях в единую квазичастицу — поперечный биполярон. Дедопирование образцов сводится к передаче электрона с железа на цепь, что приводит к разрушению поперечных биполярнонов и появлению продольных биполярнонов и полярнонов, сопровождающемуся резким падением проводимости. Отнесение сигналов ЭПР железа свидетельствует о том, что при дедопировании непарамагнитный противоион поперечных биполярнонов  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  превращается в парамагнитный противоион продольных квазичастиц  $[\text{FeCl}_4]^-$ . При хранении образцов на воздухе или при длительном дедопировании в водном растворе щелочи противоион  $[\text{FeCl}_4]^-$  постепенно замещается на  $\text{Cl}^-$ , а хлорное железо превращается в кристаллогидрат  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

## Список литературы

- [1] О.А. Андреева, Л.А. Буркова, М.А. Смирнов, Г.К. Ельяшевич. *Высокомолекуляр. соединения А* **48**, 1 (2006).
- [2] N. Mott. *Conduction in non-crystalline materials*. Clarendon Press Oxford, (1993). 150 p.
- [3] M.N. Bussac, L. Zuppiroli. *Phys. Rev. B* **49**, 5876 (1994).
- [4] L. Zuppiroli, M.N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, L. Forro. *Phys. Rev. B* **50**, 5196 (1994).
- [5] J.A. Reedijk, H.C.F. Martens, H.B. Brom. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3904 (1999).
- [6] J. Fink, B. Scheerer, W. Wernet, M. Monkenbusch, G. Wegner, H.J. Freund, H. Consk. *Phys. Rev. B* **34**, 1101 (1986).
- [7] М.А. Смирнов, Н.В. Боброва, Z. Pientka, Г.К. Ельяшевич. *Высокомолекуляр. соединения Б* **47**, 1231 (2005).
- [8] A.T. Burkov, A. Heinrich, P.P. Konstantinov, T. Nakama, K. Yagasaki. *Measurement Sci. Technol.* **12**, 264 (2001).
- [9] J.A. Walker, L.F. Warren, E.F. Witucki. *J. Polym Sci. A: Polym Chem.* **26**, 1285 (1988).
- [10] M.P. Hendrich, P.G. Debrunner. *Biophys. J.* **56**, 489 (1989).
- [11] J. Typek, N. Guskos, E. Filipek, M. Piz. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **23**, 196 (2010).
- [12] J.M. Gaité, P. Ermakoff, Th. Allard, J.P. Moller. *Clay Clay Minerals* **45**, 496 (1997).
- [13] H. Rager, H. Scheneider. *Am. Mineral.* **71**, 105 (1986).
- [14] I. Petrov, S.S. Hafner. *Am. Mineral.* **73**, 97 (1988).