ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 5, № 2 (2004) С. 354-357

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 5, № 2 (2004) P. 354-357

УДК 535.37

ISSN 1729-4428

О.І. Конопельник, О.І. Аксіментьєва, М.Я. Гриців

Оптичні властивості поліпарафенілену, електрохімічно синтезованого в тонкому шарі

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова,19, Львів, 79005, Україна,
konopelnik@physics.wups.lviv.ua

Вивчено вплив умов електросинтезу на електронні спектри тонких шарів поліпарафеніленову, отриманих в процесі катодної полімеризації бензолу за наявності каталізаторів хлориду алюмінію та тетрафторборату літію на поверхні оптично прозорих електродів. Показано, що отриманий в тонкому шарі поліпарафенілен характеризується наявністю смуг поглинання у видимій та ближній ІЧ областях, що може бути пов'язане з утворенням частинок полярного типу.

Ключові слова: спряжені полімери, електросинтез, електронні спектри поглинання.

Стаття поступила до редакції 19.05.2003; прийнята до друку 19.05.2004.

I. Вступ

Полімери з π-спряженими зв'язками привертають велику увагу завдяки можливості їх практичного застосування в електронних пристроях [1-4]. Високо-спряжена структура полімерів бензолу, зокрема, поліпарафенілену (ППФ), зумовлює можливість електрохімічного та радіаційного генерування в такому матеріалі носіїв заряду, що поряд з високою стабільністю до процесів термоокиснювальної деструкції дозволяє вважати ППФ перспективним органічним напівпровідником. Після відкриття люмінісцентних властивостей тонких шарів поліфеніленвінілену [2], здатність до випромінення синього світла у видимій області була виявлена для полі-пара-фенілену (ППФ), що був використаний як активний шар в гетероструктурах сендвічного типу [3]. Незважаючи на те, що ППФ одержували термолізом прекурсорів і поряд із значною невпорядкованістю полімер мав високу концентрацію домішків, була досягнута доволі висока ефективність електро-люмінесценції (до 0,05%). Цікаві оптичні властивості полімерів бензолу [3,4] обумовлюють необхідність пошуку методів його одержання на електродах різної природи, в тому числі на оптично прозорих поверхнях.

Окрім відомих методів хімічного синтезу [5] для одержання ППФ у тонкому шарі застосовують електрохімічну полімеризацію бензолу [6-8]. Однак анодний електросинтез ППФ [7,8] потребує витрат доволі дорогих та дефіцитних розчинників, електролітів, концентрованих кислот і можливий лише за умови використання інертних анодів (Pt, Au). В даній роботі досліджено оптичні властивості тонких шарів ППФ отриманих в умовах катодної полімеризації бензолу, що може забезпечити широкий вибір матеріалу робочого електроду.

II. Експериментальна частина

Електрохімічний синтез проводили в умовах катодної полімеризації, очищеного шляхом подвійної перегонки бензолу (показник заломлення $n^D_{20} = 1{,}5014$, питома густина $d^4_{20} = 0{,}8790$ г/см^3) в атмосфері аргону. Як розчинник використовували диметилформамід (ДМФА), який сушили над безводним K_2CO_3 та двічі переганяли. Електроліти – тетрабутиламонійперхлорат (ТБАП) та тетрафторборат літію $LiBF_4$ очищували перекристалізацією. Безводний хлорид алюмінію використовували марки "ХЧ" без подальшої очистки. Синтез здійснювали з використанням потенціостату ПІ-50-М у електрохімічній комірці з робочими електродами у вигляді скляних пластинок, вкритих з одного боку струмопровідним шаром SnO_2 (поверхневий опір 30 Ом/см^2, площа 2 см^2) платиновим протиелектродом.

Оптичні спектри поглинання одержували за допомогою спектрофотометрів СФ-26 та "SP-700 A" в діапазоні довжин хвиль 180…1500 нм. Спектроскопію розчинів здійснювали у кварцових кюветах товщиною 1 мм при температурі T = 293 K.

Таблиця

Умови катодної полімеризації бензолу і характеристики полімерного шару, отриманого на поверхні SnO_2 при електролізі 0,6 М розчинів бензолу в ДМФА

Концентрація електроліту, каталізатора, моль/л	Густина струму, i, мА/см^2	Час електролізу, хв	Кількість заряду, Q, Кл/см^2	Товщина плівки, H, нм	Максимуми поглинання, нм	Оптична густина
0,1M $LiBF_4$	0,17	120	1,22	220	410 440 1100	0,23 0,22 0,11
0,1 M $LiBF_4$	0,12	120	0,86	190	410 440 1100	0,10 0,08 0,05
0,05 M ТБАП 0,02 M $AlCl_3$	0,2	60	0,72	180	440 490 1150	0,11 0,10 0,23

Товщину плівок визначали за допомогою мікроінтерферометра МИИ-4.

III. Експериментальні дані та їх обговорення

Відомо, що ініціювання електрохімічної полімеризації арилвмісних ненасичених сполук (наприклад, стиролу) відбувається шляхом перенесення електрона безпосередньо з поверхні катоду на вінільну групу, тобто шляхом прямого відновлення мономеру. Такий процес призводить до утворення аніон-радикалів, які внаслідок димеризації утворюють ініціюючу частинку – діаніон [9,10]. Проте у випадку бензолу у досяжному діапазоні потенціалів пряме електрохімічне ініціювання полімеризації не відбувається. Для проведення електрохімічного окиснення або відновлення бензолу в органічному середовищі необхідно накладати значення потенціалів близькі до 3,0 В [9], досягнути які не завжди вдається через перебіг електрохімічних реакцій окиснення-відновлення розчинника або розряд фонового електроліту. Встановлено, що при введенні у реакційну суміш каталізатора, (наприклад $AlCl_3$, $LiBF_4$ та ін.), електрохімічні процеси на електроді полегшуються, і струми окислення-відновлення спостерігаються вже при потенціалах E = 1,4...-1,5 В (перший цикл розгортки) та E = 0,5...0,8 В (другий і наступні цикли) [6,7].

При проведенні електролізу в умовах відновлення мономеру (густина струму i = 0,1-0,2 мА/см^2) на поверхні Pt, Cu, Fe, SnO_2 відбувається катодна полімеризація бензолу з утворенням полімерного шару товщиною 150-200 нм. Швидкість полімеризації на таких електродах невисока, однак одержані шари ППФ мають міцну адгезію до поверхні й доволі рівномірні. Вплив умов електросинтезу на процес утворення полімерного шару можна прослідкувати з даних таблиці.

Електрохімічна полімеризація бензолу пов'язана, як правило, з малими виходами за струмом [9],

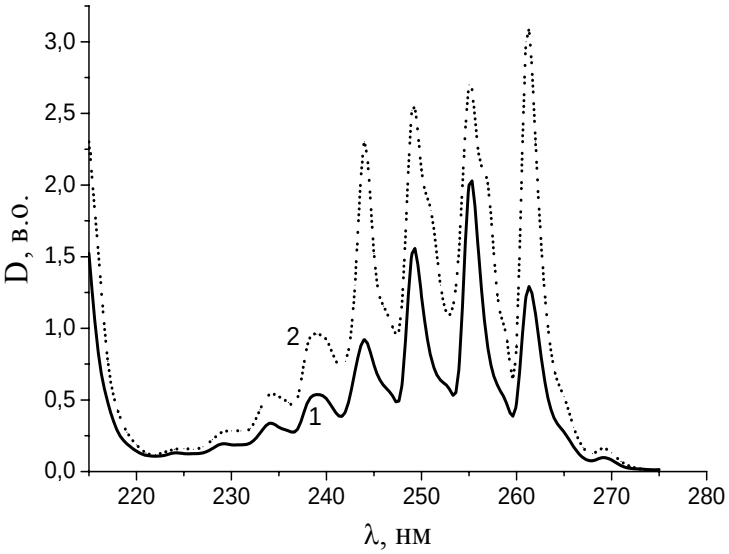


Рис. 1. Оптичні спектри розчинів $AlCl_3$ в бензолі (1), та 0,005 М розчинів бензолу в етанолі (2) за наявності 0,05 М $AlCl_3$.

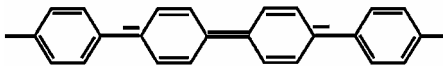
можливо, у зв'язку з низькою ефективністю ініціювання внаслідок дезактивації утворених при відновленні бензолу радикалів безпосередньо на поверхні електроду. Як можна бачити з даних таблиці, збільшення кількості електрики, що пройшла в ході катодного синтезу, не завжди викликає адекватне зростання товщини полімерного шару, що може бути наслідком витрати частини електрики на легування полімеру протягом синтезу [7]. Припускається [5-7], що ініціюючими частинками в процесі полімеризації є продукти відновлення комплексів бензолу з хлоридом алюмінію. Підтвердженням цього можуть бути дані електронної спектроскопії.

Спектр бензолу характеризується наявністю смуг поглинання при 265, 203 та 180 нм [11]. Ці смуги зберігаються і в спектрах похідних бензолу. В електронних спектрах розчинів $AlCl_3$ в бензолі в області 275-280 нм зафіксовано нову смугу поглинання (λ_{max} = 278 нм), яка може бути віднесена до комплексу $[(C_6H_6)_x.(AlCl_3)_y]$ [12]. Про утворення комплексу мономер-каталізатор свідчить зміна контуру смуг поглинання бензолу в діапазоні 245-260 нм (рис. 1), що може бути пов'язане з перерозподілом електронної густини ароматичної системи.

Утворені при відновленні молекули бензолу аніон-радикали можуть атакувати нейтральну молекулу бензолу з утворенням біфенілу, або димеризуватись в діаніонні частинки. В такому випадку можлива ступінчата аніонна полімеризація, яка призводить до утворення полімеру невеликої молекулярної маси [10].

Знайдено, що отриманий катодною полімеризацією бензолу органічний шар характеризується наявністю смуг поглинання діапазоні λ = 400-490 нм та λ = 900-1200 нм. Однак в залежності від умов електросинтезу положення максимумів смуг поглинання і їх інтенсивність помітно відрізняються. В електронних спектрах плівок можна виділити для полімеру, одержаного в розчинах $LiBF_4$, смуги з максимумами при 410, 440 та 1100 нм. Плівки, одержані у присутності каталізатора – хлориду алюмінію, характеризуються наявністю максимумів поглинання у більш довгохвильовій області (440, 490 та 1150 нм). Очевидно, за наявності хлориду алюмінію як каталізатора відбувається утворення поліароматичних структур з довшим ланцюгом спряження, внаслідок чого має місце зсув максимумів поглинання у більш довгохвильову область [11]. Водночас, наявність поглинання у видимій частині спектру та ближній ІЧ-області може бути пов'язана з утворенням в структурі полімеру негативних поляронів та біполяронів, притаманних відновленій формі ППФ [4]. Нагромадження заряду спряженим полімерним ланцюгом призводить до структурної релаксації, яка намагається локалізувати заряд. У випадку транс-поліацетилену це спричиняє утворення солітонів, а в умовах електохімічного одержання поліфеніленвінілену, ППФ і цис-поліацетилену – поляронів [13]. У відповідності з даними електронної спектроскопії та існуючими уявленнями про структуру електропровідних полімерів [1-4,13] фрагмент ланцюга ППФ може бути представлений схемою :

Носієм заряду виступає негативний полярон (аніон-радикал), що є квазі-частинкою з зарядом q = e та зі спіном s = 1/2, і асоціюється з локальною геометричною релаксацією вздовж полімерного ланцюга. При високих рівнях легування, зокрема, в умовах електрохімічного відновлення, ймовірним є утворення біполяронів (заряд ±2e, спін s = 0). Утворення біполяронів можна проілюструвати схемою [13]:



Легуючими частинками, що компенсують негативний заряд, виступають катіони фонового електроліту, наявні в електрохімічній системі. Легуючі домішки можуть бути легко видалені шляхом декількох електрохімічних циклів дедопування [14]. Отриманий катодною полімеризацією бензолу шар ППФ характеризується наявністю смуг поглинання у видимій (400-490 нм) та ближній інфрачервоній (1100-1200 нм) частині спектру, що підтверджує можливість електрохімічної генерації носіїв заряду. Запропонований метод може бути використаний для одержання на оптично прозорих струмопровідних поверхнях функціональних плівок органічних напівпровідників, які останнім часом викликають досить великий інтерес як нові матеріали органічних дисплеїв .

[1] R.H. Friend, N.C. Greenham. *Conducting polymer luminescence*. Physical properties of Polymer Handbook Eds.j/e/Mark. Ney-York, pp. 479-487 (1996).

[2] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown et al. // *Nature*, **347,** 539 p. (1990).

[3] G. Grem, G. Leditzky, D. Ulrich, G. Leising. // *Adv. Mater*., **4**, pp. 36-45 (1992).

[4] Y. Pelous, G. Froyer, C. Herold, S. Lefrant. Chemical p-doping of PPP thin films: optical investigation // *Synth. Met*., **29**, pp. E17-E22 (1989).

[5] P. Kovacic, A. Kyriakis. P-Polyphenyl from benzene – Lewis acid catalyst oxidant // *J. Org. Chem*., **29**, pp. 100-104 (1964).

[6] Т.Ф. Плюсніна, О.І. Аксіменьєва. Електрохімічна полімеризація бензолу // *Вісник Львів. Ун-ту, сер. хім.*, **32**, сс. 58-61 (1992).

[7] C. Li, G. Shi, Y. Liang. Low potential electrochemical polymerization of benzene // *J. Electroanal. Chem.*, **455**, pp. 1-4 (1998).
[8] N. Lupshak, O. Aksimentyeva. Electrochemical synthesis and behavior of polypara-phenylene films prepared in the presence of surfactant // *Synth. Metals*, **119**, pp. 95-96 (2001).
[9] Органическая электрохимия В 2-х томах. Под ред. М.М. Байзера, пер. с англ. под ред. В.А. Петросяна, Л.Г. Феоктистова. Т.1,2 М., Химия, 1023 с. (1988).
[10] А.М. Шур. *Высокомолекулярные соединения*. М.: Высшая школа, (1981).
[11] О.В. Свердлова. Электронные спектры в органической химии. Л. Химия. 248 с. (1985).
[12] О.І. Аксіментьєва, Н.О. Лупшак, В.О. Гнутенко, А.О. Черняк. Катодна полімеризація бензолу в тонкому шарі // *"Львівські хім. читання-2001"*, Львів, Травень 2001. Зб. наук. праць. с. Ф17 (2001).
[13] A.J. Heeger. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials // *Synth. Metals*, **123**, pp. 23-42 (2002).
[14] Е.Ю. Писаревская, М.Д. Леви. Электросинтез и редокс-поведение полипарафенилена в неводных средах // Электрохимия, **27**, сс. 496-504 (1991).

O.I. Konopelnik, O.I. Aksimentyeva, M.Ya. Grytsiv

Optical Properties of Polyparaphenylene Electrochemically Synthesized in the Thin Layer

Ivan Franko Lviv National University,
50, Dragomanov Str., 79005, Lviv, Ukraine

Effect of electrosynthesis conditions on the electronic spectra of polyparaphenylene thin layers, prepared by benzene cathode polymerization in the presence of catalysts – aluminum chloride and lithium tetrafluoborate on the optical transparent electrode surfaces has been studied. It is showed that polyparaphenylene obtained in thin layer is characteristics by absorption bands in visible and near-IR regions, which may be connected with polaron type particules formation.