

УДК 543.424.2

## ВОДОРАСТВОРИМЫЙ ФТАЛОЦИАНИН С ИОНОГЕННЫМИ ГРУППАМИ КАК МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАТРИЦА ДЛЯ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ 3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА<sup>1</sup>

© 2022 г. О. Л. Грибкова<sup>a</sup>, \*, В. А. Кабанова<sup>a</sup>, А. В. Ягодин<sup>a</sup>, А. А. Аверин<sup>a</sup>, А. А. Некрасов<sup>a</sup>, \*\*

<sup>a</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

\*e-mail: oxgribkova@gmail.com

\*\*e-mail: secp@elchem.ac.ru

Поступила в редакцию 18.02.2022 г.

После доработки 22.04.2022 г.

Принята к публикации 25.04.2022 г.

Исследована электрохимическая полимеризация 3,4-этилендиокситиофена (ЭДОТ) в присутствии водорастворимой натриевой соли окта(3',5'-дикарбоксифенокси)фталоцианината цинка, содержащей 16 ионогенных карбоксилатных групп. Электрохимическими и спектральными методами контроля хода электросинтеза показано, что полимеризация ЭДОТ в присутствии фталоцианината протекает с более высокими скоростями, чем в присутствии низкомолекулярного электролита (ацетат натрия). Ускорение электрополимеризации обсуждается на основе матричного эффекта локально-упорядоченных карбоксилатных групп фталоцианината по аналогии с матричной электрополимеризацией ЭДОТ в присутствии полиэлектролитов. Впервые изучены электронная и химическая структура, морфология, спектроскопические и сенсорные (аммиак) свойства композитных пленок ПЭДОТ, полученных в присутствии водорастворимого фталоцианината.

**Ключевые слова:** проводящие полимеры, ПЭДОТ, водорастворимый фталоцианин, электрохимическая полимеризация, спектроскопия, атомно-силовая микроскопия, сенсорные свойства на аммиак

DOI: 10.31857/S042485702211007X

### ВВЕДЕНИЕ

Проводящие полимеры, такие как поли-3,4-этилендиокситиофен (ПЭДОТ), полианилин и полипиррол обладают высокой электрической проводимостью, прозрачностью тонких пленок и стабильностью в окисленном состоянии [1]. Допирование проводящих полимеров приводит к изменению их электропроводности, а также электронной структуры, что сопровождается изменением оптических свойств в УФ-видимой и ближней ИК-областях спектра. Это позволяет использовать их в электрохромных дисплеях и оптических сенсорах газообразных или жидких веществ [2].

Разработка гибридных материалов на основе проводящих полимеров и фталоцианинов является перспективным направлением при создании химических и био сенсоров [3–5], электрохромных устройств [6, 7].

Фталоцианины могут быть связаны с проводящим полимером по трем механизмам: включение мономера проводящего полимера в молекулу фталоцианина, например ЭДОТ [6, 7]; присоединение фталоцианина к цепи проводящего полимера с использованием якорной группы, например аминфенила к цепи полианилина [8]; и наиболее популярный механизм — это использование фталоцианинов с ионогенными заместителями (карбоксилатными, сульфокислотными) в качестве заряд-компенсирующего аниона при электрополимеризации анилина [3, 9] и пиррола [4, 5]. Наибольшее количество работ посвящено электросинтезу полипиррола в присутствии фталоцианинов с карбоксилатными группами [10, 11] и сульфокислотными группами [4, 5, 12].

Ранее была показана перспективность создания оптических сенсоров на основе электрохимически полученных слоев проводящих полимеров [13–16]. Было проведено сравнительное исследование сенсорных свойств проводящих полимеров по отношению к аммиаку [13, 14].

В настоящей работе впервые исследована электрополимеризация ЭДОТ в присутствии во-

<sup>1</sup> Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

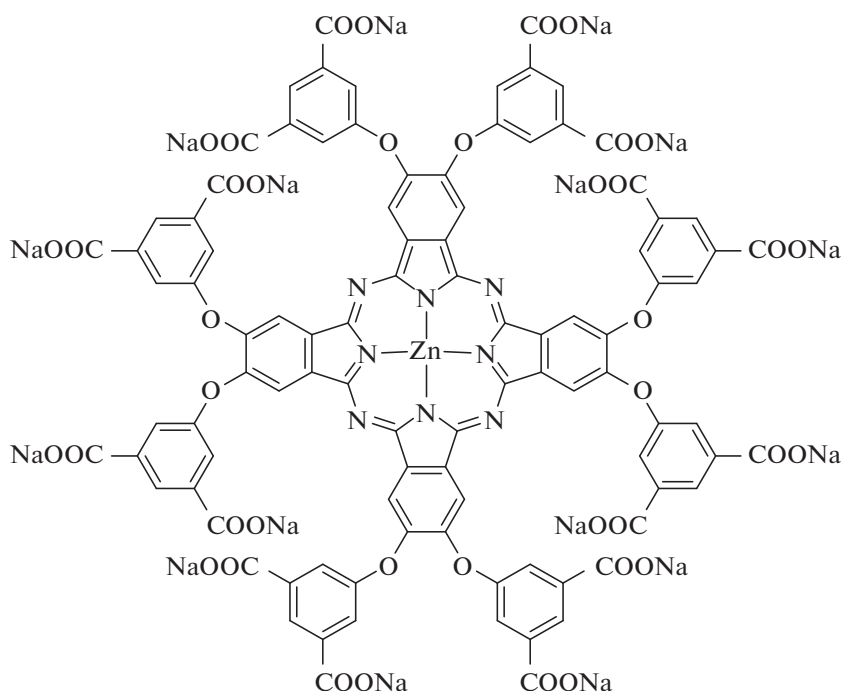


Рис. 1. Структура фталоцианината ZnPc.

дорастворимого фталоцианина на оптически прозрачных стеклянных электродах с проводящим слоем FTO, а также электродах с электроосажденным подслоем ПЭДОТ. В качестве водорастворимого фталоцианина с ионогенными заместителями нами был использован окта(3',5'-дикарбоксифенокси)фталоцианинат цинка в виде натриевой соли (в дальнейшем для краткости именуемой **ZnPc**), структура которого представлена на рис. 1. Он обладает 16 ионогенными карбоксилатными группами, которые способны к

диссоциации в водной среде и, соответственно, выступать в качестве противоионов для компенсации положительных зарядов в цепи проводящего полимера. Полученные пленки охарактеризованы с помощью спектроскопии в УФ-видимой–ИК-областях, спектроскопии комбинационного рассеяния и спектроскопии электрохимии в видимой–ИК-областях, а также атомно-силовой микроскопии. Изучены оптические сенсорные свойства полученных пленок по отношению к аммиаку.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез натриевой соли окта(3',5'-дикарбоксифенокси)фталоцианината цинка*

Для получения натриевой соли фталоцианината цинка **ZnPc**, содержащего 16 карбоксилатных групп, был проведен трехстадийный синтез, методика которого представлена в [17].

Структура комплекса была охарактеризована методами электронной спектроскопии поглощения (рис. 2) и ЯМР. Важно отметить, что в слабощелочных растворах комплекс находится в мономерном виде, тогда как переход к слабокислым средам приводит к частичному протонированию карбоксилатных групп, что вызывает агрегацию молекул комплекса в растворе. Исходя из спектров, приведенных в работе [18], рН раствора для синтеза был около 5.5, при этом выпадения осадка не наблюдалось.

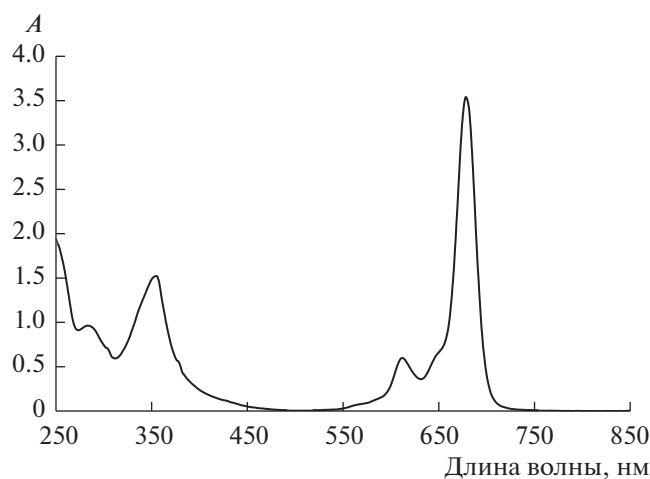


Рис. 2. Электронный спектр поглощения ZnPc в воде.

*Электрополимеризация ЭДОТ  
в присутствии ZnPc*

Для полимеризации ЭДОТ в присутствии ZnPc было выбрано мольное соотношение концентраций 4 : 1 (0.01 М ЭДОТ и 0.0025 М ZnPc), которое обеспечивает заведомый избыток карбоксилатных групп (16 : 4) по сравнению с мономерными звеньями образующихся цепей ПЭДОТ. Полимеризацию проводили в трехэлектродной ячейке в водной среде на оптически прозрачных электродах стекло–FTO (оксид олова, допированный фтором) площадью 1.3 см<sup>2</sup> и на электродах FTO с электроосажденным подслоем ПЭДОТ. 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 0.0–0.9 В при скорости развертки 50 мВ/с, потенциостатическом (ПС) при потенциалах 0.85 и 0.95 В, и гальваностатическом (ГС), при плотности тока 0.15 мА/см<sup>2</sup>, режимах. Полимеризацию ЭДОТ вели до достижения заряда 50 мКл/см<sup>2</sup>, которому соответствовала толщина пленок около 200 нм.

ЭДОТ (Sigma-Aldrich) перегоняли в атмосфере аргона, использовали свежеперегнанный продукт. Раствор фталоцианина в воде требуемой концентрации готовили за день до синтеза. Растворение мономера проводили при интенсивном перемешивании в течение 2 ч.

Подслои ПЭДОТ наносили на оптически прозрачные электроды стекло–FTO в ГС (0.05 мА/см<sup>2</sup>) режиме в водном растворе, содержащем 0.01 М ЭДОТ и 0.02 М натриевой соли поли-(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой) кислоты фирмы Aldrich, 15%-ный водный раствор,  $M_w \approx 2 \times 10^6$ . Натриевую соль (ПАМПСNa) получали нейтрализацией поликислоты эквимольным количеством водного раствора NaOH. Электроосаждение подслоя толщиной ~30 нм вели до достижения заряда электрополимеризации 10 мКл/см<sup>2</sup>. Затем на подслое ПЭДОТ–ПАМПСNa проводили полимеризацию ЭДОТ до достижения заряда 40 мКл/см<sup>2</sup>. При этом суммарный заряд составил 50 мКл/см<sup>2</sup>, а суммарная толщина слоев – около 200 нм.

Для сравнения на электродах FTO и FTO с подслоем ПЭДОТ–ПАМПСNa была выполнена потенциостатическая полимеризация ЭДОТ в присутствии низкомолекулярного электролита – ацетата натрия (CH<sub>3</sub>COONa), в дальнейшем для краткости обозначенного как NaAc. Синтез проводили из водных растворов, содержащих 0.01 М ЭДОТ и 0.04 М NaAc до достижения заряда 50 мКл/см<sup>2</sup>, которому соответствовала толщина

пленок около 100 нм. В этом случае меньшая толщина пленки может быть связана с отсутствием больших молекул фталоцианината и меньшим выходом полимеризации по току.

В процессе полимеризации ЭДОТ регистрировали электрохимические данные и одновременно *in situ* спектры оптического поглощения. Контроль и регистрацию электрохимических параметров синтеза осуществляли с помощью потенциостата Autolab PGSTAT204 (Metrohm, Нидерланды). Спектры оптического поглощения в процессе синтеза ПЭДОТ со скважностью 2 с, а также спектроскопические исследования полученных пленок при фиксированных потенциалах в водном растворе 0.5 М NaClO<sub>4</sub> (370–970 нм) проводили с помощью скоростного сканирующего однолучевого спектрофотометра Avantes 2048. Электронные спектры поглощения полученных пленок на воздухе в области 350–1750 нм снимали на спектрофотометре Shimadzu UV 3101. Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали с помощью рамановского конфокального микроскопа Renishaw InVia Reflex при возбуждении 633 нм He–Ne-лазером с интенсивностью менее 50 мкВт. Для фокусировки лазерного излучения на образец использовался 20× объектив (диаметр облучаемой площадки составлял ~3 мкм). Образцы устанавливали на неотражающей поверхности столика рамановского микроскопа.

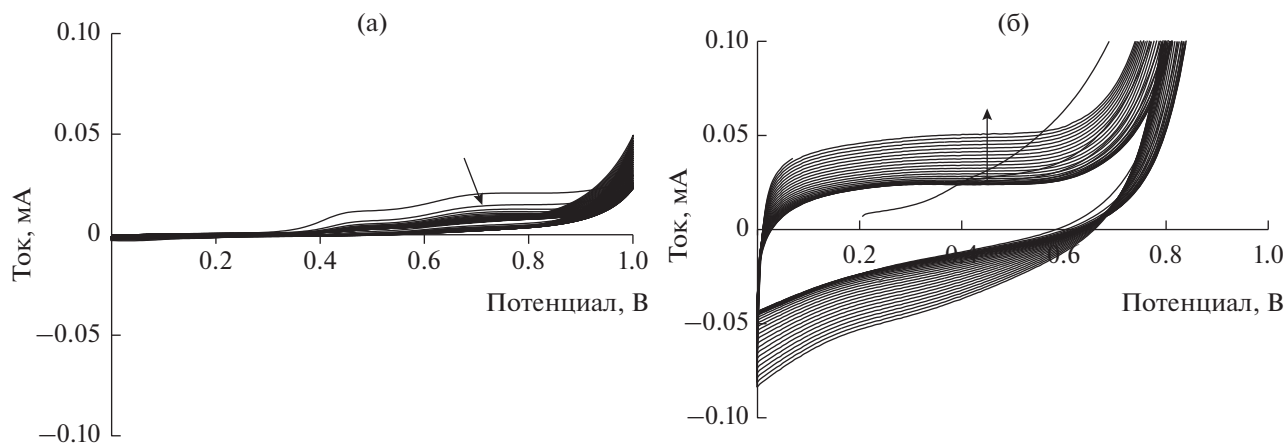
Морфологию поверхности композитных пленок, полученных в гальваностатическом режиме, проводили на атомно-силовом микроскопе (АСМ) EnviroScope с контроллером Nanoscope V (Bruker) в полуконтактном режиме.

Для исследования сенсорных свойств по отношению к аммиаку пленки композитов ПЭДОТ с ZnPc, а также в NaAc электроосаждали в ГС-режиме на электродах стекло–FTO. Толщина исследованных пленок составляла около 200 нм. Образцы фиксировали внутри закрытой ячейки, наполненной парами аммиака над его растворами различной концентрации, и регистрировали их оптический отклик в зависимости от времени в спектральной области УФ-видимого–ИК-диапазона (370–970 нм) с использованием спектрофотометра AvaSpec 2048. Скважность записи спектров составляла 2 с.

Время отклика ( $t_{от}$ ) определяли как время, необходимое для достижения 90% общего изменения поглощения ( $A$ ), измеренного при 500 нм. Амплитуда отклика сенсора ( $\Delta A$ ) была рассчитана как:

$$\Delta A = (A_{\text{NH}_3} - A_{\text{возд}}) / A_{\text{возд}} \times 100\%,$$

где  $A_{\text{NH}_3}$  – поглощение, когда образец подвергается воздействию NH<sub>3</sub>, а  $A_{\text{возд}}$  – поглощение, когда образец находится на воздухе.



**Рис. 3.** Циклические вольтамперограммы при осаждении пленки ПЭДОТ из водного раствора 0.01 М ЭДОТ и 0.0025 М ZnPc на электроде FTO: (а) без подслоя; (б) с подслоем ПЭДОТ–ПАМПСNa.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Электрополимеризация ЭДОТ в присутствии ZnPc*

На рис. 3а представлены циклические вольтамперограммы (ЦВ) в процессе осаждения пленки ПЭДОТ на чистом FTO-электроде. Видно, что на начальном этапе происходит окисление фталоцианината в области потенциалов 0.4–0.9 В и постепенное блокирование поверхности электрода продуктами его окисления, поскольку использованный нами фталоцианинат обладает значительной гидрофобной частью и “коронай” из гидрофильных карбоксилатных групп. Расширение диапазона циклирования также не позволило выйти на режим роста пленки.

Была проведена электрополимеризация ЭДОТ в режиме циклирования потенциала в присутствии ZnPc на FTO-электроде с подслоем комплекса ПЭДОТ–ПАМПСNa (рис. 3б). Видно, что характер эволюции формы ЦВ-кривых кардинально отличается от случая электрополимеризации на чистом FTO-электроде, демонстрируя на порядок более высокие токи и устойчивый рост редокс-емкости пленки ПЭДОТ в области 0–0.6 В по мере увеличения числа циклов. При этом окисления фталоцианина не наблюдается.

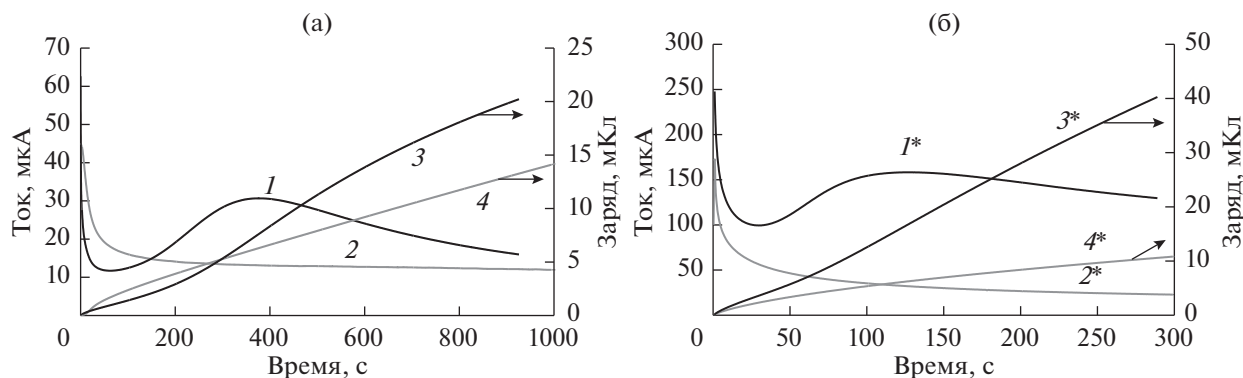
Синтез ПЭДОТ без подслоя оказалось возможным провести в гальваностатическом и потенциостатическом режимах. Однако, пленки без подслоя получаются менее однородные по площади. Для сравнения на подслое и без него была также выполнена электрополимеризация ЭДОТ в присутствии низкомолекулярного электролита NaAc с таким же количеством карбоксилатных групп по отношению к мономеру (4 : 1), как и в случае фталоцианина.

Потенциостатический синтез ПЭДОТ в присутствии фталоцианината на подслое ПЭДОТ–

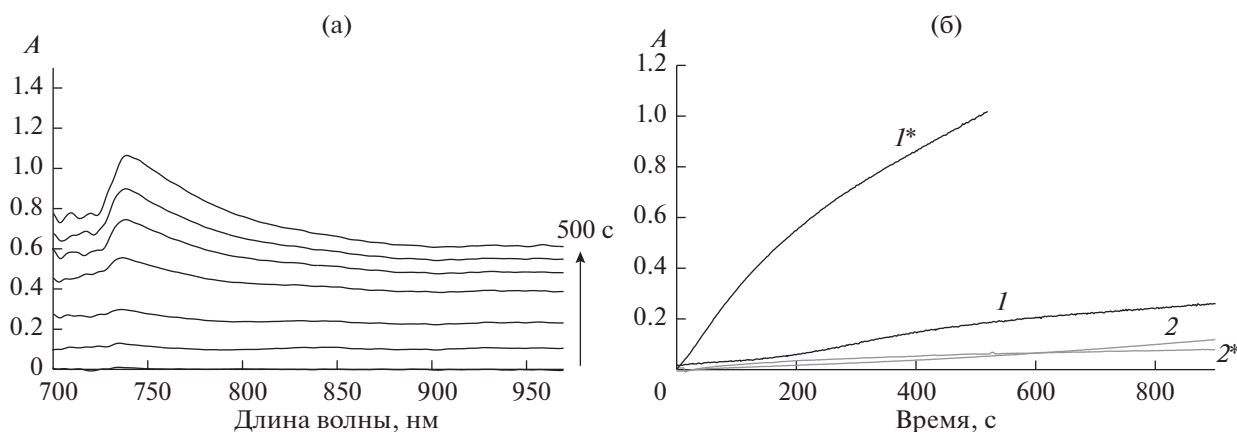
ПАМПСNa проводили при потенциале 0.85 В. Без подслоя ПЭДОТ потенциостатический синтез был возможен только при 0.95 В. На рис. 4а, 4б представлены изменения тока и заряда при синтезе композитов. Из формы кривой изменения тока видно, что в ацетате формирование пленки идет в основном на начальных этапах синтеза как на подслое, так и без него, что говорит о затрудненном формировании пленки ПЭДОТ в данных условиях. Форма токовой кривой для пленки композита ПЭДОТ–ZnPc является характерной для синтеза ПЭДОТ в водных растворах [19]. Из сравнения изменения зарядов видно, что полимеризация ЭДОТ в присутствии фталоцианината в обоих случаях идет быстрее чем в ацетате.

Параллельно с регистрацией электрохимических параметров процесса регистрировали электронные спектры поглощения в процессе синтеза. На рис. 5а представлено изменение спектров при росте пленки ПЭДОТ на электроде без подслоя в присутствии фталоцианината. В виду поглощения ZnPc в растворе синтеза в областях менее 470 и 550–730 нм (рис. 2), для исследования был выбран спектральный диапазон в длинноволновой области. Из сравнения изменения поглощения на длине волны 750 нм (рис. 5б) четко видно, что электросинтез ПЭДОТ в присутствии ZnPc идет с заметно большей скоростью, чем в ацетате натрия как на подслое, так и без него.

При сравнении динамики роста потенциала при электрополимеризации ЭДОТ в гальваностатическом режиме видно, что без подслоя синтез, как в присутствии ZnPc, так и ацетата натрия, идет при более высоком потенциале, а в ацетате потенциал начинает расти (рис. 6), приводя к перекислению пленки ПЭДОТ [19]. При этом синтез в присутствии ZnPc проходит при более низких и более стабильных потенциалах, чем в ацетате.

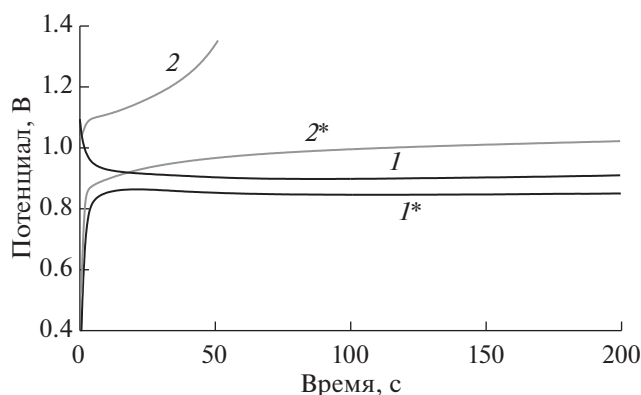


**Рис. 4.** Динамика изменения тока и заряда в процессе ПС электрополимеризации 0.01 М ЭДОТ на электродах: FTO без подслоя (а) в присутствии 0.0025 М ZnPc (ток – кривая 1, заряд – 3) или 0.04 М NaAc (ток – 2, заряд – 4); FTO с подслоем ПЭДОТ–ПАМПСNa (б) в присутствии 0.0025 М ZnPc (ток –  $I^*$ , заряд –  $3^*$ ) или 0.04 М NaAc (ток –  $2^*$ , заряд –  $4^*$ ).

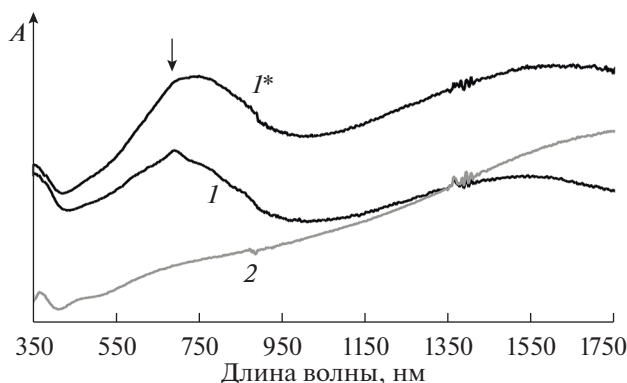


**Рис. 5.** Динамика изменения спектров поглощения (а) и поглощения при 750 нм (б) в процессе ПС электрополимеризации 0.01 М ЭДОТ на электродах: FTO без подслоя в присутствии 0.0025 М ZnPc (1) или 0.04 М NaAc (2); FTO с подслоем ПЭДОТ–ПАМПСNa в присутствии 0.0025 М ZnPc ( $I^*$ ) или 0.04 М NaAc ( $2^*$ ).

Из представленных данных очевидно, что синтез ПЭДОТ в присутствии ZnPc, содержащего 16 карбоксилатных групп, протекает с заметно более высокой скоростью, чем в ацетате натрия с таким же соотношением карбоксилатных групп к ЭДОТ. Подобное ускорение электрополимеризации ЭДОТ ранее наблюдалось нами в присутствии полимерных сульфокислотных электролитов (например, поли-4-стиролсульфокислоты (ПССК) и ПАМПСК) [20]. Причем, в большей степени оно проявлялось в случае синтеза ПЭДОТ в присутствии более гидрофобной поликислоты ПССК. По аналогии с этим случаем ускорение электрополимеризации ЭДОТ в присутствии ZnPc, по нашему мнению, может также быть связано с предварительной ассоциацией молекул ЭДОТ с гидрофобным гетероциклическим кольцом фталоцианината и высокой локальной кон-



**Рис. 6.** Динамика изменения потенциала в процессе ГС-осаждения пленок ПЭДОТ на электроде FTO: без подслоя в присутствии 0.0025 М ZnPc (1) или 0.04 М NaAc (2); с подслоем ПЭДОТ–ПАМПСNa в присутствии 0.0025 М ZnPc ( $I^*$ ) или 0.04 М NaAc ( $2^*$ ).



**Рис. 7.** Электронные спектры поглощения пленок ПЭДОТ–ZnPc, электроосажденных на FTO (1), на подслое (1\*) и без подслоя ПЭДОТ–ПАМПСNa (2).

центрацией периферийных ионогенных карбоксилатных групп, что создает благоприятные условия для роста цепи ПЭДОТ и компенсации положительных зарядов формирующихся катион-радикалов. Иначе говоря, данный фталоцианин выступает в качестве молекулярной матрицы для синтеза проводящего полимера.

#### *Электронная спектроскопия в УФ-видимой и ближней ИК-областях*

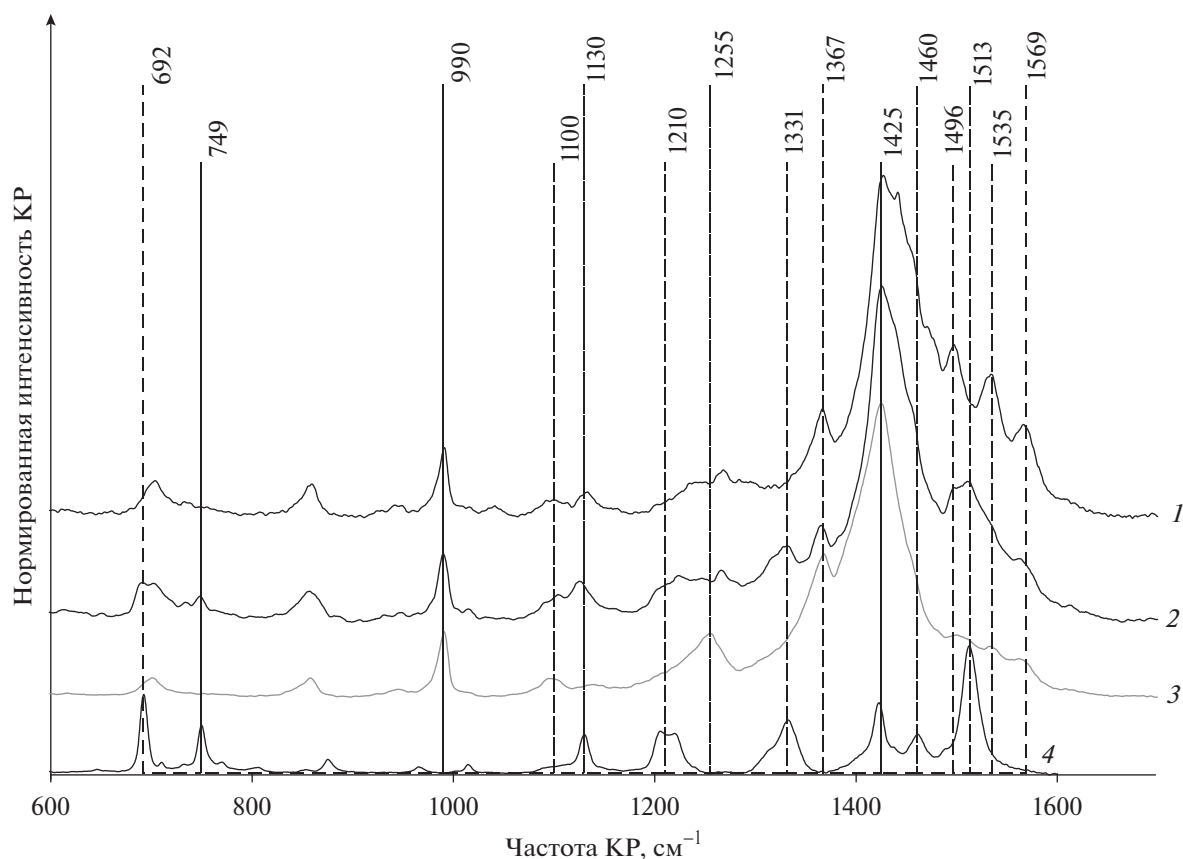
Электронная структура полученных пленок композитов была охарактеризована методом спектроскопии в УФ-видимой и ближней ИК-областях. На рис. 7 приведены электронные спектры поглощения подслоя ПЭДОТ–ПАМПСNa и пленок, нанесенных на FTO и подслою композитов. Видно, что спектры композитов имеют характерные формы спектров ПЭДОТ в полуокисленной форме, соответственно, а также наблюдается небольшой максимум на 700 нм в случае композита ПЭДОТ–ZnPc без подслоя (кривая 2) и небольшое плечо на 700 нм в случае композита ПЭДОТ, нанесенного на подслою, соответствующие поглощению фталоцианина (рис. 2). Необходимо отметить, что для всех пленок композитов ПЭДОТ, по сравнению с подслоем ПЭДОТ–ПАМПСNa, спектр которого свидетельствует о том, что он находится в высокопроводящем окисленном состоянии [21], видны выраженные максимумы поглощения около 750 и 1550 нм, характерные для ПЭДОТ с низкой степенью допирования в поларонном состоянии [22]. Их сдвиг в коротковолновую область может быть связан с короткой длиной сопряжения полимера [23]. Меньшее поглощение в области >1350 нм для пленки композита ПЭДОТ–ZnPc, нанесенного без подслоя, наблюдается из-за отсутствия поглощения подслоя в этой области.

#### *Спектроскопия комбинационного рассеяния*

Химическая структура композита ПЭДОТ–ZnPc была исследована методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Для удобства сравнения спектров композитов ПЭДОТ было проведено их нормирование на интенсивность линии  $990\text{ см}^{-1}$  – деформационные колебания в оксиэтиленовом кольце ПЭДОТ. На рис. 8 представлены нормированные спектры КР, снятые на воздухе, образцов пленок комплексов ПЭДОТ–ZnPc, нанесенных на подложки FTO–стекло в ПД-режиме на подслою ПЭДОТ–ПАМПСNa (кривая 1) и в ПС-режиме на подложки FTO–стекло без подслоя (кривая 2). В качестве образца сравнения ПЭДОТ была изготовлена специальная пленка комплекса ПЭДОТ–ПАМПСNa на подложке FTO–стекло без подслоя, сопоставимая по толщине с ПЭДОТ–ZnPc на подслою, чтобы избежать влияния толщины слоя на интенсивность поглощения излучения лазера (рис. 8, кривая 3). Также был изготовлен образец сравнения фталоцианина методом полива его водного раствора на стеклянную подложку (кривая 4). Этот спектр нормировали на произвольную величину, подобранную для удобства визуального сравнения.

Несмотря на присутствие явных дополнительных линий в спектрах комплекса ПЭДОТ–ZnPc, его форма близка к спектру ПЭДОТ, входящего в его состав, и подслоя ПЭДОТ–ПАМПСNa (кривая 3). Основными характерными линиями ПЭДОТ, которые обнаружены ранее и в спектрах комплексов ПЭДОТ с полиэлектролитами [24], положения линий по источнику даны в скобках,  $\text{см}^{-1}$ : 1569(1570) – биполярные структуры, 1496(1502) – ассиметричные валентные колебания C=C, 1425(1430) – симметричные валентные колебания C=C, 1367(1371) – валентные колебания связей  $C_{\beta}-C_{\beta}$  в тиофеновом кольце, 1255(1260) – валентные колебания связей  $C_{\alpha}-C_{\alpha}$  между тиофеновыми кольцами в цепи полимера, 990(992) – деформационные колебания в оксиэтиленовом кольце ПЭДОТ. Небольшие отклонения в положении линий, возможно, связаны с другой степенью окисленности ПЭДОТ в комплексе с ZnPc.

Наиболее заметными отличиями от спектра ПЭДОТ–ПАМПСNa характеризуется спектр более тонкой пленки комплекса ПЭДОТ–ZnPc, полученный в ПС-режиме на подложке без подслоя (рис. 8, кривая 2). В нем появляются КР-линии, характерные для спектра ZnPc (кривая 4) [25], положения линий по источнику даны в скобках,  $\text{см}^{-1}$ : 692(692) – деформация макроцикла, 749(754) – деформационные колебания C–H и C–C–C, 1130(1114) – валентные C–C и деформационные C–H колебания, 1210, 1331(1325) – деформация пиррольного кольца, 1460(1438) – валентные колебания в изоиндольном кольце, 1513(1513 [26]) –



**Рис. 8.** Нормированные (интенсивность линии  $990\text{ см}^{-1}$  – оксиэтиленовое кольцо ПЭДОТ) спектры КР при возбуждении лазером  $632\text{ нм}$  пленок, нанесенных на подложки FTO–стекло: (1) ПЭДОТ–ZnPc (ПД-режим) на подслое ПЭДОТ–ПАМПСNa; (2) ПЭДОТ–ZnPc (ПС-режим); (3) ПЭДОТ–ПАМПСNa (ГС-режим); (4) ZnPc (полив из водного раствора на стекло).

валентные колебания C–N в индольном кольце. Необходимо учитывать, что положение и интенсивность линий в спектре композитной пленки могут быть искажены наличием полимерной матрицы ПЭДОТ.

В спектре более толстой композитной пленки ПЭДОТ–ZnPc, полученной в ПД-режиме на подслое (рис. 8, кривая 1) КР-линии ZnPc менее выражены, но явно влияют на амплитуду сигнала в областях около  $1130$ ,  $1210$  (пик),  $1460$  (плечо) и  $1530\text{ см}^{-1}$ .

Таким образом установлено, что ZnPc входит в состав композитных пленок ПЭДОТ–ZnPc.

### Морфология

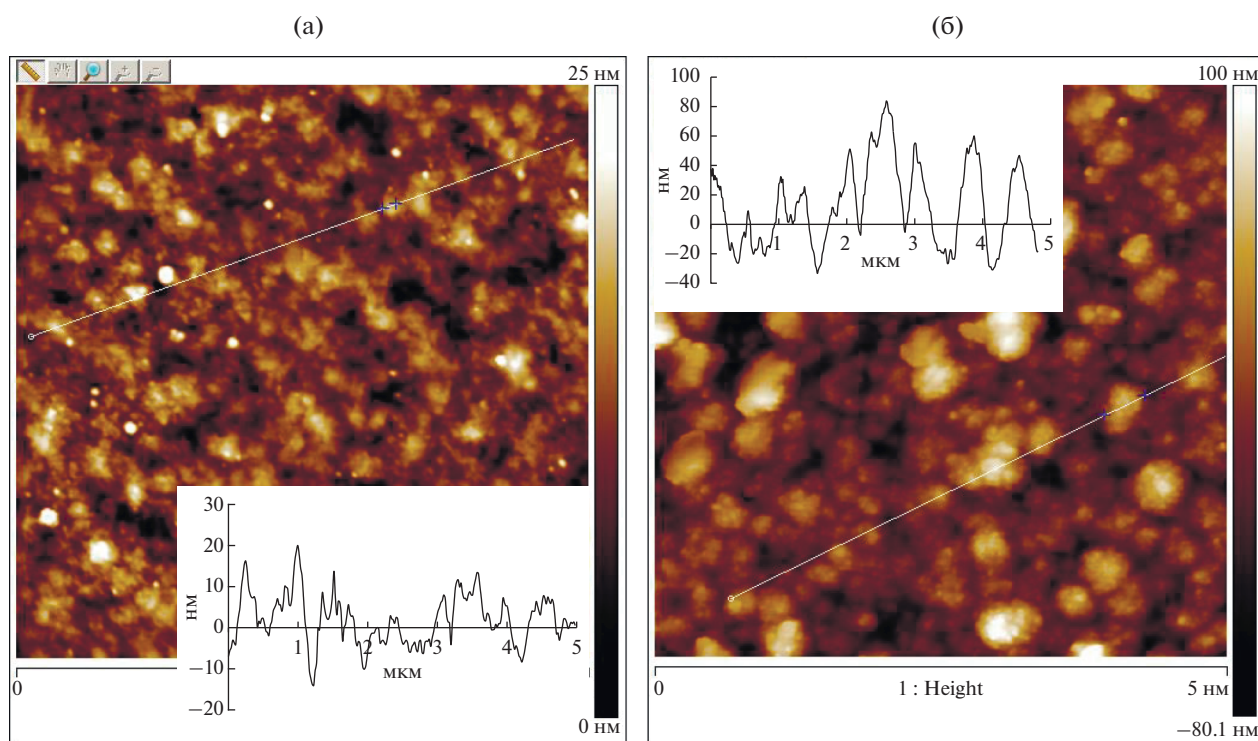
Морфологию поверхности слоев ПЭДОТ–ZnPc исследовали методом АСМ. Результаты представлены на рис. 9. Поверхность пленки ПЭДОТ–ZnPc без подслоя имеет низкую шероховатость ( $R_q = 5.7\text{ нм}$ ) и состоит из глобул с латеральными размерами  $100\text{--}200\text{ нм}$  и высотой  $10\text{--}15\text{ нм}$ . Поверхность ПЭДОТ–ZnPc на подслое ПЭДОТ–

ПАМПСNa характеризуется умеренной шероховатостью ( $R_q = 28.1\text{ нм}$ ) и составлена из больших (латеральные размеры в диапазоне  $400\text{--}500\text{ нм}$ , высота  $60\text{--}80\text{ нм}$ ) и более мелких (размером  $200\text{--}300\text{ нм}$  и высотой  $30\text{--}40\text{ нм}$ ) глобул. По этим параметрам морфология поверхности ПЭДОТ–ZnPc напоминает подслоя ПЭДОТ–ПАМПСNa [16].

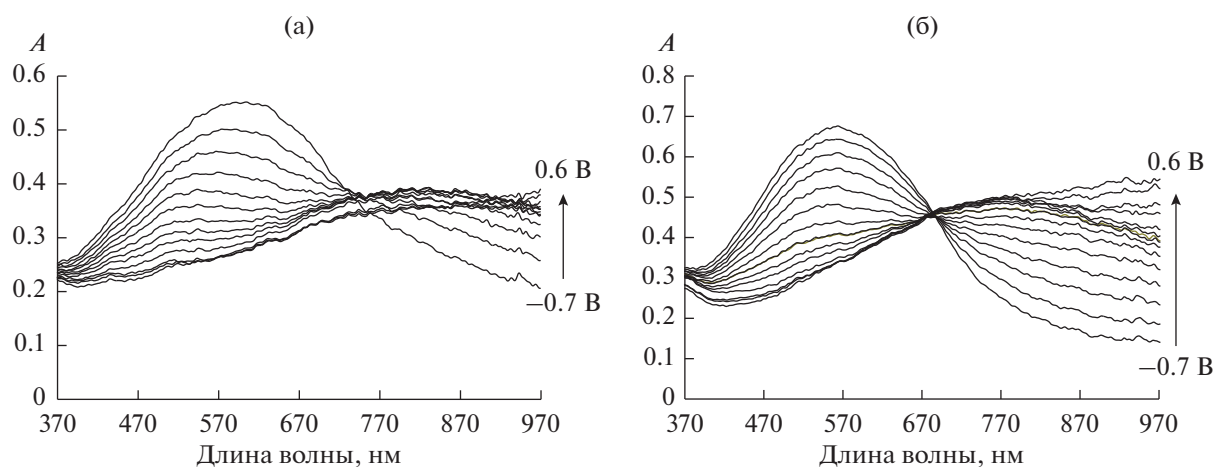
### Спектроэлектрохимические исследования

Перед спектроэлектрохимическими исследованиями пленки предварительно циклировали ( $50\text{ мВ/с}$ ) в  $0.5\text{ М}$  растворе  $\text{NaClO}_4$  в диапазоне от  $-0.3$  до  $0.9\text{ В}$ , до получения стабильной кривой.

На спектрах поглощения при фиксированных потенциалах пленок ПЭДОТ, полученных в присутствии ацетата натрия, при низких потенциалах наблюдается полоса около  $600\text{ нм}$ , обусловленная  $\pi\text{--}\pi^*$ -переходами восстановленной формы ПЭДОТ (рис. 10а). При увеличении потенциала (окисление) интенсивность данной полосы снижается, при этом одновременно формируется полоса поглощения около  $800\text{ нм}$  (поляронная форма окисленного ПЭДОТ) и происходит увеличе-



**Рис. 9.** АСМ-изображения поверхностей и профили сечения вдоль белых линий пленок ПЭДОТ–ZnPc, полученных на FTO-электроде (а) и FTO с подслоем ПЭДОТ–ПАМПСNa (б).



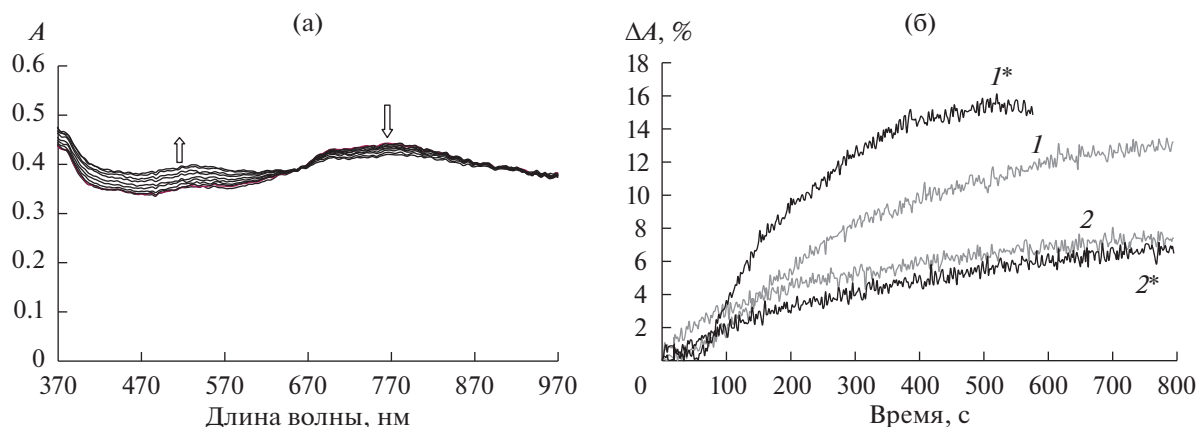
**Рис. 10.** Спектры электронного поглощения при фиксированных потенциалах пленок композитов, полученных на FTO-электроде с подслоем ПЭДОТ–ПАМПСNa в присутствии NaAc (а) и в присутствии ZnPc (б), измеренные в 0.5 М NaClO<sub>4</sub> водном растворе.

ние поглощения в ближней ИК-области спектра (биполярная форма) [27]. В соответствии с данными работы [28] можно говорить, что наблюдается двухстадийное окисление, связанное с сильным и слабым взаимодействием окисленных фрагментов полимера с анионами. В целом можно отметить, что наблюдаемые изменения оптических спектров при окислении пленки ПЭДОТ,

полученной в присутствии ацетата натрия, являются характерными для пленок ПЭДОТ, исследуемых в водной среде [16, 21].

Заметные отличия в характере изменения спектров поглощения наблюдаются для пленки композита ПЭДОТ с ZnPc (рис. 10б). Видно, что максимумы полос поглощения восстановленных (~500 нм) и поляронных фрагментов (~700–750 нм)





**Рис. 11.** Изменение спектров оптического поглощения пленки ПЭДОТ–ZnPc (а) и оптические отклики пленок на 500 нм (б) ПЭДОТ–ZnPc без подслоя (1), на подслое (1\*) и ПЭДОТ–NaAc без подслоя (2), на подслое (2\*), обработанных в парах 25 ppm NH<sub>3</sub>.

ПЭДОТ сдвинуты в коротковолновую область. Характерно, что наблюдается только одна изобесчечная точка, что свидетельствует о преимущественном преобразовании нейтральной формы ПЭДОТ в поляронную без дальнейшего перехода в биполяронную. Аналогичное гипсохромное смещение максимумов спектров оптического поглощения, а также затрудненное образование биполяронной формы наблюдались для ПЭДОТ, полученного при увеличении содержания сульфированного полиэфира [29], а также для пленок ПЭДОТ, синтезированных в присутствии жесткоцепных поликислот [20, 24] и смеси поликислот различной структуры [16]. Оно было объяснено образованием коротких цепей ПЭДОТ, жестко связанных с полимерной матрицей.

*Сенсорные свойства слоев композитов по отношению к аммиаку*

На рис. 11а показаны изменения в спектрах оптического поглощения пленки ПЭДОТ–ZnPc при воздействии 25 ppm NH<sub>3</sub>. Видно, что характерное для восстановления ПЭДОТ изменение

поглощения наблюдается в областях 450–500 и 800–850 нм. Наибольшее изменение для всех исследованных композитов происходит при 500 нм, поэтому значения амплитуды отклика ΔА были рассчитаны для этой длины волны (рис. 11б). В коммерческом устройстве для обнаружения изменений поглощения в этом диапазоне длин волн можно использовать синий или сине-зеленый светодиод, излучающий в диапазоне (450 < λ < 500 нм). Все рассчитанные значения амплитуд и времени отклика представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что пленка ПЭДОТ–ZnPc на подслое ПЭДОТ–ПАМПСNa демонстрирует наибольшую амплитуду отклика и самое короткое время отклика. Пленки ПЭДОТ, полученные в присутствии NaAc, имеют значительно меньшую амплитуду отклика, практически независимо от наличия подслоя ПЭДОТ–ПАМПСNa. Интересно отметить, что подслоем ПЭДОТ–ПАМПСNa, как показано ранее [16], имеет такие же характеристики, как и ПЭДОТ, полученный в NaAc.

Такое улучшение характеристик оптического сенсора на аммиак при использовании композита

**Таблица 1.** Значения амплитуды (ΔА) и времени (t<sub>от</sub>) оптического отклика пленок композитов ПЭДОТ на присутствие паров аммиака (25 ppm) в воздухе

Сенсорный слой	ΔА <sub>500 нм</sub> , %	t <sub>от</sub> , с
ПЭДОТ–ПАМПСNa/ПЭДОТ–ZnPc	15.5	328
ПЭДОТ–ZnPc	12.6	468
ПЭДОТ–ПАМПСNa/ПЭДОТ–NaAc	6.6	416
ПЭДОТ–NaAc	7.3	372
ПЭДОТ–ПАМПСNa [16]	5.5	346

ПЭДОТ с фталоцианином можно объяснить на основании спектроэлектрохимических данных. Как было показано выше для пленок ПЭДОТ, полученных в присутствии фталоцианината, характерен только один переход от поляронной формы к восстановленной. Аналогичное улучшение показателей мы наблюдали при использовании в качестве сенсорных слоев ПЭДОТ, полученного в присутствии смеси полимерных сульфокислот [16], для которого был также характерен одностадийный редокс-переход. Лучшие показатели для пленки на подслое по сравнению с композитной пленкой ПЭДОТ без подслоя могут быть объяснены большей шероховатостью ее поверхности (рис. 9б), что приводит к увеличению площади контакта пленки с аммиаком.

В данной работе мы не исследовали влияние центрального атома фталоцианина на сенсорные свойства, хотя вполне возможно, что в результате замены цинка на, например, никель или медь можно достичь еще более высокой чувствительности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами *in situ* спектроскопии в видимой–ближней ИК-областях спектра с одновременным контролем электрохимических параметров синтеза показано, что использование водорастворимого ZnPc при электрохимической полимеризации ЭДОТ приводит к ускорению синтеза по сравнению с электросинтезом в низкомолекулярном электролите (ацетате натрия) при таком же соотношении карбоксилатных групп к мономерным звеньям. Такое ускорение электрополимеризации объясняется матричным эффектом, заключающимся в предварительной ассоциации молекул ЭДОТ с гидрофобным гетероциклическим кольцом фталоцианината и высокой локальной концентрации заряд-компенсирующих карбоксилатных групп.

Методами спектроскопии в УФ-видимой–ближней ИК-областях и спектроскопии комбинационного рассеяния изучена электронная и химическая структура полученных композитов и показано, что фталоцианинат входит в состав электроосажденной пленки ПЭДОТ.

Спектроэлектрохимические исследования показывают, что для полученных композитов характерен одностадийный редокс-переход из восстановленного в окисленное состояние. Это может быть связано с образованием коротких цепей ПЭДОТ, жестко связанных с матрицей фталоцианината.

Электроосажденные пленки ПЭДОТ–ZnPc были протестированы в качестве чувствительных слоев в оптических сенсорах на содержание аммиака в воздухе. Показано, что они могут обнару-

живать аммиак при концентрации 25 ppm (ПДК рабочей зоны). При этом они демонстрируют лучшие сенсорные характеристики по сравнению с пленками ПЭДОТ, полученными в ацетате натрия и ПАМПСNa благодаря тому, что при воздействии аммиака происходит быстрый одностадийный переход от поляронной формы ПЭДОТ к восстановленной.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Эта статья посвящается памяти Олега Александровича Петрия, выдающегося ученого, педагога и сердечного собеседника, оказавшего неоценимое влияние на научную биографию авторов статьи (О.Л. Грибковой и А.А. Некрасова).

Электронные спектры поглощения в УФ-видимой и ближней ИК-областях, спектры комбинационного рассеяния и АСМ-изображения поверхности пленок регистрировали на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-29-08048\_мк) и Минобрнауки России (исследование сенсорных свойств разработанных композитов).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. John, R. Reynolds, Barry, C. and Thompson, T.A.S., *Handbook of Conducting Polymers, Fourth Edition – 2 Volume Set*; Reynolds, J.R., Thompson, B.C., and Skotheim, T.A., Eds.; CRC Press, 2019; ISBN 9781351660235
2. Lange, U., Roznyatovskaya, N.V., and Mirsky, V.M., Conducting polymers in chemical sensors and arrays, *Anal. Chim. Acta*, 2008, vol. 614, p. 1. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.02.068>
3. Borgohain, R., Kumar Boruah, P., and Baruah, S., Heavy-metal ion sensor using chitosan capped ZnS quantum dots. *Sensors Actuators, B Chem.*, 2016, vol. 226, p. 534. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.11.118>
4. Sizun, T., Patois, T., Bouvet, M., and Lakard, B., Microstructured electrodeposited polypyrrole-phthalocyanine hybrid material, from morphology to ammonia sensing, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, p. 25246. <https://doi.org/10.1039/c2jm35356c>
5. Patois, T., Sanchez, J.B., Berger, F., Fievet, P., Segut, O., Moutarlier, V., Bouvet, M., and Lakard, B., Elaboration of ammonia gas sensors based on electrodeposited polypyrrole – Cobalt phthalocyanine hybrid films,

- Talanta*, 2013, vol. 117, p. 45.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.08.047>
6. Guo, Y., Hao, X., Tao, Y., Zhang, C., and Cheng, H., Preparation, characterizations and electrochromic properties of copolymers containing 5, 10, 15, 20-tetra(thienyl) porphyrin and thiophene derivatives, *Synth. Met.*, 2019, vol. 258, p. 116202.  
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.116202>
  7. Solis, C., Baigorria, E., Milanesio, M.E., Morales, G., Durantini, E.N., Otero, L., and Gervaldo, M., Electrochemical polymerization of EDOT modified Phthalocyanines and their applications as electrochromic materials with green coloration, and strong absorption in the Near-IR, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 213, p. 594.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.086>
  8. Pari, M. and Reddy, K.R.V., A Facile Cobalt(II) Tetra Amino Phthalocyanine Ingrained Polyoxy Aniline (PANI) Nano-fiber Film Layer Based Electrode Material for Amperometric Determination of Thiocyanate, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2020, vol. 30, p. 3511.  
<https://doi.org/10.1007/s10904-020-01515-8>
  9. Milczarek, G., Self-doped polyaniline films prepared by electropolymerization in the presence of sulfonated nickel phthalocyanine, *Thin Solid Films*, 2009, vol. 517, p. 6100.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.04.055>
  10. Vijayanathan, V., Venkatachalam, S., and Krishnamurthy, V.N., Oligomeric metallo phthalocyanine-incorporated conducting polymers, *Synth. Met.*, 2000, vol. 114, p. 273.  
[https://doi.org/10.1016/s0379-6779\(00\)00247-2](https://doi.org/10.1016/s0379-6779(00)00247-2)
  11. Vijayanathan, V., Venkatachalam, S., and Krishnamurthy, V.N., Electroactive polymeric thin film based on polypyrrole incorporating metallophthalocyanine polymer, *Polymer (Guildf)*, 1993, vol. 34, p. 1095.  
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90235-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90235-3)
  12. Muthuraman, G., Shim, Y.B., Yoon, J.H., and Won, M.S., Simultaneous immobilization of cobalt tetrasulfonated phthalocyanine during electropolymerization of pyrrole in presence of surfactants: A study of film morphology and its conductivity, *Synth. Met.*, 2005, vol. 150, p. 165.  
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.02.002>
  13. Gribkova, O., Kabanova, V., Tverskoy, V., and Nekrasov, A., Comparison of Optical Ammonia-Sensing Properties of Conducting Polymer Complexes with Polysulfonic Acids, *Chemosensors*, 2021, vol. 9, p. 206.  
<https://doi.org/10.3390/chemosensors9080206>
  14. Ismail, A.H., Mohd Yahya, N.A., Yaacob, M.H., Mahdi, M.A., and Sulaiman, Y., Optical ammonia gas sensor of poly(3,4-polyethylenedioxythiophene), polyaniline and polypyrrole: A comparative study, *Synth. Met.*, 2020, vol. 260, p. 116294.  
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116294>
  15. Lakard, B., Carquigny, S., Segut, O., Patois, T., and Lakard, S., Gas Sensors Based on Electrodeposited Polymers, *Metals (Basel)*, 2015, vol. 5, p. 1371.  
<https://doi.org/10.3390/met5031371>
  16. 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 (Basel)*, 2021, vol. 13, p. 3866.  
<https://doi.org/10.3390/polym13223866>
  17. Liu, W., Jensen, T.J., Fronczek, F.R., Hammer, R.P., Smith, K.M., and Vicente, M.G.H., Synthesis and cellular studies of nonaggregated water-soluble phthalocyanines, *J. Med. Chem.*, 2005, vol. 48, p. 1033.  
<https://doi.org/10.1021/jm049375b>
  18. MacHacek, M., Kollár, J., Miletin, M., Kučera, R., Kubát, P., Šimunek, T., Nováková, V., and Zimčík, P., Anionic hexadeca-carboxylate tetrapyrrolineporphyrin: Synthesis and in vitro photodynamic studies of a water-soluble, non-aggregating photosensitizer, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 10064.  
<https://doi.org/10.1039/c5ra25881b>
  19. Pigani, L., Heras, A., Colina, Á., Seeber, R., and López-Palacios, J., Electropolymerisation of 3,4-ethylenedioxythiophene in aqueous solutions, *Electrochem. commun.*, 2004, vol. 6, p. 1192.  
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.09.021>
  20. Gribkova, O.L., Iakobson, O.D., Nekrasov, A.A., Cabanova, V.A., Tverskoy, V.A., and Vannikov, A.V., The influence of polyacid nature on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrosynthesis and its spectroelectrochemical properties, *J. Solid State Electrochem.*, 2016, vol. 20, p. 2991.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-016-3252-1>
  21. 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)
  22. 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>
  23. Lukyanov, D.A., Vereshchagin, A.A., Soloviova, A.V., Grigorova, O.V., Vlasov, P.S., and Levin, O.V., Sulfonated Polycatechol Immobilized in a Conductive Polymer for Enhanced Energy Storage, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, vol. 4, p. 5070.  
<https://doi.org/10.1021/acsaem.1c00639>
  24. Gribkova, O.L., Iakobson, O.D., Nekrasov, A.A., Cabanova, V.A., Tverskoy, V.A., Tameev, A.R., and Vannikov, A.V., Ultraviolet-Visible-Near Infrared and Raman spectroelectrochemistry of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) complexes with sulfonated polyelectrolytes. The role of inter- and intra-molecular interactions in polyelectrolyte, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 222, p. 409.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.193>
  25. Lokesh, K.S. and Adriaens, A., Electropolymerization of palladium tetraaminophthalocyanine: Characterization and supercapacitance behavior, *Dye. Pigment.*, 2015, vol. 112, p. 192.  
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.06.034>

26. Aroca, R., Dilella, D.P., and Loutfy, R.O., Raman spectra of solid films-I. Metal-free phthalocyanine, *J. Phys. Chem. Solids*, 1982, vol. 43, p. 707.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(82\)90235-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(82)90235-9)
27. 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>
28. Алпатова, Н.М., Ротенберг, З.А., Овсянникова, Е.В., Тополев, В.В., Грошева, М.Ю., Кирхмайер, С., Ионас, Ф. Исследование гетерогенности поли(3,4-этилендиокситиофена) методом дифференциальной циклической вольтабсорптометрии. *Электрохимия*. 2004. Т. 40. С. 1059. [Alpatova, N.M., Rotenberg, Z.A., Ovsyannikova, E.V., Topolev, V.V., Grosheva, M.Y., Kirchmeyer, S., and Jonas, F., Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) heterogeneity: A differential cyclic voltabsorptometry study, *Russ. J. Electrochem.*, 2004, vol. 40, p. 917.]  
<https://doi.org/10.1023/B:RUEL.0000041358.46069.d5>
29. Yamato, H., Kai, K.I., Ohwa, M., Wernet, W., and Matsumura, M., Mechanical, electrochemical and optical properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/sulfated poly( $\beta$ -hydroxyethers) composite films, *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, p. 2517.  
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(96\)00442-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(96)00442-2)