

УДК 543.424.2

ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫЙ КОМПОЗИТ ПОЛИ-3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА С ФУЛЛЕРЕНОЛОМ, ФОТОАКТИВНЫЙ В БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ СПЕКТРА¹

© 2024 г. О. Л. Грибкова*, И. Р. Саяров, В. А. Кабанова,
А. А. Некрасов, А. Р. Тамеев**

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия*

* e-mail: oxgribkova@gmail.com

** e-mail: tameev@elchem.ac.ru

Поступила в редакцию 20.03.2024 г.

После доработки 26.04.2024 г.

Принята к публикации 02.05.2024 г.

Исследована электрохимическая полимеризация 3,4-этилендиокситиофена в присутствии водорастворимого Na⁺-содержащего фуллерена с гидроксильными группами. Спектральными методами контроля хода электросинтеза показано, что при полимеризации 3,4-этилендиокситиофена фуллеренол включается в состав пленки независимо от использованных концентраций фуллеренола в синтезе. Впервые изучена электронная структура, морфология, спектроэлектрохимические, электрохимические свойства и ИК-фотопроводимость композитных пленок поли-3,4-этилендиокситиофена с фуллеренолом. Предложен механизм фотопроводимости, связанный с тем, что при фотовозбуждении композита перенос электрона с поляронного (биполяронного) состояния поли-3,4-этилендиокситиофена на нижнюю свободную молекулярную орбиталь фуллеренола повышает концентрацию фотогенерированных носителей заряда.

Ключевые слова: ПЭДОТ, фуллеренол, электрохимическая полимеризация, спектроэлектрохимия, фотопроводимость

DOI: 10.31857/S0424857024100052, EDN: OHJLRV

ELECTRODEPOSITED COMPOSITE OF POLY-3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE WITH FULLERENOL PHOTOACTIVE IN THE NEAR-IR RANGE²

© 2024 O. L. Gribkova*, I.R. Sayarov, V.A. Kabanova,
A.A. Nekrasov, A.R. Tameev**

*Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry named after A.N. Frumkin RAS,
Moscow, Russia*

* e-mail: oxgribkova@gmail.com

** e-mail: tameev@elchem.ac.ru

The electrochemical polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene in the presence of a water-soluble Na⁺-containing fullerene with hydroxyl groups was studied. Spectral methods for monitoring the progress of electrosynthesis have shown that during the polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene, fullereneol is included in the film composition, regardless of the fullereneol concentrations used in the synthesis. The electronic structure, morphology, spectroelectrochemical, electrochemical properties and near-IR photoconductivity of composite films of poly-3,4-ethylenedioxythiophene with fullereneol were studied for the first time. A mechanism of photoconductivity has been proposed, related to the fact

¹ Статья представлена участником Всероссийской конференции “Электрохимия-2023”, состоявшейся с 23 по 26 октября 2023 года в Москве на базе ИФХЭ РАН.

² The article was presented by a participant in the All-Russian Conference “Electrochemistry-2023”, held from October 23 to October 26, 2023 in Moscow at the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry named after A.N. Frumkin RAS.

that during photoexcitation of the composite, electron transfer from the polaron (bipolaron) state of poly-3,4-ethylenedioxythiophene to the LUMO level of fullerene increases the concentration of photogenerated charge carriers.

Keywords: PEDOT, fullerene, electrochemical polymerization, spectroelectrochemistry, photoconductivity

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическое осаждение проводящих полимеров сочетает в себе синтез и нанесение на проводящую подложку полимерных пленок контролируемой морфологии и толщины за один этап. Толщину полимерных пленок можно легко регулировать, контролируя общее количество электричества, пошедшего на синтез, что является преимуществом при изготовлении различных устройств органической электроники и фотоники. Поли-3,4-этилендиокситиофен (ПЭДОТ) является одним из наиболее интересных проводящих полимеров, благодаря таким свойствам, как отличная термическая и электрохимическая стабильность, высокая электропроводность, хорошая прозрачность и электроактивность. Кроме того, пленки на основе ПЭДОТ обладают высокой стабильностью на воздухе, а также достаточно прозрачны, чтобы не оказывать существенного влияния на оптическое пропускание электрода с проводящим слоем ИТО.

Создание композитов ПЭДОТ с фуллеренами может привести к получению продуктов с комбинированными свойствами, присущими обоим компонентам. ПЭДОТ может действовать как донор электронов, поглощающий свет в широком диапазоне спектра, тогда как фуллерен является хорошо известным акцептором электронов, который будет способствовать разделению фотогенерированных электрон-дырочных пар. Сочетание обоих соединений в одной тонкой пленке позволяет, как будет показано ниже, получать материал с уникальными свойствами. В литературе существует небольшое количество работ с описанием электрохимического синтеза композитных слоев ПЭДОТ с фуллеренами. Так, для получения функциональных слоев в органических солнечных элементах электроосаждение тиофена и C_{60} [1] и производного тиофена и C_{60} [2] проводили в широком диапазоне циклирования потенциалов в органических растворителях на подслое ПЭДОТ. В качестве другого способа получения композитных слоев использовали синтез мономера 3,4-этилендиокситиофена (ЭДОТ), содержащего подвесные фрагменты C_{60} , и дальнейшую его электрополимеризацию на электроде [3, 4]. В ряде работ C_{60} использовали в качестве допиру-

ющего аниона для компенсации положительного заряда окисленного полимера, поэтому он осаждался на пленку одновременно с электрополимеризованным ЭДОТ или его производными и равномерно распределялся внутри слоя [5, 6]. Во всех описанных случаях электрополимеризацию проводили в органических растворителях с фоновыми электролитами. Только в [7] пленки ПЭДОТ электрохимически осаждали на электроды с использованием водных растворов, содержащих ЭДОТ и фуллеренсульфированные каликсарены (C_{60} -каликсарен).

Электропроводящий ПЭДОТ имеет электронные состояния поляронов и биполяронов, уровни которых находятся внутри запрещенной зоны и поглощают в ближней ИК-области. Введение фуллерена в ПЭДОТ может способствовать фотопроводимости в ближней ИК-области спектра. В настоящей работе впервые проведена электрополимеризация ЭДОТ в водных растворах, содержащих водорастворимый Na^+ -содержащий фуллерен с гидроксильными группами ($Na_4[C_{60}(OH)_x]$, где $x \sim 30$) (NaFl) [8], без фонового электролита. В таком фуллереноле наиболее вероятно локализация отрицательного заряда на атомах кислорода с частичной локализацией на углеродном каркасе [8, 9]. Другими словами, фуллеренол может выступать в качестве заряд-компенсирующего допирующего аниона при электроосаждении ПЭДОТ. Исследованы электронная структура, морфология, спектроэлектрохимические, электрохимические свойства и ИК-фотопроводимость композитных пленок ПЭДОТ с фуллеренолом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали NaFl, синтезированный по методике, описанной в [10]. На рис. 1 представлена структурная формула и спектр водного раствора NaFl.

Электрополимеризация ЭДОТ в присутствии NaFl

ЭДОТ ("Sigma-Aldrich") перегоняли в атмосфере аргона, использовали свежеперегнанный продукт. Растворение мономера проводили в предварительно приготовленном водном

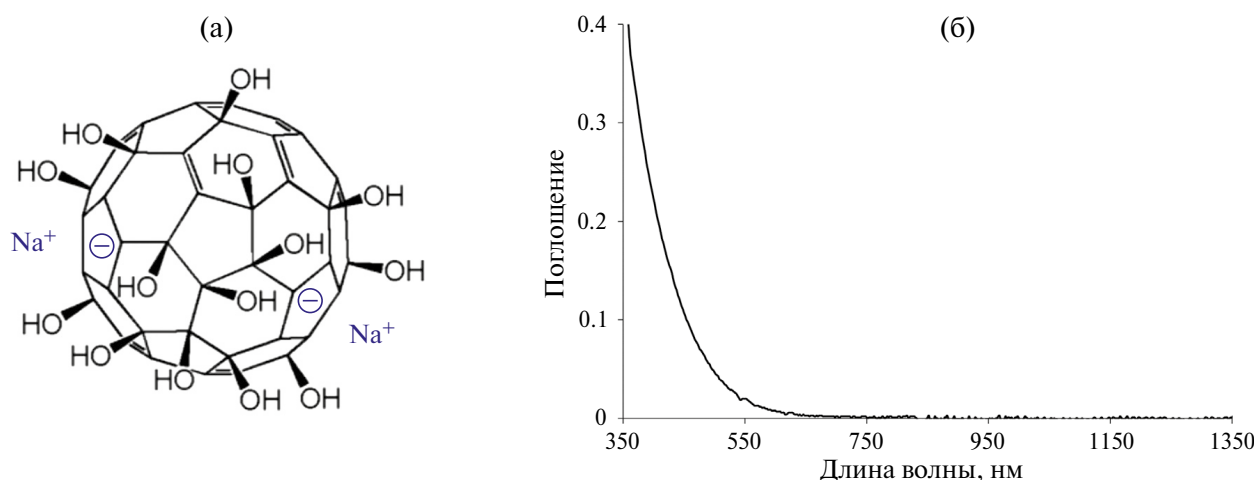


Рис. 1. Структура (а) [8] и электронный спектр поглощения (б) 0.00034 М водного раствора NaFl в 0.1-см кювете.

растворе NaFl при интенсивном перемешивании и нагреве до $\sim 60^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

Для полимеризации ЭДОТ в присутствии NaFl использовали водные растворы, содержащие 0.01М ЭДОТ и 0.00017, 0.00034, 0.00067 и 0.0014 М NaFl. Полимеризацию проводили в трехэлектродной ячейке на основе 2-см спектрофотометрической кюветы со специальной крышкой для фиксации электродов и солевого мостика к отдельному объему с электродом сравнения. Ход процесса полимеризации, электрохимические и спектроэлектрохимические свойства полученных пленок исследовали на оптически прозрачных электродах стекло-**FTO** (оксид олова, допированный фтором) площадью 1.3 см^2 . В качестве противоэлектрода использовали платиновую фольгу, электрода сравнения — насыщенный хлоридсеребряный электрод (н.х.с.э.). Все потенциалы в настоящей работе представлены относительно данного электрода. Электроосаждение проводили в потенциодинамическом (ПД), в диапазоне потенциалов -0.6 – 1.0 В при скорости развертки 50 мВ/с , и гальваностатическом (ГС), при плотности тока 0.05 мА/см^2 , режимах. Полимеризацию ЭДОТ вели до достижения заряда 50 мКл/см^2 (950 – 1000 с), которому соответствовала толщина пленок около 210 – 250 нм . Для сравнения ПЭДОТ был осажден из 0.1 М водного раствора NaClO_4 в ГС-режиме при плотности тока 0.05 мА/см^2 .

Для исследования энергетических уровней НСМО и ВЗМО композитный слой ПЭДОТ осаждали на Pt-электроде площадью 0.5 см^2 в ГС-режиме до достижения заряда 50 мКл/см^2 .

Для исследования фотоэлектрических свойств композитных пленок электрохимическую полимеризацию ЭДОТ проводили на оптически про-

зрачных электродах стекло-**ITO** (оксид индия-олова) площадью 2.25 см^2 в присутствии NaFl и NaClO_4 в ГС-режиме до достижения заряда 50 мКл/см^2 .

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В процессе полимеризации ЭДОТ регистрировали электрохимические данные и одновременно *in situ* спектры оптического поглощения в УФ-видимой области (350 – 950 нм). Контроль и регистрацию электрохимических параметров синтеза и электрохимические исследования полученных пленок осуществляли с помощью потенциостата Autolab PGSTAT302N (Metrohm, Нидерланды). Спектры оптического поглощения в процессе синтеза ПЭДОТ со скважностью 2 с , а также спектроэлектрохимические исследования полученных пленок при фиксированных потенциалах в водном растворе 0.5 М NaClO_4 , проводили с помощью скоростного сканирующего однолучевого спектрофотометра Avantes 2048 (Avantes BV, Нидерланды).

Для определения уровней ВЗМО и НСМО композитных пленок циклические вольтамперограммы записывали в инертной атмосфере аргона в трехэлектродной ячейке с разделенными пространствами для рабочего (Pt) и вспомогательного (Pt) электродов, а также псевдоэлектрода сравнения Ag/AgNO_3 (Ag-проволока в растворе электролита с добавлением AgNO_3). В качестве электролита использовали 0.2 М раствор тетрафлюоробората тетрабутиламмония (Bu_4NBF_4) в обескислороженном ацетонитриле. Псевдоэлектрод сравнения калибровали относительно пары ферроцен/феррициний, уровень энергии которой в ацетонитрильном растворе, согласно [11], составляет -4.988 эВ . Уровни энергий

ВЗМО и НСМО определяли путем построения касательных к фронтам тока окисления (ВЗМО) или восстановления (НСМО) до пересечения с осью потенциалов с последующим пересчетом значений электрохимических потенциалов на шкалу энергий с использованием ферроценового стандарта. Для этого эксперимента пленка ПЭДОТ-NaFl была получена в водной среде на Pt-электроде в ГС-режиме и высушена в вакууме.

Электронные спектры поглощения полученных пленок на воздухе в области 350–1350 нм снимали на спектрофотометре Shimadzu UV-3101PC (Shimadzu GmbH, Germany).

Морфологию поверхности композитных пленок, полученных в гальваностатическом режиме, проводили на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Enviroscope с контроллером Nanoscope V (Bruker, США) в полуконтактном режиме.

Фотоэлектрические характеристики фотоактивного композитного слоя ПЭДОТ-NaFl были исследованы в образцах диодной структуры ИТО/композит/ C_{60} /ВСП/Al, где C_{60} – 40-нм слой фуллерена в качестве транспортного слоя электронов, ВСП – 8-нм слой 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролина, блокирующий дырки, Al – электрод (80 нм), нанесенные методом вакуумного испарения.

Для проведения электрических измерений использовали стандартный источник-измеритель Keithley 2400. Образцы освещали ксеноновой лампой (симулятор солнечного излучения Newport 66028) через светофильтр KC19, который пропускает излучение с длиной волны более 700 нм. Мощность светового потока, падающего на образцы, измеряли с помощью измерителя Ophir. Все электрические измерения выполняли в герметичном перчаточном боксе в сухой атмосфере аргона.

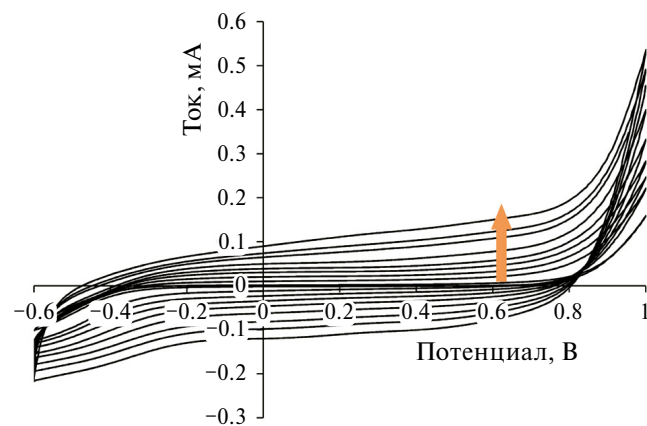


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма при осаждении пленки ПЭДОТ из водного раствора 0.01 М ЭДОТ и 0.00067 М NaFl. Представлены первый и каждый пятый последующие циклы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрополимеризация ЭДОТ в присутствии NaFl

На рис. 2 приведена циклическая вольтамперограмма (ЦВА), полученная при синтезе ПЭДОТ в ПД-режиме в диапазоне от –0.6 до 1.0 В. Видно, что форма кривой является характерной для пленок ПЭДОТ, полученных в водных растворах [12]. Потенциал начала окисления ЭДОТ в водном растворе NaFl равен 0.86 В. Необходимо отметить, что NaFl в использованной области потенциалов циклирования не проявляет электроактивности.

Изменения потенциалов, полученные при полимеризации ЭДОТ в присутствии NaFl с различными соотношениями в ГС-режиме, представлены на рис. 3. Видно, что с увеличением содержания NaFl в растворе синтеза характер кривых меняется, а величина потенциала уменьшается, т.е. синтез проходит легче и NaFl в большей мере компенсирует положительные заряды на формирующихся цепях ПЭДОТ.

Параллельно с регистрацией электрохимических параметров процесса регистрировали электронные спектры поглощения в процессе синтеза, эволюция которых представлена на рис. 4. Следует отметить, что характер и динамика изменения спектров одинакова для всех использованных концентраций и является характерной для синтеза ПЭДОТ в водных растворах [13]. Наблюдается монотонный рост оптического поглощения, заметный наиболее интенсивно в области длин волн выше 600 нм и уходящий в ближнюю ИК-область, что говорит о формировании слоя ПЭДОТ в проводящей форме. Также заметен рост поглощения в области длин волн меньше

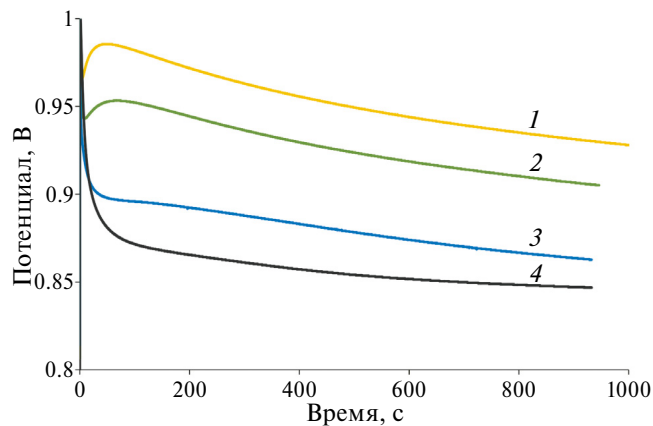


Рис. 3. Изменение потенциала в процессе ГС-электрополимеризации 0.01 М ЭДОТ в водных растворах NaFl с концентрациями, М: 0.00017 (1), 0.00034 (2), 0.00067 (3) и 0.0014 (4).

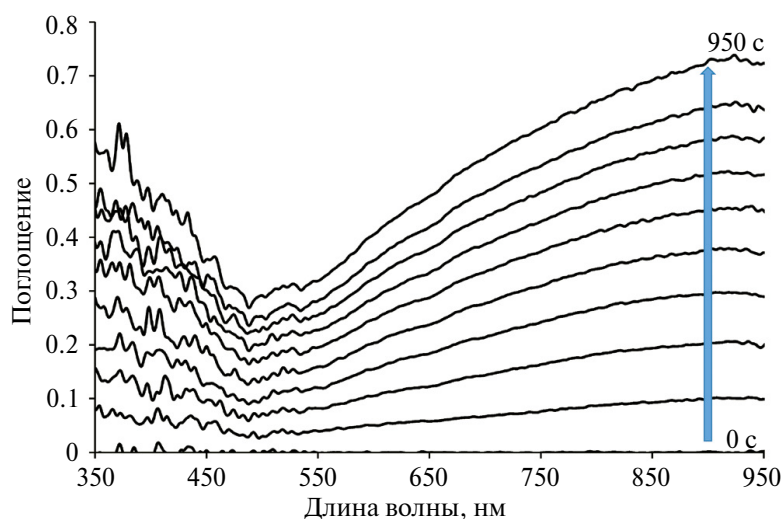


Рис. 4. Электронные спектры поглощения пленки ПЭДОТ, образующейся на рабочем электроде в процессе полимеризации ЭДОТ в ГС-режиме при плотности тока 0.05 mA/cm^2 в 0.00034 M водном растворе NaFl. Оптический путь в растворе – 1.6 cm .

350–450 нм, который свидетельствует, что фуллеренол (рис. 16) входит в состав слоя при полимеризации ЭДОТ. Сильная зашумленность в этой области связана с вычитанием интенсивного поглощения раствора NaFl (рис. 16), использованного в качестве фона при записи спектров.

На рис. 5 представлена динамика изменения поглощения при 700 нм (а) и 400 нм (б) в процессе ГС-электрополимеризации 0.01 M ЭДОТ на электродах FTO в присутствии NaFl. Видно, что поглощение на 700 нм, характерное для ПЭДОТ, быстрее растет в случае меньшего содержания NaFl в синтезе (рис. 5а, кривая 1). При этом поглощение NaFl на 400 нм растет одинаково независимо от содержания NaFl в растворе синтеза (рис. 5б). Это говорит о том, что в пределах использованных концентрации (от 0.00017 до 0.00134 M) достигается максимум вхождения NaFl в пленку ПЭДОТ. Если сравнить эти кривые с изменением

поглощения ПЭДОТ при его нанесении из 0.1 M водного раствора NaClO_4 , то видно, что обычный синтез идет с выраженным индукционным периодом (рис. 5а, кривая 5) и поглощение на 400 нм значительно ниже (рис. 5б, кривая 5).

Характеризация полученных композитных пленок. Электронная спектроскопия в УФ-видимой и ближней ИК-областях

На рис. 6 приведены электронные спектры поглощения в УФ-видимой и ближней ИК-областях композитных пленок ПЭДОТ с NaFl. Хорошо заметно более интенсивное поглощение в коротковолновой области по сравнению с пленкой ПЭДОТ, полученной в растворе NaClO_4 (кривая 5), которое соответствует поглощению NaFl (рис. 16). Поглощение в этой области практически одинаково для пленок всех композитов. В отличие от пленки ПЭДОТ, полученной

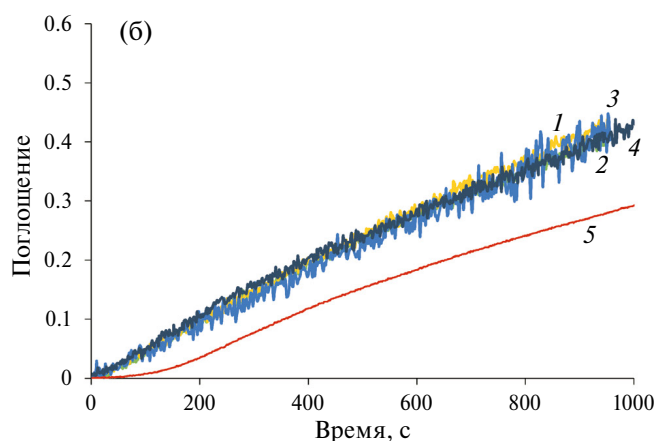
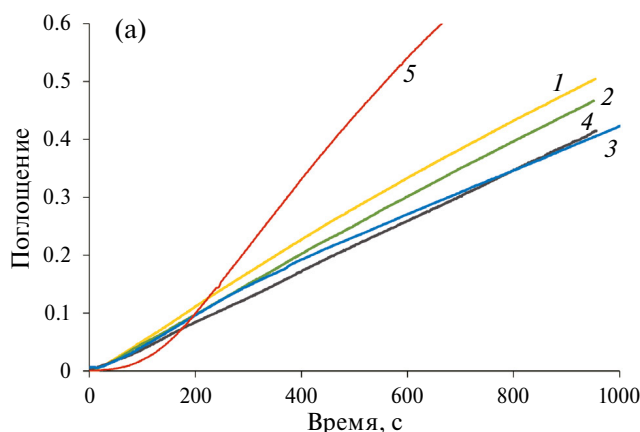


Рис. 5. Изменение поглощения на 700 нм (а) и 400 нм (б) в процессе ГС-осаждения гибридных пленок ПЭДОТ в присутствии NaFl при концентрациях, M : 0.00017 (1), 0.00034 (2), 0.00067 (3), 0.0014 (4), и в 0.1 M водном растворе NaClO_4 (5).

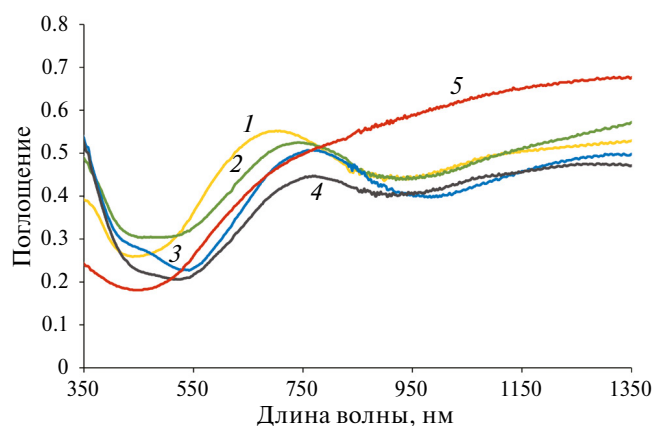


Рис. 6. Электронные спектры поглощения на воздухе композитных пленок ПЭДОТ, электроосажденных в водных растворах NaFI при концентрациях, М: 0.00017 (1), 0.00034 (2), 0.00067 (3), 0.0014 (4), и в 0.1 М водном растворе NaClO₄ (5).

в 0.1 М NaClO₄ (кривая 5), спектр которой свидетельствует о том, что она находится в высокопроводящем биполярном состоянии [14], для всех пленок композитов ПЭДОТ-NaFI (кривые 1–4) наблюдаются выраженный максимум поглощения около 750 нм, характерный для ПЭДОТ в полярной форме [15], и более низкое поглощение в ближней ИК-области, что связано с меньшим содержанием биполярной формы. Максимумы поглощения полярной формы смещаются в коротковолновую область по мере уменьшения концентрации NaFI (кривые 4, 3, 2, 1 соответственно), что говорит об уменьшении длины цепей полимера [16].

Спектроэлектрохимические исследования

Перед спектроэлектрохимическими исследованиями композитные пленки предварительно циклировали (50 мВ/с) в 0.5 М растворе NaClO₄ в диапазоне от –0.8 до 0.8 В, до получения стабильной кривой. Изменения спектров при фиксированных потенциалах имеют одинаковый характер для всех композитных пленок ПЭДОТ-NaFI. При низких потенциалах (–0.8 – –0.2 В) наблюдается полоса около 530 нм, обусловленная π - π^* -переходами восстановленной формы ПЭДОТ (рис. 7). При увеличении потенциала с –0.8 В до –0.2 В (окисление) интенсивность данной полосы снижается, при этом одновременно формируется полоса поглощения около 750 нм (–0.1 – 0.4 В) (полярная форма окисленного ПЭДОТ) и происходит увеличение поглощения в ближней ИК-области спектра (биполярная форма) [17], ярко выраженное при потенциалах от 0.4 до 0.8 В. Наблюдаемые изменения электронных спектров при окислении композитной плен-

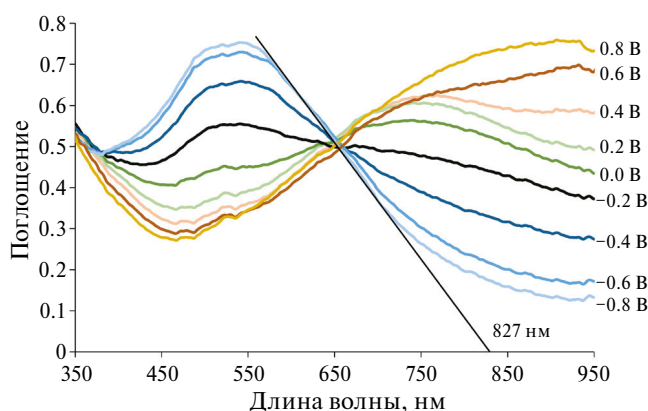


Рис. 7. Спектры электронного поглощения при фиксированных потенциалах композитной пленки ПЭДОТ – NaFI, измеренные в 0.5 М NaClO₄ водном растворе.

ки ПЭДОТ являются характерными для пленок ПЭДОТ, исследуемых в водной среде [14, 18]. Однако, максимумы поглощения восстановленной и полярной форм немного смещены в коротковолновую область по сравнению с обычными пленками ПЭДОТ (табл. 1). Причем это смещение увеличивается с уменьшением концентрации фурилленола в растворе синтеза. Это может быть связано с формированием более коротких цепей ПЭДОТ [16] из-за неполной компенсации положительных зарядов при формировании полимера.

Проведя касательную к спаду полосы, соответствующей π - π^* -переходу восстановленной формы ПЭДОТ, мы определили ширину оптической запрещенной зоны $E_g(\text{opt}) = 1240/827 = 1.50$ эВ.

Таблица 1. Значения длин волн максимумов поглощения слоев ПЭДОТ при –0.8 В (восстановленная форма ПЭДОТ) и 0.4 В (полярная форма ПЭДОТ)

Электролит	Восстановленная форма, нм	Полярная форма, нм
0.00017 М NaFI	518	710
0.00034 М NaFI	520	724
0.00067 М NaFI	538	749
0.0014 М NaFI	550	765
0.1 М NaClO ₄	578	800

Электрохимические исследования в неводной среде

На рис. 8 представлены ЦВА-кривые, снятые в разных диапазонах циклирования потенциала. В области потенциалов –1.5 – 0.2 В (рис. 8б) наблюдается фронт нарастания анодного тока окисления ПЭДОТ, по которому можно определить уровень ВЗМО ПЭДОТ, равный –4.50 эВ. Также виден фронт нарастания катодного тока, который

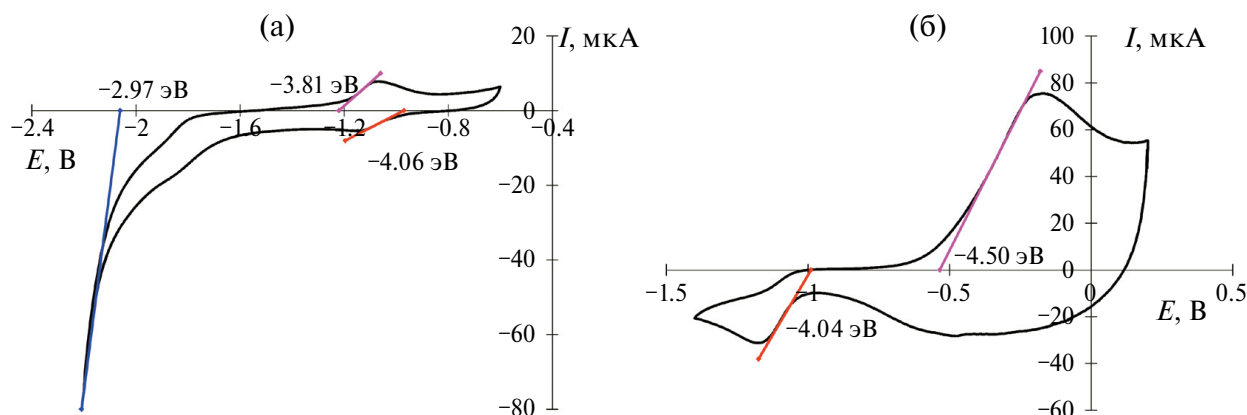


Рис. 8. Циклические вольтамперограммы композитной пленки ПЭДОТ – NaFI, измеренные в электролите 0.2 M Bu₄NPF₆ в ацетонитриле.

наиболее вероятно характеризует НСМО фуллерена ($E_{\text{НСМО}} = -4.04$ эВ) [19]. В области более отрицательных потенциалов (рис. 8а) тоже наблюдается фронт восстановления NaFI и фронт нарастания катодного тока восстановления ПЭДОТ ($E_{\text{НСМО}} = -2.97$ эВ). Из представленных данных можно рассчитать ширину запрещенной зоны композита $E_g(\text{elch}) = 4.50 - 2.97 = 1.53$ эВ. Полученная величина коррелирует с шириной оптической запрещенной зоны $E_g(\text{opt}) = 1.50$ эВ, рассчитанной по данным спектроскопических исследований (рис. 7).

Морфология

Морфологию поверхности композитных пленок ПЭДОТ–NaFI исследовали методом АСМ

(рис. 9а). Для сравнения приведено изображение поверхности пленки ПЭДОТ, полученной в 0.1 M NaClO₄ (рис. 9б). Видно, что поверхность обычного ПЭДОТ состоит из частиц округлой формы диаметром 100–150 нм. Шероховатость такой пленки – 22.1 нм. Поверхность композита ПЭДОТ–NaFI состоит из мелких объектов, менее 50 нм, которые формируют глобулы различных размеров от 400 нм до 1 мкм. Также наблюдаются впадины круглой формы от 100 до 200 нм и углубления неправильной формы. Создается впечатление, что в углублениях находятся кластеры фуллеренола, по внешней поверхности которых сформировались цепи ПЭДОТ. Шероховатость полученных композитных пленок больше в 2 раза и составляет 40–50 нм.

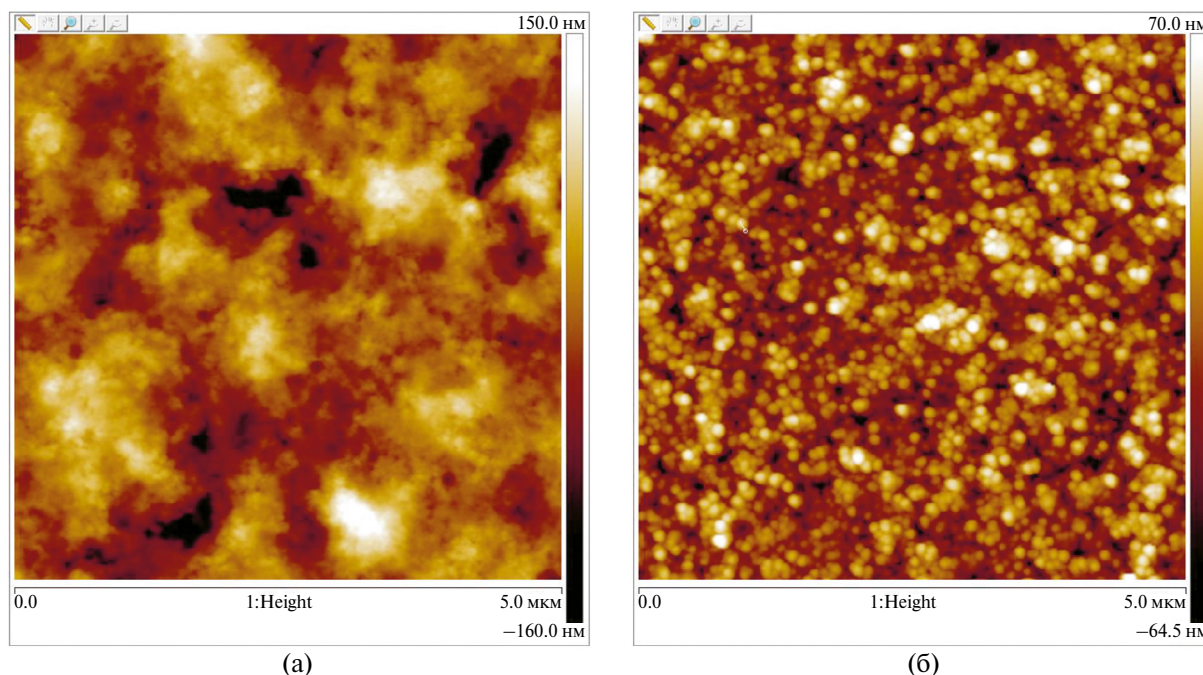


Рис. 9. АСМ-изображения поверхностей пленок ПЭДОТ, полученных на FTO-электроде, в присутствии NaFI (а) и NaClO₄ (б).

Исследование фотопроводимости в ИК-области спектра

Для композитных пленок ПЭДОТ, электроосажденных в 0.0014 М растворе NaFl, была исследована фотопроводимость в ИК-области спектра. Облучение ИК-светом в полосе от 700 до 1100 нм вызывает повышение тока в образцах со слоем композита ПЭДОТ–NaFl и не влияет на ток в образцах со слоем ПЭДОТ, синтезированным в растворе NaClO₄ в отсутствие фуллеренола (табл. 2). В диодных образцах фототок выше темнового тока примерно в 1.8 раз при напряжении обратного смещения (–40 мВ) и интенсивности ИК-освещения 110 мВт/см². ПЭДОТ имеет полосы поляронного и биполяронного поглощения (рис. 6), которые соответствуют диапазонам примерно от 760 до 1020 нм и от 1100 до 1850 нм соответственно, согласно расчетам [15]. Мы связываем фотопроводимость в композите ПЭДОТ–NaFl с тем, что после фотовозбуждения на уровень поляронного (биполяронного) состояния происходит перенос электрона на акцепторную молекулу NaFl, как показано на рис. 10. Перенос электрона на NaFl исключает релаксацию возбужденного электрона на основное состояние и повышает концентрацию подвижных свободных носителей заряда в слое композита. Введение NaFl в слой ПЭДОТ приводит к снижению темнового тока по сравнению с током в чистом ПЭДОТ (табл. 2) из-за уменьшения концентрации тепловых носителей заряда, поскольку NaFl способствует снижению

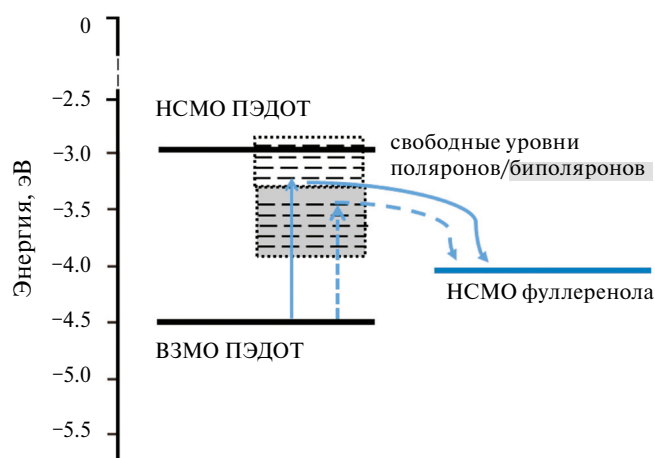


Рис. 10. Диаграмма электронных уровней молекул ПЭДОТ и NaFl (рис. 8), участвующих в поглощении фотонов в ИК-области спектра. Синими стрелками показано возбуждение электрона с основного уровня на уровень полярона или биполарона с переносом на уровень НСМО акцептора электронов – фуллеренола. Уровни поляронов и биполаронов даны согласно расчетам [15].

Таблица 2. Ток и фототок в образцах композита ПЭДОТ–NaFl и ПЭДОТ–NaClO₄ диодной структуры ITO/слой ПЭДОТ/C₆₀/BCP/Al под действием ИК-излучения (110 мВт/см²) при напряженности поля 1430 кВ/см

Состав слоя	Темновой ток, мкА/см ²	Фототок, мкА/см ²
ПЭДОТ–NaFl	1.01	1.78
ПЭДОТ–NaClO ₄	5.09	—

биполяронных состояний в ПЭДОТ, как видно на спектрах поглощения (рис. 6). Заметим, что в работе [20] наблюдали повышение тока в пленках ПЭДОТ: ПСС под действием ИК-излучения и связывали эффект с повышением подвижности носителей заряда из-за нагревания образца. В исследованных нами образцах ПЭДОТ–NaClO₄ влияния ИК-излучения на ток не наблюдалось.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые исследован процесс электрополимеризации ЭДОТ в водном растворе Na⁺-содержащего фуллерена с гидроксильными группами без фонового электролита. Электрохимическими и спектроскопическими методами показано, что фуллеренол входит в состав пленок ПЭДОТ. При этом он выступает как допирующий анион, компенсирующий положительные заряды на растущих цепях ПЭДОТ.

Спектральные и спектроскопические исследования показывают, что с увеличением концентрации фуллеренола на электроде формируются более длинные цепи ПЭДОТ. Шероховатость полученных композитных пленок больше в 2 раза, чем пленок ПЭДОТ, полученных в присутствии неорганического аниона.

Впервые показана фотопроводимость композита ПЭДОТ-фуллеренол в ближней ИК-области спектра. Предложенный механизм фотопроводимости связан с повышением концентрации носителей заряда за счет переноса фотовозбужденного электрона с ПЭДОТ на акцепторную молекулу фуллеренола.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность П.А. Трошину и О. Краевой (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за предоставление фуллеренола. Электронные спектры поглощения в УФ-видимой и ближней ИК-областях и АСМ-изображения поверхности пленок регистрировали на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-19-00884 (исследование фотофизических свойств), и Минобрнауки России (тема ИФХЭ РАН № 122011300052-1, электросинтез и исследование электрохимических и спектральных свойств).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fan, B., Wang, P., Wang, L., and Shi, G., Polythiophene/Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cell Fabricated via Electrochemical Co-Deposition, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2006, vol. 90, p. 3547. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.06.042>
2. Nasybulin, E., Cox, M., Kymissis, I., and Levon, K., Electrochemical Codeposition of Poly(Thieno[3,2-b]Thiophene) and Fullerene: An Approach to a Bulk Heterojunction Organic Photovoltaic Device, *Synth. Met.*, 2012, vol. 162, p. 10. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.10.024>
3. Reynoso, E., Durantini, A.M., Solis, C.A., Macor, L.P., Otero, L.A., Gervaldo, M.A., Durantini, E.N., and Heredia, D.A., Photoactive Antimicrobial Coating Based on a PEDOT-Fullerene C60 polymeric Dyad, *RSC Adv.*, 2021, vol. 11, p. 23519. <https://doi.org/10.1039/d1ra03417k>
4. Suárez, M.B., Aranda, C., Macor, L., Durantini, J., Heredia, D.A., Durantini, E.N., Otero, L., Guerrero A., and Gervaldo, M., Perovskite Solar Cells with Versatile Electropolymerized Fullerene as Electron Extraction Layer, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 292, p. 697. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.196>
5. Dominguez-Alfaro, A., Jéniffer Gómez, I., Alegret, N., Mecerreyes, D., and Prato, M., 2D and 3D Immobilization of Carbon Nanomaterials Into Pedot Via Electropolymerization of a Functional Bis-Edot Monomer, *Polymers*, 2021, vol. 13, p. 1. <https://doi.org/10.3390/polym13030436>
6. Alegret, N., Dominguez-Alfaro, A., Salsamendi, M., Gomez, I.J., Calvo, J., Mecerreyes, D., and Prato, M., Effect of the Fullerene in the Properties of Thin PEDOT/C60 Films Obtained by Co-Electrodeposition, *Inorganica Chim. Acta*, 2017, vol. 468, p. 239. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.04.059>
7. Dumitriu, C., Mousavi, Z., Latonen, R.M., Bobacka, J., and Demetrescu, I., Electrochemical Synthesis and Characterization of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Doped with Sulfonated Calixarenes and Sulfonated Calixarene-Fullerene Complexes, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 107, p. 178. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.140>
8. Bobylev, A.G., Kornev, A.B., Bobyleva, L.G., Shpagina, M.D., Fadeeva, I.S., Fadeev, R.S., Deryabin, D.G., Balzarini, J., Troshin, P.A., and Podlubnaya, Z.A., Fullerenolates: Metallated Polyhydroxylated Fullerenes with Potent Anti-Amyloid Activity, *Org. Biomol. Chem.*, 2011, vol. 9, p. 5714. <https://doi.org/10.1039/c1ob05067b>
9. Husebo, L.O., Sitharaman, B., Furukawa, K., Kato, T., and Wilson, L.J., Fullerenols Revisited as Stable Radical Anions, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, p. 12055. <https://doi.org/10.1021/ja047593o>
10. Troshin, P.A., Astakhova, A.S., and Lyubovskaya, R.N., Synthesis of Fullerenols from Halofullerenes, *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures*, 2005, vol. 13, p. 331. <https://doi.org/10.1080/15363830500237192>
11. Namazian, M., Lin, C.Y., and Coote, M.L., Benchmark Calculations of Absolute Reduction Potential of Ferricinium/Ferrocene Couple in Nonaqueous Solutions, *J. Chem. Theory Comput.*, 2010, vol. 6, p. 2721. <https://doi.org/10.1021/ct1003252>
12. Krukiewicz, K., Kruk, A., and Turczyn, R., Evaluation of Drug Loading Capacity and Release Characteristics of PEDOT/Naproxen System: Effect of Doping Ions, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 289, p. 218. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.011>
13. Gribkova, O.L. and Nekrasov, A.A., Spectroelectrochemistry of Electroactive Polymer Composite Materials, *Polymers*, 2022, vol. 14, p. 3201. <https://doi.org/10.3390/polym14153201>
14. Garreau, S., Duvail, J.L., and Louarn, G., Spectroelectrochemical Studies of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) in Aqueous Medium, *Synth. Met.*, 2001, vol. 125, p. 325. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00397-6](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00397-6)
15. Zozoulenko, I., Singh, A., Singh, S.K., Gueskine, V., Crispin, X., and Berggren, M., Polarons, Bipolarons, and Absorption Spectroscopy of PEDOT, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2019, vol. 1, p. 83. <https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00061>
16. Janssen, R.A.J., Smilowitz, L., Sariciftci, N.S., and Moses, D., Triplet-State Photoexcitations of Oligothiophene Films and Solutions, *J. Chem. Phys.*, 1994, vol. 101, p. 1787. <https://doi.org/10.1063/1.467757>
17. Peintler-Kriván, E., Tóth, P.S., and Visy, C., Combination of in Situ UV-Vis-NIR Spectro-Electrochemical and a.c. Impedance Measurements: A New, Effective Technique for Studying the Redox Transformation of Conducting Electroactive Materials, *Electrochem. commun.*, 2009, vol. 11, p. 1947. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.08.025>
18. Kabanova, V., Gribkova, O., and Nekrasov, A., Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Electrosynthesis in the Presence of Mixtures of Flexible-Chain and Rigid-Chain Polyelectrolytes, *Polymers*, 2021, vol. 13, p. 3866. <https://doi.org/10.3390/polym13223866>

19. Nekrasov, A.A., Nekrasova, N. V., Savel'ev, M.A., Khuzin, A.A., Barachevsky, V.A., Tulyabaev, A.R., and Tuktarov, A.R., Electrochemical Investigation of a Photochromic Spiropyran Containing a Pyrrolidinofullerene Moiety, *Mendeleev Commun.*, 2023, vol. 33, p. 505.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.06.021>
20. Meskers, S.C.J., van Duren, J.K.J., and Janssen, R.A.J., Stimulation of Electrical Conductivity in a π -Conjugated Polymeric Conductor with Infrared Light, *J. Appl. Phys.*, 2002, vol. 92, p. 7041.
<https://doi.org/10.1063/1.1519948>