

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА
В РЕДОКС-ПОЛИМЕРНОЙ СТРУКТУРЕ
НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА Ni(II)

Приведены результаты исследования электрофизических свойств металлополимерных пленок на основе соединения переходного металла с основанием Шиффа. В системе поли[NiSalen], сформированной методом электрохимической полимеризации, выявлена редокс-электроактивность. Установлена температурно-частотная дисперсия проводимости исследуемых образцов вне электролитной среды. Определены параметры термической активации и показана возможность реализации прыжкового механизма переноса носителей заряда.

V. Avanesyan, G. Bordovsky, M. Puchkov, G. Shagisultanova

FEATURES OF PROCESS OF ELECTROTRANSPORT
IN REDOX-POLYMERIC STRUCTURE ON THE BASIS
OF COMPLEX Ni(II)

The results of an investigation of electrophysical properties of the metallopolymer thin films on the basis of transition metal compound with Schiff's base are presented. The redox-electroactivity is revealed in the system of poly[NiSalen] created by the method of the electrochemical polymerization. The temperature-frequency dispersion of the conductivity of samples outside the electrolyte is established. The parameters of thermal activation are determined and the opportunity of the realization of the hopping mechanism of the charge transfer in polymer films under study is demonstrated.

Исследования в области синтеза полимеров привели к открытию большого числа высокомолекулярных систем с электропроводностью, близкой к электропроводности металлов [1]. Наибольший интерес с практической точки зрения представляют полимеры с электронной проводимостью, обладающие высокой скоростью переноса носителей заряда. К данному классу материалов относятся так называемые редокс-полимеры, отличительной особенностью которых является возможность существования двух форм полимера: окисленной и восстановленной. Предполагаемый процесс переноса электрона в объеме полимера цепи может осуществляться за счет окислительно-восстановительных реакций между соседними фрагментами полимерной цепи.

В последнее время широкое развитие получили исследования проводящих редокс-полимеров на основе комплексов переходных металлов с основаниями Шиффа, которые имеют большой потенциал практического значения в сравнении с полимерами других типов для изменения их электрофизических свойств за счет варьирования природы (электронной структуры) металлического центра и лигандного окружения [2]. К соединениям указанного вида относятся высокомолекулярные системы, образующиеся при электрохимической окислительной полимеризации мономерных комплексов [NiSalen] и обладающие набором таких свойств, как электро- и фоточувствительность, сенсорные и каталитические свойства [3]. Особенностью полимерной структуры $mwm[NiSalen]$ является возможность существования в двух формах: в окисленной и восстановленной, а также способность обратимо переходить из одного состояния в другое с сохранением электронной структуры супрамолекулы, что определяет основные функциональные свойства исследуемых полимерных пленок. Перспективы практического использования полимерных пленок на основе комплексов [NiSalen] связаны с простотой методики синтеза, со стабильностью и высокой скоростью транспорта заряда по полимеру в электролитной среде. Отсутствие данных о механизмах процесса электропереноса в металлополимере вне электролитной среды затрудняет применение поли[№8alen] в электронике.

В работе приведены данные, характеризующие процесс полимеризации мономеров [NiSalen] и результаты экспериментального исследования электрофизических свойств наноразмерных образцов $nonn[NiSalen]$ вне электролитной среды.

Объектом исследования служили полимерные пленки на основе комплекса Ni(II) с тетраденантным лигандом H^- -бис(салицилиден)этилендиамин ([NiSalen]), особенностью структуры которых [3, 4] (рис. 1) является плоскочувственное строение и наличие разветвленной системы лг-сопряжений.

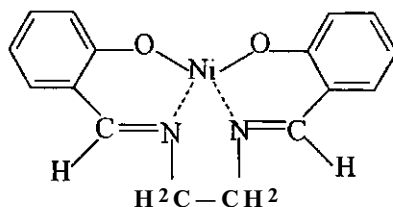


Рис. 1. Графическая формула комплекса [NiSalen]

Синтез исследуемой полимерной структуры проводили электрохимическим окислением исходного комплекса [NiSalen] при анодной поляризации электрода, помещенного в трехэлектродную ячейку с разделенными пространствами. Для синтеза был использован потенциостатиче-

ский режим с потенциалом накопления полимера $E_H = 1,1$ В. Концентрация комплекса составляла $\sim 10^3$ моль/л; в качестве фонового электролита использовали 0,1 М раствор перхлората тетрабутиламмония (BH_4NClO_4) в ацетонитриле, который электрохимически инертен в широкой области потенциалов. Время накопления полимерного соединения на электроде составляло 30 мин. Пленка редокс-полимера толщиной порядка 1 мкм формировалась на оптически прозрачной подложке из полированного стекла с напыленным прозрачным проводящим слоем диоксида SnO_2 . Полученная полимерная пленка отвечала преимущественно окисленному состоянию, что позволяло при дальнейшей ее выдержке в растворе чистого фонового электролита при нулевом потенциале накопления перейти к восстановленной форме полимера.

На основании данных, полученных методами РФЭ- и ИК-спектроскопии вне электролитной среды, было высказано предположение о строении пленки поли[№8alep]. На рис. 2 представлена схема вероятного механизма образования полимерной цепи, включающей межмолекулярные π -взаимодействия между плоскостями соседних комплексов, которые обеспечивают перенос носителя заряда в объеме полимера.

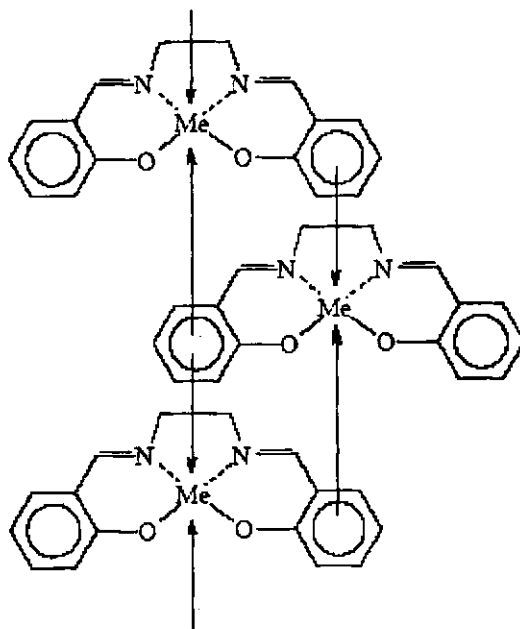


Рис. 2. Схема образования полимерной цепи

В условиях анодной поляризации электрода при высоких положительных потенциалах накопления (0,9-1,2 В) в комплексе, находящемся на электроде, вследствие возбуждения электронной системы и внутримолекулярного переноса электрона происходит смещение электронной плотности на макроцикл по типу $s^2(M) \rightarrow \pi^*(L)$. На металлическом центре при этом повышается эффективный положительный заряд, а лиганд по-

лучает избыточный заряд. Предполагается, что подобный элементарный акт при электрохимическом окислении в общем виде определяет механизм формирования полимерных структур [3].

Полимеризация и способность к электрохимическим окислительно-восстановительным процессам в твердой фазе полимера [NiSalen] связаны с обратимым изменением системы сопряжения в макроциклическом кольце каждой структурной единицы вследствие электростимулированного перехода одной резонансной формы в другую (рис. 3) [4].

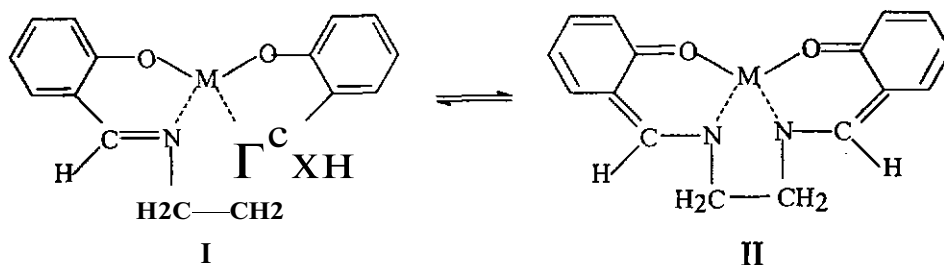


Рис. 3. Резонансные формы [NiSalen] по данным [4]

Прикладывая внешнее напряжение к образцу, можно получить полимерную цепь, состоящую из полностью окисленных или восстановленных мономерных единиц. Полимеры в окисленной форме проявляют высокую реакционную способность и многофункциональны. При окислении комплекса и полимеризации фенильное кольцо понижает ароматичность, макроцикл приобретает хинойдную структуру. Последним объясняется легко идущее самопроизвольное восстановление окисленной модификации полимера в условиях отключения положительного внешнего потенциала электрода. В результате этого при низких положительных или отрицательных потенциалах на электроде достигается образование равновесной формы полимера (редокс-полимер). Такие обратимые изменения в распределении системы сопряжений в макроцикле объясняют высокую электрокаталитическую активность полимера в окисленной форме, а также электрохромные и сенсорные свойства полимеров.

В восстановленной форме полимера, образующейся при катодном восстановлении окисленной формы, происходит частичный возврат к первоначальной ароматичности фенильного кольца и к распределению электронной плотности на функциональных атомах макроциклического лиганда. При восстановлении полимера происходит уменьшение его электропроводности вследствие ослабления межмолекулярных металл-металл, металл-лиганд, и я-л-взаимодействий [4].

Исследование электроактивности пленки в электролите проводилось методом цикловольтамперометрии (ЦВА) с использованием импульсного потенциостата ПИ-50-1 путем сканирования потенциала формирующего

электрода в растворе фонового электролита в интервале 0,0-1,3 В при скорости развертки $v_p = 10$ мВ/с.

Динамика осаждения электроактивного вещества на поверхности электрода при полимеризации комплекса [NiSalen] представлена ЦВА-граммой рис. 4.

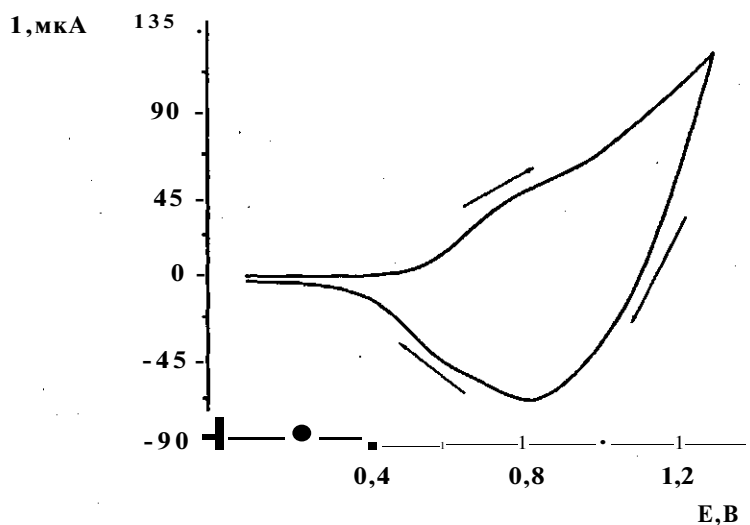


Рис. 4. ЦВА-грамма, отражающая окислительно-восстановительные процессы в комплексе поли[NiSalen]

С увеличением потенциала сканирования от нулевого уровня до значения $E = 1,3$ В наблюдается анодный процесс с максимумом $E_m = 0,82$ В при поляризационном токе $i = 125$ мкА. При этом проявляются электрохромные свойства пленочного образца поли[NiSalen] с изменением его цвета от желтого до темно-зеленого.

Сканирование потенциала электрода с $\text{mwm}[\text{NiSalen}]$ от $E = 1,3$ В до нулевого значения приводит к возникновению реверсивной катодной волны с максимумом $E_m = 0,83$ В при $i = -69$ мкА и сопровождается изменением цвета полимерного материала. Таким образом, в растворе чистого фонового электролита были зарегистрированы катодные и анодные волны, характеризующие обратимый транспорт заряда в объеме полимерной фазы и электрохромный эффект, что указывает на существование в растворе двух преобладающих форм полимера — восстановленной и окисленной. При отключении внешнего потенциала происходит самопроизвольное восстановление окисленной формы металлполимера и тем самым достигается некоторое равновесное состояние с образованием редокс-формы.

Использование методов диэлектрической спектроскопии и измерения температурной зависимости проводимости на постоянном токе при изучении электрофизических свойств полимерных пленок позволяет по-

лучить важную информацию о возможных видах релаксаторов в системе подобного типа и получить их динамические характеристики [5]. Частотные зависимости диэлектрических параметров и проводимости исследуемых образцов вне электролитной среды определялись с применением измерителя иммитанса Е7-20 в диапазоне частот $10^2 \dots 10^5$ Гц и интервале температур 293..380 К. Температурная зависимость проводимости пленки поли[№8a1еп] получена с помощью вольтметра электрометрического В7-57. Точность измерения диэлектрических характеристик и температуры составляла 3% и 0,5% соответственно.

На рис. 5 приведены зависимости $s(f)$ и $tg\delta(f)$, измеренные при температуре $T = 293$ К. Приведенные результаты показывают, что диэлектрическая проницаемость образца уменьшается с увеличением частоты измерительного поля, а зависимость $tg\delta(f)$ обнаруживает наличие максимума.

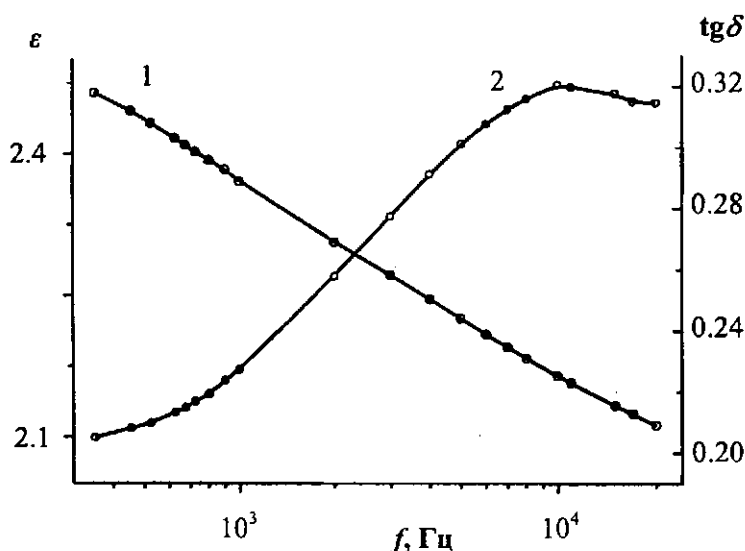


Рис. 5. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости 1 и тангенса угла диэлектрических потерь 2 пленки поли[№8a1еп]

Диэлектрический отклик на низких частотах может быть обусловлен кинетикой мономерных комплексов [NiSalen], выступающих в качестве структурных единиц полимера. С повышением частоты в релаксационном процессе предположительно начинают принимать участие отдельные элементы мономерных единиц полимерной цепи (фенильные кольца), включающие группы СН.

Рост диэлектрических потерь ($tg\delta$) с увеличением частоты измерительного поля обусловлен поляризационными процессами, связанными с достаточно малым значением времени релаксации по сравнению с величиной $1/2\pi f$. Наблюдаемый максимум в зависимости $tg\delta(f)$ (см. рис. 1) в высокочастотной области определяется, по-видимому, релаксационными

потерями, что является характерным для большинства диэлектриков [6]. В качестве релаксаторов здесь могут выступать структурные элементы полимерного комплекса с различной степенью подвижности, а также ряд низкомолекулярных примесей. Высокочастотной области исследуемого диапазона частот могут соответствовать такие типы релаксирующих частиц, как ионы фонового электролита $(Bu^4N)C_{10}^4$ (Bu^4N^+ , C_{10}^{4-}), которые после синтеза остаются в объеме полимерной фазы. Кроме того, полимеризация может сопровождаться обрывами цепей и образованием олигомеров, которые остаются в полости полимера и также могут вносить вклад в релаксационный процесс.

На рис. 6 представлена частотная зависимость удельной проводимости σ исследуемого образца редокс-формы, определенная расчетным путем с учетом геометрических размеров измерительной ячейки из соотношения $G = \sigma C t g d$ ($\sigma = 2\phi$). Данная зависимость в полной мере описывается выражением $\sigma \sim \omega^s$, где параметр $s = 0,9$ и $0,7$ в области низких и высоких частот соответственно, что является одним из характерных признаков прыжкового механизма переноса носителей заряда [6]. Как показано выше, а также в работах, проводимых ранее [2, 7], возможен обмен электроном между металлическими центрами с разным зарядовым состоянием за счет перестройки системы сопряженных π -связей лиганда, т. е. редокс-проводимости, но сделать заключительный вывод о конкретном механизме электропроводности нельзя, поскольку наблюдаемый характер дисперсии может быть обусловлен поведением как подвижных носителей заряда, так и дипольных образований. Приложение напряжения смещения к образцу влияет на характер частотной зависимости проводимости только в области низких частот.

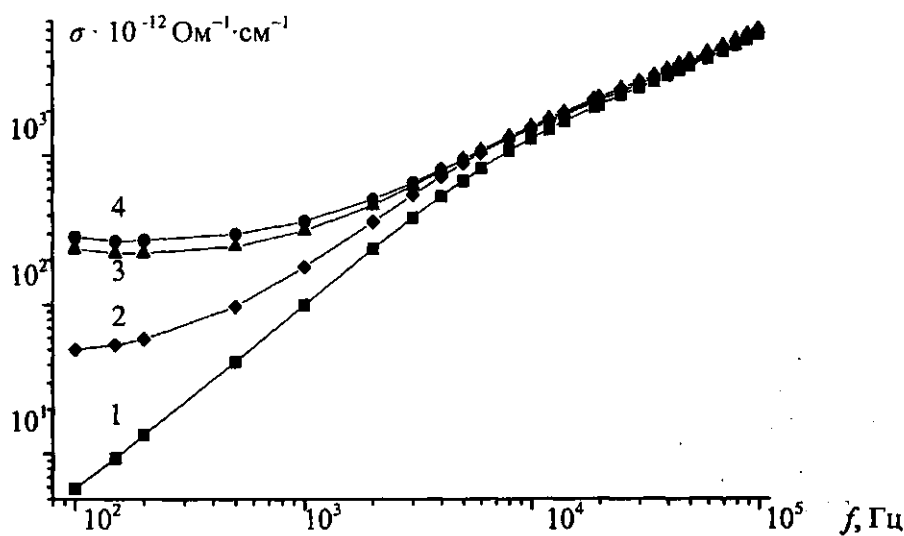


Рис. 6. Частотная зависимость проводимости полимерной пленки при различных напряжениях смещения: 1 — 0В, 2 — 3В, 3 — 5В, 4 — 7В

Температурная зависимость проводимости образца соединения $\text{nonH}[\text{Ni}(\text{Salen})]$ приведена на рис. 7. Значение энергии активации, рассчитанное по функции $a(T)$, составило величину $E_a = 0,8$ эВ. Рост температуры активизирует тепловые колебания макромолекул и, кроме того, приводит к усилению межмолекулярных взаимодействий.

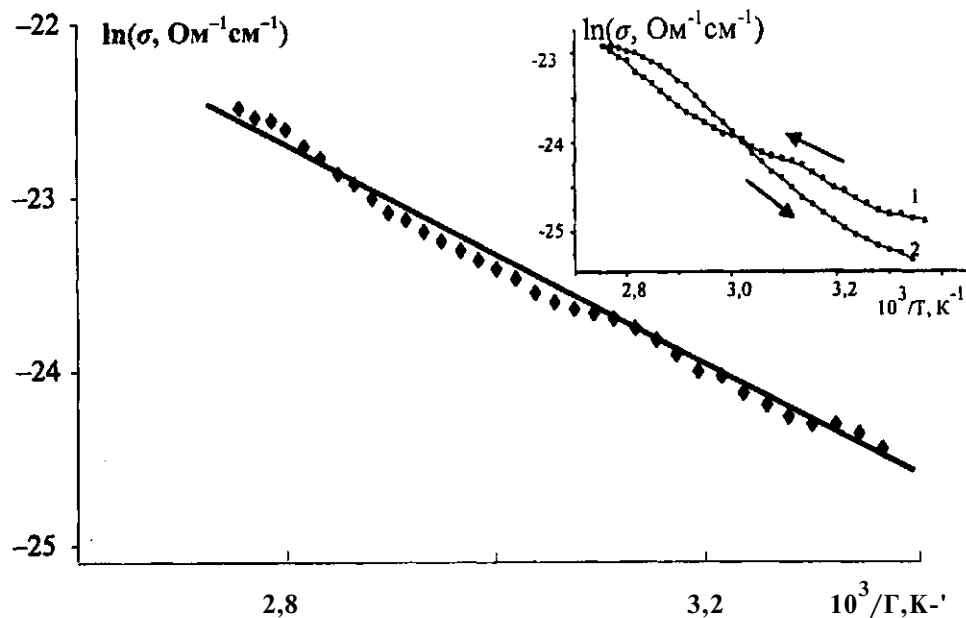


Рис. 7. Зависимость проводимости от обратной температуры для полимерной пленки $[\text{NiSalen}]$ на частоте измерительного поля $\neq 1\text{кГц}$.
На вставке: аналогичная зависимость на постоянном токе при нагревании / и охлаждении 2

При этом наряду с разрывом и реорганизацией связей в системе π -сопряжений происходит высвобождение электронов из ловушек или участков полимера с «заторможенным» зарядом, приводящее к росту проводимости исследуемого образца [8]. Наблюдаемый температурный гистерезис удельной проводимости металлополимерной пленки на постоянном токе (рис. 7, вставка) указывает на процессы реорганизации структуры в процессе нагрева, вероятно, связанные с возможным доокислением полимера.

Таким образом, на основании экспериментальных данных, полученных в работе, можно сделать следующие выводы:

1. На основании метода ЦВА подтверждается электроактивность образцов пленок исследуемой металлополимерной структуры поли $[\text{NiSalen}]$ в среде фонового электролита.

2. Вероятный механизм процесса полимеризации связан с перераспределением электронной плотности в мономере между атомом металла и лигандом.

3. Частотная дисперсия диэлектрических характеристик исследуемых металлополимерных пленок характеризуется наличием широкого спектра релаксаторов, то есть структурных элементов полимерного комплекса с различной степенью подвижности.

4. Анализ частотных и температурных характеристик проводимости вне электролитной среды указывает на возможность реализации механизма прыжкового переноса заряда между редокс-центрами (ионами металла с различным зарядовым состоянием) полимера.

5. Температурный гистерезис проводимости указывает на частичный переход форм полимера друг в друга с сохранением электрофизических характеристик пленки поли[NiSalen].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Bradley J. Holliday and Timothy M. Swager. Conducting metallopolymers: the roles of molecular architecture and redox matching // Chem. Commun. 2005. P. 23-36.*

2. *Тимонов А. М., Васильева С. В. Электронная проводимость полимерных соединений // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6. № 3. С. 33-39.*

3. *Семенистая Т. В., Шагисултанова Г. А. Механизм электрохимического синтеза электропроводящих и фотоактивных полимеров на основе комплексов переходных металлов // Координационная химия. 2003. Т. 29. № 10. С. 760-767.*

4. *Шагисултанова Г. А., Щукарев А. В., Семенистая Т. В. Возможности метода РФЭ-спектроскопии при изучении строения и свойств полимеров на основе комплексов соединений переходных металлов с основаниями Шиффа // Журнал неорганической химии. 2005. Т. 50. № 6. С. 991-1004.*

5. *Сажин Б. И. Электрические свойства полимеров. Л., 1986.*

6. *Avanesyan V., Bordovskii V., Puchkov M., Shagisultanova S, Vovk G. Materials of 9th International Conference on Dielectric & Related Phenomena. Poznan, Poland, 2006.*

7. *Аванесян В. Т., Пучков М. Ю. Частотная дисперсия диэлектрических характеристик в полимерных пленках на основе комплекса [NiSalen] // ФТТ. 2007. Т. 49. № 11. С. 2088-2090.*

8. *Аванесян В. Т., Пучков М. Ю. Диэлектрические свойства полимерных пленок на основе комплекса [NiSalen] // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. № 15. С. 34-39.*