

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М. В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*

**Пичугов Роман Дмитриевич**

**Электрохромные нанокompозиты на основе поли(пиридиния) трифлата**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

доктор физико-математических наук,

профессор Е.Е. Махаева

Москва – 2020 г.

## Содержание

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	12
1.1 Электрохромизм. Понятие и терминология.....	12
1.2 Электрохромные материалы. Свойства и характеристики .....	12
1.3 Группы электрохромных материалов .....	14
1.4 Методы модификации электрохромных полимеров. ....	20
1.5 Электрохромные свойства виологенов и поливиологенов.....	45
Заключение к Главе 1.....	51
Глава 2. Материалы и методы.....	52
2.1 Материалы .....	52
2.2 Приготовление образцов .....	53
2.3 Электрохимические методы исследования .....	55
2.4. Оптические методы исследования и количественная оценка цвета.....	65
2.5 Дополнительные методы исследований .....	72
Глава 3. Электрохимические и оптические свойства пленок ПВ .....	74
3.1. Электрохимические свойства пленок ПВ.....	74
3.2 Спектроэлектрохимические свойства пленок ПВ. ....	85
3.3 Характеристика окраски пленок ПВ .....	88
3.4 Оптический контраст и времена переключения пленок ПВ .....	89
Глава 4. Электрохромные композиты ПВ с углеродными нанотрубками. ....	93
4.1 Дисперсии ПВ/МУНТ .....	93
4.2 УФ-Видимые спектры поглощения ПВ/МУНТ .....	96
4.3 Электрохимические свойства композитов ПВ/МУНТ.....	98
4.4 Спектроэлектрохимические исследования пленок композитов ПВ/МУНТ	106
4.5 Электрохромные свойства пленок композитов ПВ/МУНТ .....	107
4.6 Диэлектрическая спектроскопия пленок композитов ПВ/МУНТ. ....	110
4.7 Электрохимические и оптические свойства композитов ПВ/МУНТ с весовой долей МУНТ вблизи порога перколяции .....	117
Глава 5. ПВ/ПСС интерполиэлектролитные комплексы .....	124

5.1 Структура дисперсий ПВ/ПСС .....	125
5.2 Электрохимические свойства пленок дисперсий ПВ/ПСС .....	128
5.3 Электрохромные свойства дисперсий ПВ/ПСС .....	133
Заключение .....	141
Список литературы .....	142

## Введение

### Актуальность темы. Степень разработанности

Электрохромные материалы представляют собой класс «умных» материалов, способных изменять цвет при приложении внешнего потенциала. Данные материалы интенсивно изучаются в связи с рядом перспективных приложений в различных областях, таких как «умные» окна с управляемой светопрозрачностью и другие оптоэлектронные устройства [1]. Существует большое количество различных электрохромных материалов, включая оксиды переходных металлов, низкомолекулярные органические соединения и электроактивные полимеры. Последние обладают рядом достоинств, такими как низкая стоимость, легкость в изготовлении и технологической обработке, высокий оптический контраст, превосходная воспроизводимость свойств, а также гибкость, что позволяет наносить электрохромные полимеры на любой тип поверхности. Среди основных классов электрохромных полимеров можно выделить поливиологены или дизамещенные соли 4,4' – бипиридила, обладающие рядом преимуществ по сравнению с другими электрохромными полимерами: высокая контрастность и эффективность окрашивания, стабильность редокс-состояний [2].

Несмотря на все достоинства, полимерные электрохромные материалы, по-прежнему, по совокупности параметров уступают неорганическим электрохромным материалам. Широкое распространение электрохромных полимеров в различных оптоэлектронных устройствах часто ограничено медленным транспортом носителей зарядов, что влияет на свойства электрохромных материалов: времена переключения между редокс-состояниями. Один из подходов для улучшения этой характеристики заключается в создании электрохромных нанокомпозитов или модификации полимера посредством нековалентных взаимодействий с определенными компонентами. Нековалентная модификация является простым и эффективным методом изменения свойств

макромолекул: сочетая положительные свойства исходных систем, можно добиться улучшения функциональных свойств полимера без нарушения структурной целостности компонентов.

### **Цель работы**

Исследовать электрохромные свойства нанокompозитов на основе трифлата поли[(1,4-фенилен)-4,4'-бис-(2,6-дифенилпиридиния)] (ПВ) и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), а также на основе ПВ и полистиролсульфоната натрия (ПСС).

### **Задачи работы**

1. Разработать методику получения пленок на основе ПВ и МУНТ.
2. Проанализировать влияние МУНТ на электрохимические свойства и оптические свойства ПВ.
3. Разработать методику получения интерполиэлектrolитных комплексов (ИПЭК) на основе ПВ и ПСС.
4. Исследовать электрохромные свойства пленок ИПЭК ПВ/ПСС.

### **Объект и предмет исследования**

Объектом исследования является трифлат поли[(1,4-фенилен)-4,4'-бис-(2,6-дифенилпиридиния)] (ПВ) – электрохромный полимер, представитель класса поливиологенов. Предмет исследования состоит в характеристике и описании электрохромных свойств объекта исследования, а также апробации метода нековалентной модификации электрохромных свойств полимера с применением проводящего и непроводящего компонента.

### **Научная новизна**

Впервые исследовано нековалентное взаимодействие ПВ и многостенных углеродных нанотрубок. Установлено, что в полярном растворителе ПВ является функционализирующим агентом для МУНТ, что позволяет получить стабильную дисперсию.

Композитный материал на основе ПВ/МУНТ демонстрирует уменьшение времен переключения между редокс-состояниями при сохранении величины оптического контраста. Улучшение электрохромных свойств пленок композита по сравнению с пленками ПВ происходит при формировании перколяционной сетки МУНТ в объеме композитной пленки.

Впервые исследованы электрохромные свойства нерастворимых интерполиэлектrolитных комплексов на основе ПВ и полистиролсульфоната натрия. Впервые установлено, что независимо от первоначального мольного соотношения компонентов состав нерастворимого интерполиэлектrolитного комплекса постоянный с осново-мольным соотношением 4/5. Установлено, что для комплексов ПВ/ПСС времена переключения значительно увеличиваются по сравнению с ПВ.

### **Научная и практическая значимость**

Разработан эффективный метод улучшения времен отклика электрохромного полимера путем создания композитного материала на основе ПВ с добавлением малого содержания проводящей добавки. Полученный электрохромный нанокompозит с малыми временами переключения и высокой контрастностью может быть использован в качестве материала для «умного» окна, а также может служить заменой традиционным электрохромным материалам на основе неорганических веществ.

### **Методология работы**

Данная работа представляет собой экспериментальное исследование электрохромных свойств ПВ и влияния нековалентной модификации полимера с применением проводящего и непроводящего компонента. В исследовании применяли методы циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии, in-situ спектроскопии электрохимии и диэлектрической спектроскопии. Для анализа составов применялись методы УФ-Вид спектроскопии, гравиметрии и метод инфракрасной спектроскопии. Для получения изображений пленок и дисперсий и

дополнительного описания использовались методы просвечивающей и сканирующей электронной спектроскопии.

Полученные результаты систематически проанализированы и сопоставлены с данными ведущих исследовательских групп, занимающихся данной тематикой. Избранные экспериментальные зависимости сопоставлены с результатами модельных расчётов.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. ПВ может выступать стабилизирующим агентом для МУНТ в полярном растворителе за счет слабых межмолекулярных связей.
2. Композиты ПВ/МУНТ способны демонстрировать улучшенные электрохромные свойства по сравнению с ПВ за счет перколяционного характера электронного транспорта.
3. Формирование ИПЭК ПВ/ПСС приводит к нарушению электронной и ионной перколяционной сети ПВ, вследствие чего фарадеевские процессы в ИПЭК ПВ/ПСС не протекают в режиме диффузионного контроля, вызывая ухудшение электрохромных характеристик.

### **Достоверность и обоснованность результатов**

Достоверность полученных и представленных в работе результатов подтверждена использованием апробированных и стандартизованных методов исследований, точностью проведенных измерений, согласованностью экспериментальных данных с результатами теоретического анализа, а также согласием с результатами других исследователей. Результаты работы были многократно представлены на российских и международных конференциях, а также опубликованы в высокорейтинговых журналах.

### **Апробация работы**

По результатам диссертационной работы опубликовано три статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых системами Web of Science и Scopus, Organic Electronics [3], Electrochimica Acta [4], Journal of Electroanalytical

Chemistry [5], и четыре тезиса международных конференций. Результаты настоящего исследования были представлены на следующих научных конференциях: XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2019" (Москва, 8-12 апреля 2019), 10th Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications, (Брюссель, 26-31 августа 2018), 11-th International Symposium on Polyelectrolytes (Москва, 27-30 Июня 2016), 9th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications (Пиза, 11-16 Сентября 2016), V Всероссийская с международным участием конференция и школа для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокомпозиты» (Московская область, 4-9 октября 2015), International Fall School on Organic Electronics (IFSOE 2014), (Москва, 21-26 сентября 2014), XII International Conference on Nanostructured Materials (Москва, 13-16 июня 2014).

### Публикации

1. Petrov, M. M., Pichugov, R. D., Keshtov, M. L., Makhaeva, E. E. (2016). Electrochromism of interpolyelectrolyte poly(pyridinium) - Poly(styrene sulfonate) complexes. *Organic Electronics: Physics, Materials, Applications*, 34, 1–11. Импакт-фактор: 3.495
2. Pichugov, R. D., Makhaeva, E. E., & Keshtov, M. L. (2018). Fast switching electrochromic nanocomposite based on Poly(pyridinium salt) and multiwalled carbon nanotubes. *Electrochimica Acta*, 260, 139-149. Импакт-фактор: 5.383
3. Pichugov, R. D., Malyshkina, I. A., & Makhaeva, E. E. (2018). Electrochromic behavior and electrical percolation threshold of carbon nanotube/poly(pyridinium triflate) composites. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 823, 601–609. Импакт-фактор: 3.218

Тезисы конференций:

1. Петров М.М., Пичугов Р.Д., Фролов Д. Г., Антипов А.Е., Махаева Е.Е. Исследование взаимосвязи электрохромных свойств солей поли(пиридиний) трифлата с его системами ионной и электронной проводимости // XXVI

Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019», Москва, 8-12 апреля 2019 года

2. Malyshkina I., Pichugov R., Makhaeva E.E., Conductivity percolation and electrochromic properties in carbon nanotube/poly(pyridinium triflate) composites // 10th Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications, Брюссель, 26-31 августа 2018 года
3. Malyshkina I., Pichugov R., Makhaeva E., Dielectric and conductivity studies of Polypyridinium triflate with carbon nanotubes // 9th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications, Пиза, 11-16 сентября 2016 года
4. Pichugov R.D., Malyshkina I.A., Makhaeva E.E., Effect of carbon nanotubes on the electrochromic properties of poly(pyridinium triflate) // 11-th International symposium on polyelectrolytes, Москва, 27-30 июня 2016 года
5. Petrov M., Pichugov R., Keshotov M., Makhaeva E. Interpolyelectrolyte complexes of poly(pyridinium)-poly(styrene sulfonate): electrochromic properties // 11-th International symposium on polyelectrolytes, Москва, 27-30 июня 2016 года
6. Petrov M. M., Pichugov R.D., Makhaeva E.E. Electrochromic properties of Poly(pyridinium triflate/ Poly (styrene sulfonate) interpolymer complex // International Fall School on Organic Electronics (IFSOE 2014), Московская область, 21-26 сентября 2014 года
7. Pichugov R.D., Petrov M.M., Makhaeva E.E. Poly(pyridinium) triflate/ Poly (styrene sulfonate) Complex: Preparation, Characterization and Electrochromic Properties // XII International Conference on Nanostructured Materials, Москва, 13-18 июня 2014 года
8. Пичугов Р.Д., Петров М.М. Электрохромные свойства интерполимерного комплекса полипиридиния трифлата/полистиролсульфоната // XIII конференция студентов и аспирантов Научно-образовательного центра по физике и химии полимеров, Москва, 29 ноября 2013 года
9. Пичугов Р.Д., Петров М.М. Влияние полистирол сульфокислоты на электрохромные свойства поливиологена, XX Международная научная

конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013»,  
Москва, 9-12 апреля 2013 года

### **Личный вклад автора**

Трифлат поли[(1,4-фенилен)-4,4'-бис-(2,6-дифенилпиридиния)] (ПВ) был синтезирован д.х.н. М.Л. Кештовым (ИНЭОС РАН). Все представленные в диссертации результаты получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии. Исследование электрохромных свойств интерполиэлектролитных комплексов на основе ПВ/ПСС проведены совместно с аспирантом кафедры физики полимеров и кристаллов Петровым М.М. Измерения проводимости методом диэлектрической спектроскопии, измерения на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ), а также измерения ИК-спектроскопии проведены при непосредственном участии автора. Постановка задач, определение методики экспериментальных исследований и интерпретация полученных экспериментальных данных проведены совместно с научным руководителем. Подготовка полученных результатов к публикации проводилась совместно с соавторами.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации 157 страниц, включая 64 рисунка, 11 таблиц. Библиография состоит из 152 наименований.

Во ВВЕДЕНИИ кратко изложен контекст исследований и обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель, научные задачи исследований и защищаемые положения, а также охарактеризована научная новизна и описана практическая значимость полученных данных.

В ПЕРВОЙ ГЛАВЕ представлен литературный обзор, в котором содержатся основные научные термины и формулировки, необходимые для понимания работы.

ВО ВТОРОЙ ГЛАВЕ представлено описание использованных объектов исследования, методики приготовления полимерных пленок на основе нанокompозитов ПВ/МУНТ и интерполиэлектrolитных комплексов ПВ/ПСС. Изложены основные методы экспериментального исследования, включающие электрохимические методы, такие как циклическая вольтамперометрия с разными скоростями развертки потенциала и хроноамперометрия, оптические методы исследования (УФ/ВИД спектрофотометрия, спектроэлектрохимический метод), а также дополнительные методы исследования (ИК-спектроскопия, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, диэлектрическая спектроскопия). Представлены методы расчета основных количественных величин для характеристики электрохромных свойств исследуемых экспериментальных образцов, такие как оптический контраст, времена переключения, цвет по колориметрической системе.

В ТРЕТЬЕЙ, ЧЕТВЕРТОЙ и ПЯТОЙ ГЛАВАХ представлены экспериментальные результаты и их обсуждение. ТРЕТЬЯ ГЛАВА посвящена разработке методики исследования электрохромного ПВ, характеристики его электрохимических и оптических свойств при варьировании концентраций исходного раствора. ЧЕТВЕРТАЯ ГЛАВА посвящена результатам исследования электрохромных свойств композитов на основе ПВ/МУНТ. ПЯТАЯ ГЛАВА посвящена исследованию нерастворимых интерполиэлектrolитных комплексов на основе ПВ/ПСС.

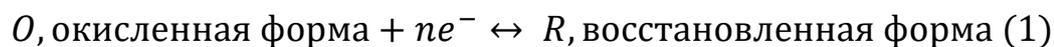
В ЗАКЛЮЧЕНИИ приводятся основные выводы по результатам, полученным в диссертационной работе.

# Глава 1. Литературный обзор

## 1.1 Электрохромизм. Понятие и терминология

Электрохромными называются материалы, которые устойчиво и обратимо меняют цвет вследствие протекания электрохимической реакции [1]. Несмотря на то, что термин «электрохромизм» имеет несколько употреблений, под «электрохромизмом» понимают изменение, возникновение и обесцвечивание цвета в видимой области спектра в результате процесса с переносом электронов (протекании электрического тока) или приложения достаточного электрического потенциала [1].

Электроактивные соединения способны принимать электроны, т.е. подвергаться реакции восстановления (см. уравнение 1) или отдавать электроны, т.е. подвергаться окислению, при прохождении электрического тока и/или наложении электрического поля [6].



При протекании электрохимической реакции изменяется химическая структура вещества, вследствие чего изменяется оптическое поглощение электрохромного вещества.

## 1.2 Электрохромные материалы. Свойства и характеристики

Все электрохромные материалы можно оценить по следующим ключевым характеристикам [6]:

- Электрохромный контраст

Процентное изменение пропускания на длине волны максимального контраста электрохромного материала.

$$dT = T_b - T_c, \quad (2)$$

где  $T_b$  и  $T_c$  - значения коэффициентов пропускания вещества в обесцвеченном и окрашенном состояниях, соответственно.

- Быстродействие

Время переключения – время необходимое для окрашивания/обесцвечивания вещества. На практике время переключения определяется либо как время изменения на 90 % оптического поглощения на длине волны максимального контраста, либо как аналогичная величина для коэффициента пропускания [7].

- Эффективность окрашивания

Характеризует изменение оптической плотности, вызванное прохождением электрического разряда через электрохромный материал [8]

$$\eta = (\Delta OD)/Q_d = \log[T_b/T_c]/Q_d, \quad (3)$$

где  $\eta$  (см<sup>2</sup>/Кл) – эффективность окрашивания,  $\Delta OD$  – изменение оптической плотности,  $T_b$  и  $T_c$  - значения коэффициентов пропускания вещества в обесцвеченном и окрашенном состояниях, соответственно,  $Q_d$  - прошедший электрический заряд.

- Стабильность

Число циклов окисления/восстановления, за которое образец полностью теряет свои электрохромные свойства. Электрохромная стабильность обычно сопоставляется с электрохимической стабильностью, поскольку утрата последней приводит к значительным снижениям контраста. Потеря электрохромных свойств происходит вследствие необратимого окисления/восстановления, побочных реакций [9] или частичного растворения пленок [10].

- Оптическая память

Время, в течение которого вещество способно оставаться в окрашенном состоянии после выключения внешнего электрического поля.

Различные группы электрохромных веществ во всем своем многообразии сравниваются относительно данных характеристик.

### 1.3 Группы электрохромных материалов

Электрохромные материалы известны с 1966 года [11]. На сегодняшний день известно большое количество химических соединений, обладающий электрохромизмом. Принято выделять 3 группы электрохромных веществ [12]:

1. Неорганические вещества (берлинская лазурь, оксиды металлов V, Mo, Nb, Ti, Ni, Co, Ir, Bi [6], CeO<sub>2</sub>)
2. Низкомолекулярные органические соединения (виологены, производные бипиридина, металл-органические координационные полимеры [6])
3. Электрохромные полимеры (поливиологен, политиофен, полианилин, полипиррол)

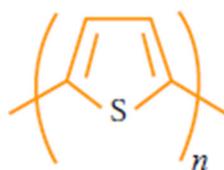
Электрохромными свойствами обладают электроактивные полимеры, в том числе сопряженные полимеры. Сопряженными называют полимеры, обладающие сопряжением  $\pi$ -связей – чередование двойных ароматических и одинарных связей. С перекрыванием  $\pi$ -связей появляется делокализованное электронное облако, электроны которого нельзя считать привязанными к конкретному атому – они способны туннелировать вдоль всего углеродного скелета. Поэтому в таких системах становится возможным направленное протекание носителей заряда, а дискретные электронные уровни отдельных атомов объединяются и превращаются в энергетические зоны.

С приложением напряжения или при протекании электрического тока определенные функциональные группы сопряженных полимеров окисляются или восстанавливаются. В результате меняется окраска материала [6] (с единственной оговоркой – характерные изменения в спектрах поглощения должны происходить в видимой части спектра, а не в УФ или ИК диапазоне). При этом даже незначительные изменения в структуре полимера, а, следовательно, изменения ширины запрещенной зоны, могут приводить к значительным изменениям окраски [1].

Основными группами электрохромных полимеров являются политиофен, полианилин, поливиологен, полипиррол и их производные.

### 1.3.1. Политиофен и его производные

Наиболее известной и широко изученной группой электрохромных полимеров является политиофен и его производные. Политиофены представляют значительный интерес в качестве электрохромных материалов за счет относительной простоты химического и электрохимического синтеза, стабильности в окружающей среде и технологичности.



*Рис.1 – Структурная формула мономерного звена политиофена.*

Тонкие пленки родоначальника группы политиофенов обладают синей окраской ( $\lambda_{\max} = 730$  нм) в окисленном состоянии и красной ( $\lambda_{\max} = 470$  нм) в восстановленном состоянии. В результате многочисленных работ синтезировано и изучено большое количество замещенных тиофенов. Особое внимание было уделено изучению поли(3-замещенных тиофенов) и поли(3,4-замещенных тиофенов) [13].

Одним из важнейших в ряду тиофенов является поли(3,4-этилендиокситиофен) (ПЭДОТ) [14]. В нейтральном состоянии ПЭДОТ прозрачно голубой, а при окислении принимает глубокую синюю окраску [15].

Материалы, основанные на ПЭДОТ, имеют ширину запрещенной зоны меньше, чем у других политиофенов благодаря двум электронно-донорным атомам кислорода, смежных с тиофеновой частью. Ширина запрещенной зоны у ПЭДОТ на 0.5 эВ ниже, чем у других политиофенов, в результате чего максимум поглощения лежит в красной зоне электромагнитного спектра [1].

Помимо достоинств у данного материала существуют также и недостатки. В работе [16] авторы описывают электрохромное устройство на базе ПЭДОТ и приводят его основные характеристики. Максимум электрохромного контраста приходится на длину волны 650 нм и достигает 15 %. Описанное устройство теряет 10 % и 30 % оптического контраста после 500 и 2000 циклов работы, соответственно. Однако, времена переключения этого устройства весьма велики. Процесс окрашивания и обесцвечивания составляет 16 и 20 секунд, соответственно. Такая заторможенность одного из редокс-процессов – явление весьма характерное, свидетельствующее о затрудненном переносе заряда в реакции.

### **1.3.2 Полианилин**

Полианилин (ПАНИ) является мультихромным полимером, который демонстрирует переходы между желтым, зеленым, темно-синим и черным цветом (см. рис. 2).

Электрохимические свойства полианилина характеризуются двухстадийным окислением с участием катион-радикалов в качестве промежуточных соединений. При приложении небольших положительных потенциалов, полианилин демонстрирует поглощение на 430 нм и 810 нм, которое усиливается при движении потенциала в положительную область [17]. При дальнейшем увеличении приложенного потенциала поглощение на 430 нм уменьшается, а длина волны максимального поглощения смещается от 810 нм в более коротковолновую область.

Данный материал довольно просто полимеризуется, обладает высокой химической стабильностью и довольно высокой проводимостью. Есть и недостатки: допированный полианилин плохо растворим в органических растворителях, что резко снижает его технологичность.



Рис. 2 – Редокс-состояния полианилина.

### 1.3.3 Полипиррол

Еще одна группа электроактивных полимеров широко используется в качестве электрохромных материалов и может быть легко синтезирована химически и электрохимически с широким диапазоном изменения оптоэлектронных свойств за счёт алкильного и алкокси-замещения [2, 12]. Тонкие пленки исходного полипиррола имеют желто-зеленый цвет в непроводящем состоянии и сине-фиолетовый в проводящем состоянии [18].

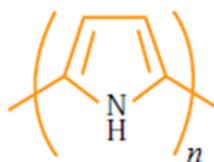


Рис. 3 – Структура мономерного звена полипиррола.

Полипирролы имеют меньшие потенциалы окисления, чем тиофены [19] и лучше растворимы в водных электролитах.

### 1.3.4 Поливиологен

Поливиологены или соли бипиридиния – известные органические соединения. Данные соединения привлекают большое внимание исследователей благодаря легкому синтезу, низкой стоимости, возможности изменять окраску в широком диапазоне при использовании различных заместителей, высокому оптическому контрасту, большой эффективности окрашивания и достаточно большой стабильности электрохромных свойств.

Поливиологены существуют в трех состояниях окисления, а именно дикатион ( $V^{2+}$ ), катион-радикал ( $V^{+\bullet}$ ) и нейтральная форма ( $V^0$ ). Дикатион является самой химически устойчивой формой поливиологена и не поглощает свет в видимом диапазоне.

Первая ступень реакции электровосстановления переводит дикатион  $V^{2+}$  в состояние катион-радикала  $V^{+\bullet}$ , стабильность которого обусловлена делокализацией радикального электрона по всей  $\pi$ -структуре бипиридинильного ядра. Данная электрохимическая реакция (см. рис. 4) обратима и протекает без значительных побочных процессов [20, 21]. Катион-радикал поливиологена интенсивно окрашен с высокими молярными коэффициентами поглощения благодаря оптическому переносу заряда между валентностями +1 (формально) и 0 у атомов азота [9]. Окраска катион-радикала поливиологена зависит от природы заместителей у атомов азота бипиридиновой группы [9]).

Вторая ступень электровосстановления переводит катион-радикал  $V^{\bullet+}$  в нейтральную форму  $V^0$  (см. рис. 4). Вторая стадия восстановления является частично или полностью необратимой [22, 23].

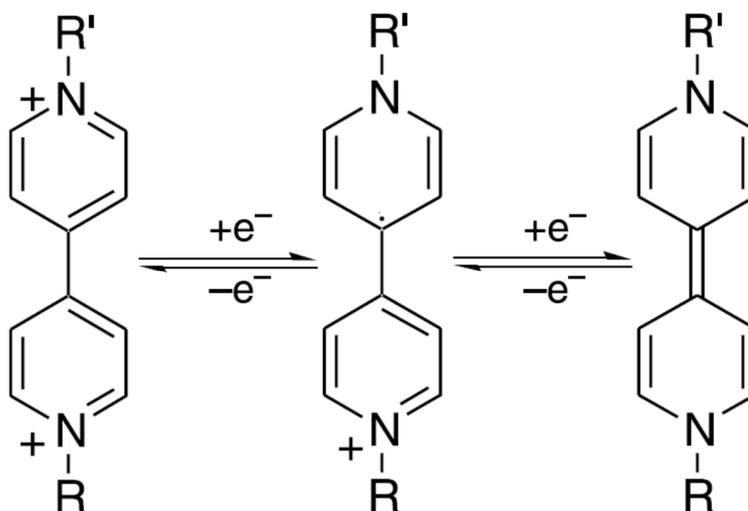


Рис. 4 – Схема двухэтапного восстановления поливиологена [2].

Использование поливиологенов в качестве электроактивного слоя решает основную проблему многих электрохромных устройств - непрозрачность нейтрального состояния. Однако, как и у других полимеров, есть ряд недостатков, затрудняющих коммерческое использование: потеря электрохромных свойств, медленная кинетика переключений между редокс-состояниями, частичная растворимость во многих электролитах [23].

### 1.3.5 Общие проблемы электрохромных полимеров

Вышеуказанные группы электрохромных материалов привлекают большое внимание исследователей из-за своих фундаментальных и прикладных оптоэлектронных свойств. Для коммерческих применений электрохромному устройству требуется быстрое время отклика, высокая контрастность и долговременная стабильность [24]. На сегодняшний день электрохромные полимерные материалы до сих пор уступают неорганическим электрохромам в

коммерческих устройствах, поскольку их характеристики в частности или в совокупности (прежде всего стабильность и стоимость) ниже.

Однако, преимуществом перед неорганическими соединениями являются малый вес устройств на их основе, гибкость (т.е. возможность получать различные геометрии устройств), а также огромный потенциал в модификации электрохромных устройств на основе полимеров, поскольку их свойства легче контролировать и изменять за счет большого набора методов модификации, включая как модификацию самой структуры мономерных звеньев, так и различного рода модуляции свойств готовых макромолекул.

#### **1.4 Методы модификации электрохромных полимеров.**

Для улучшения свойств электрохромных материалов, применяют различные методы модификации электрохромных полимеров.

Условно их можно разделить на три группы:

##### 1) Методы модификации мономерного звена.

Изменение свойств электрохромного устройства осуществляется вследствие стерических и электронных эффектов донор-акцепторных заместителей.

2) Химические методы модификации: сополимеризация, полимеризация с использованием темплатов, композиты, образованные ковалентной связью с другими компонентами (полиэлектролиты, углеродные нанотрубки), гибриды с неорганическими соединениями.

3) модификация электрохромных полимеров путем нековалентной связи с другим компонентом.

Часто при создании устройства или нового электрохромного материала используют сразу несколько методов модификации. Поэтому важно подчеркнуть, что представленная классификация весьма условна. Например, формирование нанокompозитов, т.е. материалов на основе электрохромных полимеров и углеродных нанотрубок может относиться как ко второй, так и к третьей группе

методов модификации. Аналогично можно сказать про образование интерполимерных комплексов.

В представленном ниже литературном обзоре кратко изложены основные способы модификации электрохромных свойств макромолекул путем создания композитных материалов (включая неорганические вещества, углеродные нанотрубки, другой полимер), а также более подробно рассмотрены два подхода, использованные в данной работе: создание интерполиэлектrolитных комплексов на основе электрохромных полимеров и композитных материалов с углеродными нанотрубками.

#### **1.4.1 Использование пространственных темплатов**

Один из эффективных способов управления свойствами электрохромных полимеров – использование различных пространственных темплатов. Данный подход заключается, как правило, в улучшении транспортных свойств электрохромной системы, т.е. как электронного, так и ионного транспорта благодаря упорядочению и контролю получающихся структур. Поскольку кинетика электрохимических реакций, как правило, очень быстра, то лимитирующими становятся именно транспортные свойства системы, т.е. электронный и/или ионный транспорт. На данный момент не существует полимерных материалов, которые одновременно обладают большой электронной и ионной проводимостью [25]. Современное состояние электронных, ионных и смешанных проводников показано на рисунке 5. Если не учитывать классические электронные и ионные проводники, то все представленные полимерные системы со смешанной проводимостью можно разделить на два семейства: керамика и проводящие полимеры. Таким образом, существует определенный компромисс между ионной и электронной проводимостью с незанятой нишей в верхнем правом углу графика.

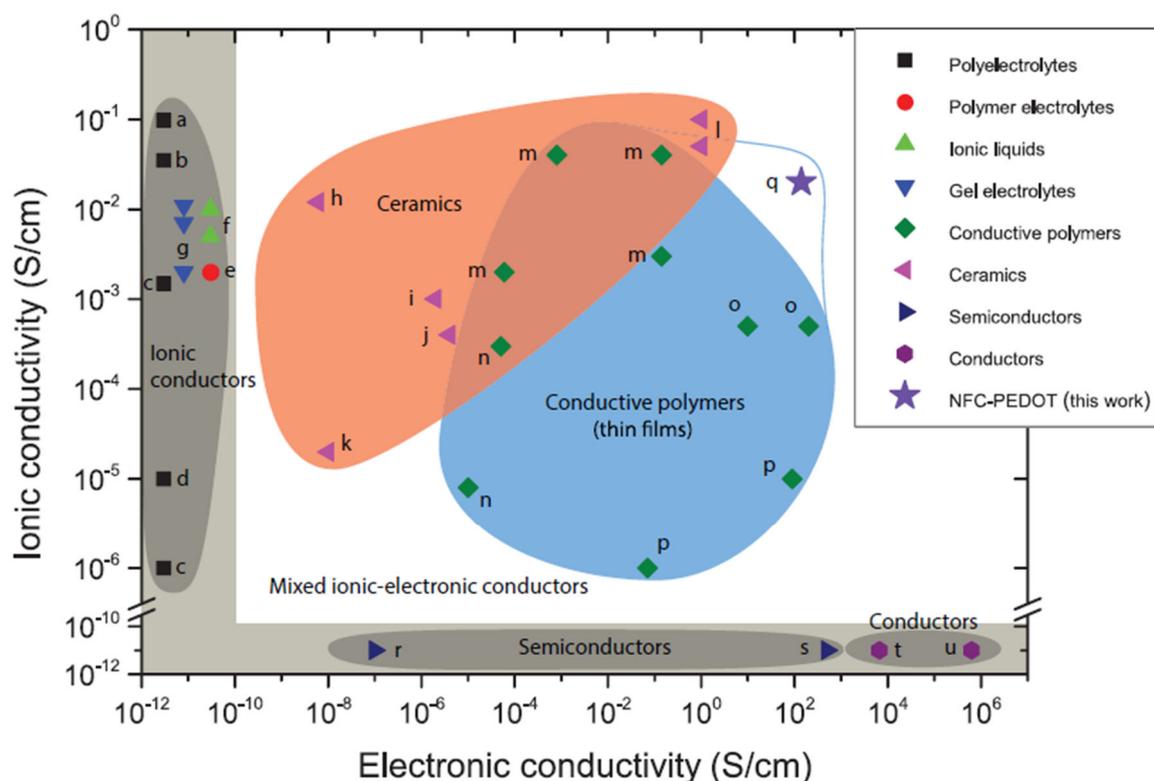


Рис. 5 – Диаграмма электронной и ионной проводимости для различных полимерных систем [25].

Комплексообразование между проводящим полимером и полиэлектролитом позволяет получить материал, у которого можно ожидать более высокую электронную и ионную проводимость, чем у исходных соединений. Наиболее изученным примером использования такого подхода является комплекс на основе ПЭДОТ и полистиролсульфоната (ПСС). Электронная проводимость комплекса ПЭДОТ-ПСС хорошо коррелирует с фазовым разделением. Степень фазового разделения можно контролировать за счет добавления растворителей с высокой точкой кипения и/или солей. Это называют «вторичным допированием», чтобы различать первичное допирование, т.е. плотность носителей заряда в фазе ПЭДОТ. Однако, даже при образовании нейтральных молекул ПСС в комплексе (или частичное удаление ПСС), ионная проводимость комплекса остаётся на уровне  $1.5 \text{ мСм см}^{-1}$ , что значительно меньше значений, описанных для керамики (см. рис. 5).

Поэтому в последнее время появляются различные композитные системы, в которых комбинируются преимущества проводников разного типа. Примером является предложенная композитная система, в которой в качестве компонентов выступают ПЭДОТ-ПСС, нанофибриллярная целлюлоза (НФЦ), глицерин и диметилсульфоксид (ДМСО) [25]. Схематично полученная структура показана на рисунке 6.

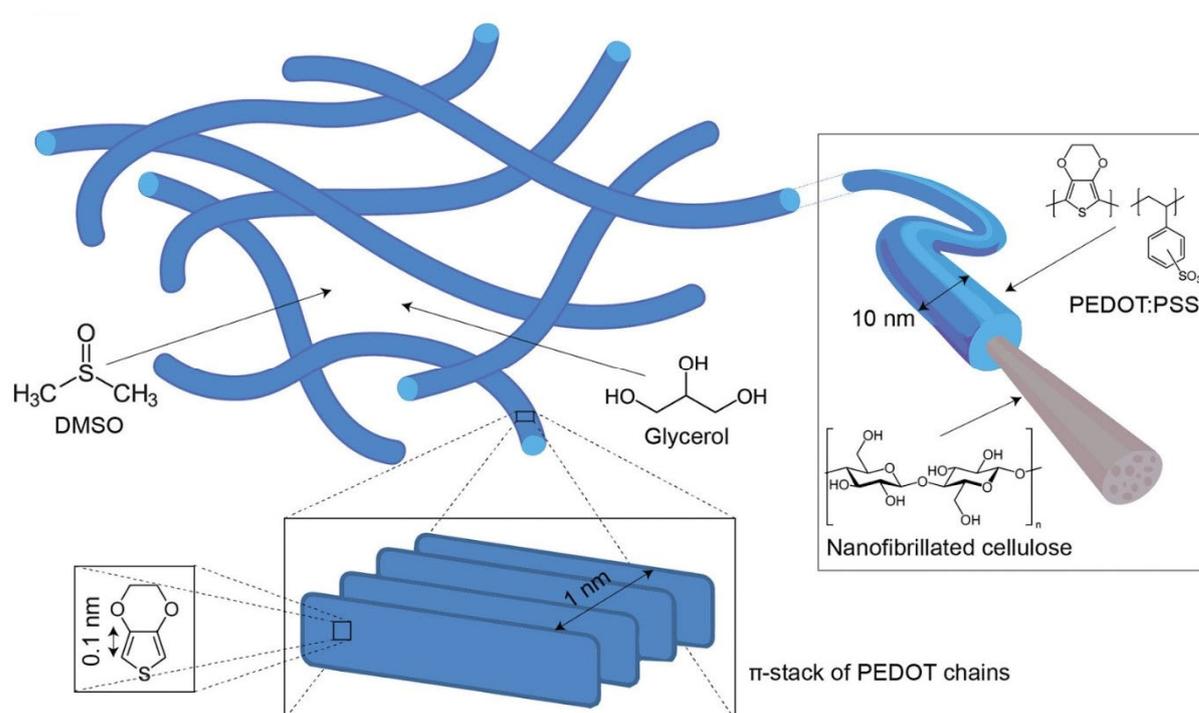


Рис. 6 – Модель морфологии и самоорганизации композитов на основе ПЭДОТ-ПСС и нанофибриллярной целлюлозы [25].

В данном композите глицерин и ДМСО влияют на нано- и микроморфологию ПЭДОТ-ПСС, увеличивая кристалличность за счет  $\pi$ -стэкинга и стимулируя фазовое разделение ПСС с целью создания перколяционных путей высокой проводимости. НФЦ выступает в качестве трехмерной матрицы для улучшения микро/мезоскопической организации молекул ПЭДОТ-ПСС в пространстве, т.е. действует как третичная легирующая примесь для обеспечения высокой проводимости на больших масштабах. В итоге получен материал, комбинирующий

высокие значения электронной и ионной проводимости  $140 \text{ См см}^{-1}$  и  $20 \text{ мСм см}^{-1}$ , соответственно.

В работе [26] исследовано влияние упорядоченности структуры электрохромного материала на времена переключения и диффузию ионов электролита в пленку. Для этого были изготовлены пленки полианилина с полистирольными сферами в качестве темплатов (ПАНИ/ПС) и пленки трехмерного макропористого полианилина (3D ПАНИ). Показано, что ионы электролита легко проникают в пленку трехмерного макропористого полианилина, что приводит к уменьшению времени переключения до 2 с для 90% изменения коэффициента пропускания, в то время как соответствующие времена для ПАНИ и ПАНИ/ПС составляли 2.8 и 7.6 с. Ухудшение характеристик ПАНИ/ПС связано со стерическими трудностями для ионного транспорта, так как сферы полистирола являются изоляторами и увеличивают эффективную длину диффузии (см. рис. 7).

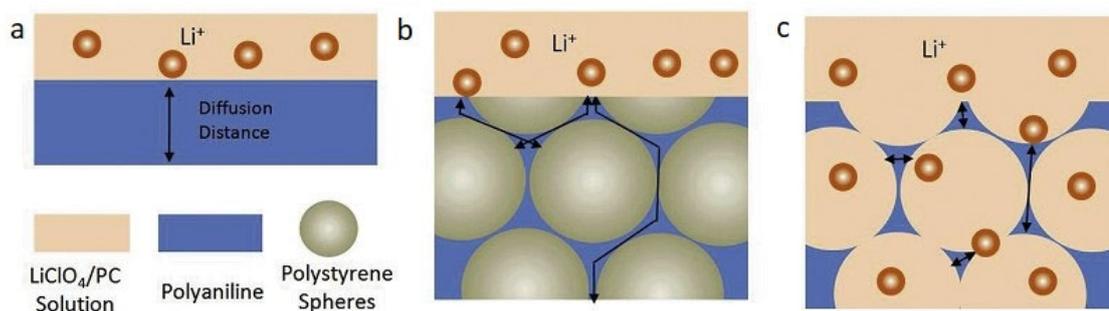


Рис. 7 – Схема диффузионных путей в пленках: а) ПАНИ; б) ПАНИ/ПС; в) 3D ПАНИ [26].

#### 1.4.2 Гибриды с неорганическими веществами.

Электрохромные устройства в своем составе, как правило, имеют неорганические материалы (оксиды металлов, металло-координационные комплексы). Данные материалы демонстрируют высокую химическую стабильность и воспроизводимость свойств [27, 28], но имеют также и

существенные недостатки: низкая эффективность окрашивания, медленные времена переключения по сравнению с проводящими полимерами [29].

Комбинация органических материалов и неорганических материалов позволяет разработать гибридный электрохромный материал, функциональные свойства которого превосходят характеристики исходных компонентов. За последнее десятилетие были предприняты многочисленные попытки создания подобных материалов. Так, были опубликованы работы, посвященные гибридам на основе полианилина (ПАНИ) и оксида вольфрама (VI)  $WO_3$  [30-32], ПЭДОТ/оксид титана (IV)  $TiO_2$  [33], полипиррола и  $WO_3$  [34, 35] и ПАНИ/оксида никеля (NiO) [36-38].

Электрохромные характеристики для гибридных систем ЭМ/металлические оксиды достигают синергетического эффекта, если компоненты гибридной системы комплементарны или имеют одинаковые потенциалы окисления и восстановления. В первом случае, на примере систем  $WO_3$ /ПАНИ, гибридная система демонстрирует эффект двойной электрохромности из-за того, что окрашивание и обесцвечивание у ПАНИ и  $WO_3$  не перекрываются. Во втором случае, на примере NiO/ПАНИ, реализуется эффект усиления электрохромных свойств, поскольку NiO и ПАНИ обладают одинаковыми потенциалами для окрашивания и обесцвечивания.

В работе [29] рассматриваются гибриды на основе ПАНИ и двух электрохромных оксидов. Электрополимеризация ПАНИ проводилась на FTO (легированный фтором оксид олова) подложке с выращенными структурными оксидами, где  $WO_3$  выполнен в виде системы из стержней, а NiO выполнен в качестве системы пластин. В итоге получены гибридные материалы с улучшенными электрохромными свойствами, при этом на гибридах ПАНИ/NiO продемонстрированы выдающиеся времена переключений. В таблице (см. рис. 8) указаны характеристики для ПАНИ, электрополимеризованного на структурах из наностержней, нанослоев и нанопластин NiO, соответственно.

Table 1 Summary of the response times for the NiO/PANI hybrid films

Sample	Coloration times (1.2 V)	Bleaching times (-0.6 V)
NiO/PANI-1	384 ms	629 ms
NiO/PANI-2	63 ms	86 ms
NiO/PANI-3	90 ms	120 ms

*Рис. 8 – Электрохромные характеристики гибридов ПАНИ/NiO [29].*

Заметное влияние на электрохромные свойства у наногибридов WO<sub>3</sub>/ПАНИ и NiO/ПАНИ можно объяснить главным образом уникальной архитектурой наноматрицы. С одной стороны, матрица из наностержней WO<sub>3</sub> и нанопластин NiO с хорошей адгезией к подложкам FTO обеспечивают не только стабильную механическую поддержку активного ПАНИ, но и темплат для однородного покрытия ПАНИ, что приводит к большой межфазной границе и сильным межфазным взаимодействиям, где органические и неорганические фазы могут работать синергетически. Кроме того, большая межфазная граница повышает перенос зарядов между компонентами и, таким образом, может быть достигнута большая оптическая контрастность и быстрая скорость переключения. С другой стороны, высокопористая структура имеет высокое отношение площадь поверхности к объему, способствуя эффективному контакту между активными материалами и электролитом. Большие полости, образованные упорядоченными наноструктурами из WO<sub>3</sub> и NiO, приводят к большому коэффициенту диффузии и уменьшают длину пути диффузии как для электронов, так и ионов, что приводит к быстрой кинетике переключения.

### 1.4.3 Электрохромные нанокомпозиты.

Важным подходом к формированию электрохромных материалов с модифицированными свойствами является создание так называемых

электрохромных нанокомпозитов – комплексов на основе электрохромного полимера с проводящими добавками, где в качестве последних часто используют углеродные нанотрубки (УНТ) [39-42]. Уникальное сочетание электрических, механических свойств и одномерной наноструктуры углеродных добавок способствует их широкому изучению и применению во многих областях [43]. Поэтому смеси сопряженных полимеров с УНТ часто проявляют синергетические оптоэлектронные эффекты; такие композиции обладают повышенной проводимостью и подвижностью заряда, что отражается на кинетике протекания редокс-реакций и на временах переключения, соответственно.

Ключевой задачей, связанной с обработкой УНТ и их использованием при создании нанокомпозитов, является их агрегация и агломерация, обусловленная Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями и  $\pi$ - $\pi$  стэкингом [44]. Для решения этой проблемы используется ковалентная или нековалентная функционализация поверхностей нанотрубок [45, 46]. Первый подход обычно заключается в присоединении стабилизирующих соединений к поверхности УНТ посредством химического взаимодействия.

В работе [47] представлен композитный материал на основе ПЭДОТа и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ). Образование материала происходило за счет формирования химических связей в процессе электрополимеризации молекул ЭДОТ и МУНТ с ковалентно пришитыми функциональными группами, выступавшими в качестве заряженных противоионов в процессе окислительной электрополимеризации. Схема процесса представлена на рисунке 9.

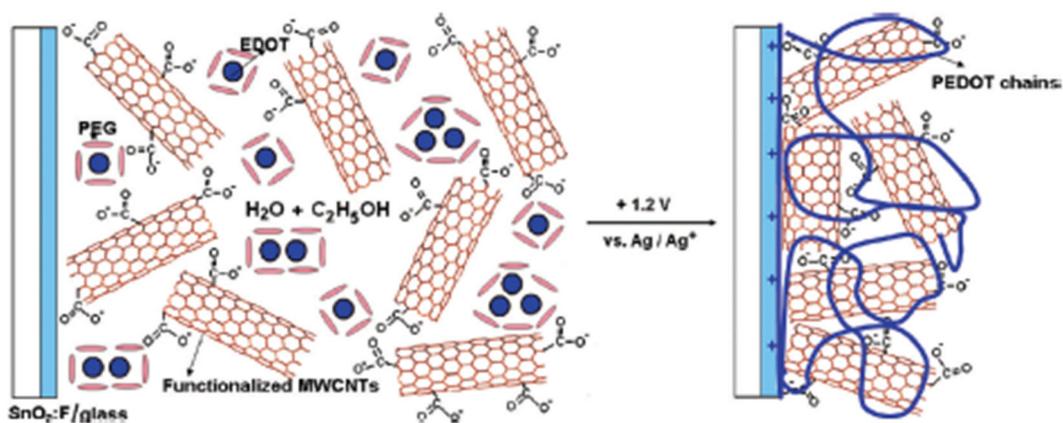


Рис. 9 – Схематическое представление образования пленки ПЭДОТ-МУНТ из раствора, содержащего ЭДОТ, функционализированных МУНТ в смеси полиэтиленгликоля, воды и этанол при постоянном потенциале +1.2 В [47].

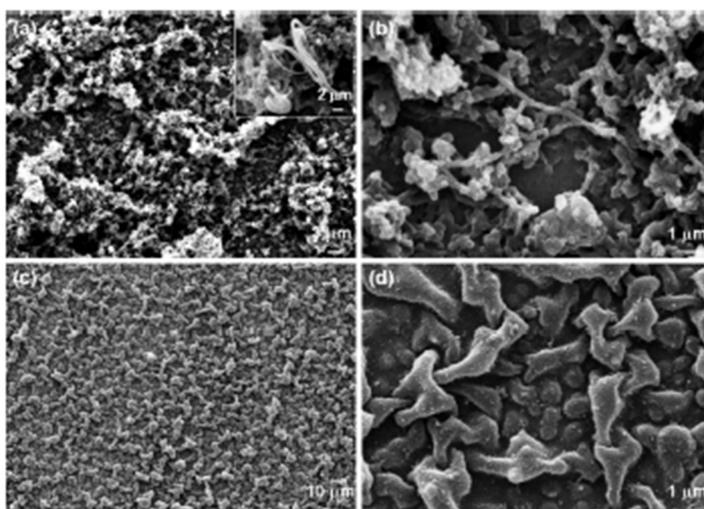


Рис. 10 – СЭМ изображения пленки: а) ПЭДОТ, демонстрирующая покрытие МУНТ полимерными волокна б) контрольная пленка ПЭДОТ, состоящая из плотно упакованных частиц [47].

Показано, что электропроводность пленки ПЭДОТ/МУНТ в три с лишним раза больше, чем у контрольной пленки ПЭДОТ [47]. Более высокая пористость и большая эффективная площадь поверхности, обеспечиваемая нанотрубчатой морфологией ПЭДОТ-МУНТ (см рис. 10), влияет также на ионный транспорт в

системе, отражаясь улучшенной кинетикой переключения между окрашенным и бесцветным состоянием – время обесцвечивания уменьшается в два раза [47, 48]. Поры в пленке ПЭДОТ-МУНТ обеспечивают более легкий доступ ионов электролита к электрохимически активным участкам, и, следовательно, увеличивается значение оптического контраста. Исследователи сообщают об улучшенной эффективности окрашивания  $367 \text{ см}^2 * \text{Кл}^{-1}$  с против  $251 \text{ см}^2 * \text{Кл}^{-1}$  [48].

Композиты с УНТ создавались также на основе ПАНИ [49]. Проводящий композит ПАНИ/МУНТ был подготовлен посредством *in-situ* полимеризации анилина и МУНТ с последующим допированием диэфиром фосфорной кислоты, несущим длинный гидрофильный хвост в воде, как показано на рисунке 11.

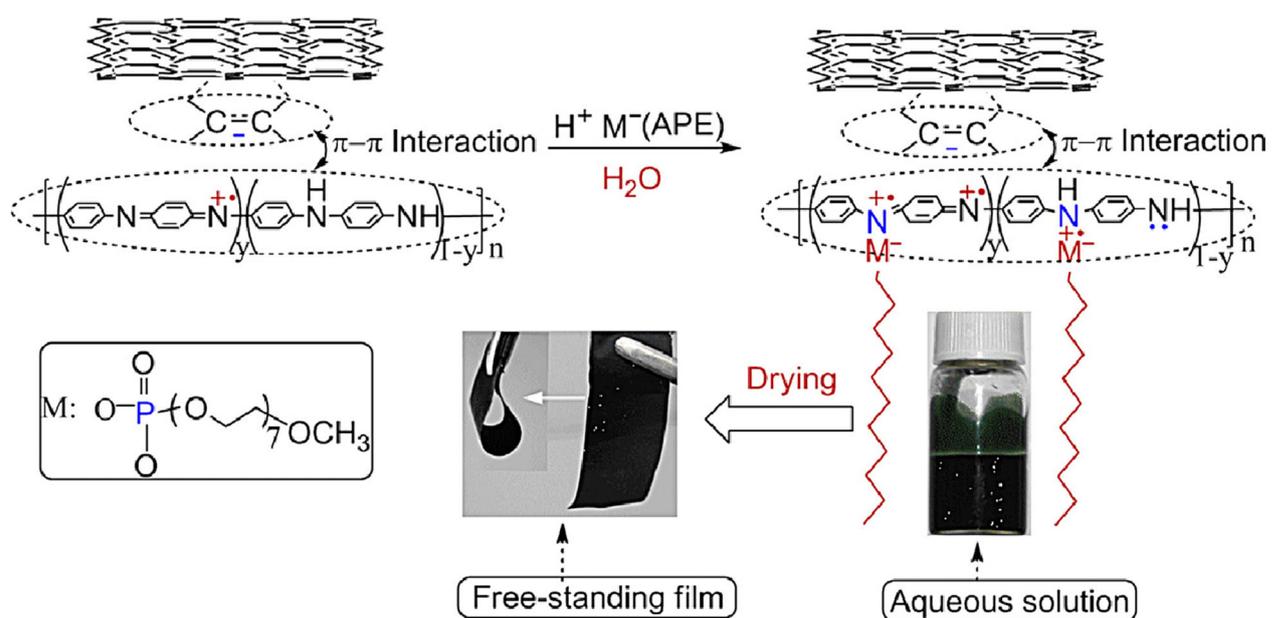
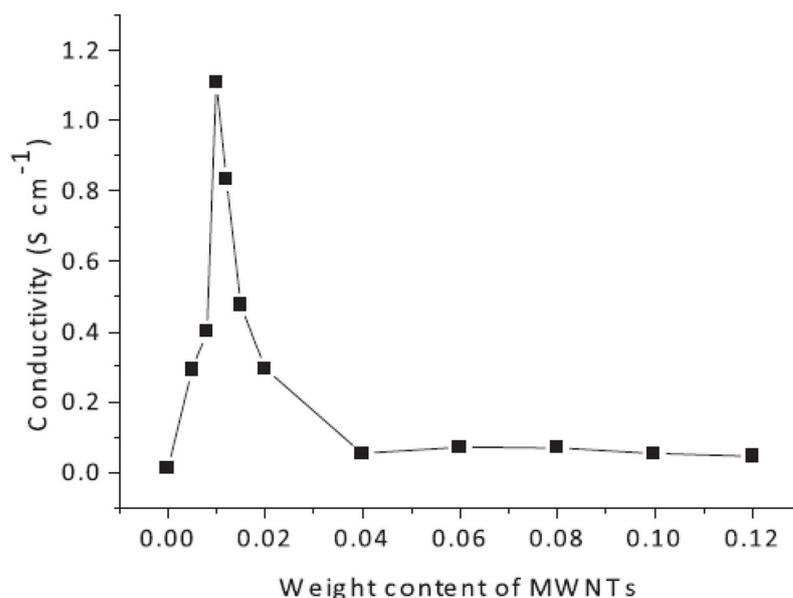


Рис. 11 – Схема формирования нанокompозита ПАНИ/МУНТ [49].

Сильное  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие между ПАНИ и МУНТ приводило к смещению в красную область на 28 нм характерных пиков поглощения ПАНИ, т.е. при взаимодействии больше носителей заряда было делокализовано. При этом зависимость проводимости полученного композитного материала от весовой доли МУНТ в нанокompозите имела строго выраженный максимум (см. рис. 12).

Исследователи утверждают, что при весовой доле МУНТ более 1.2 % весовых в структуре нанокompозита наблюдается значительная агломерация МУНТ, что приводит к сокращению числа проводящих путей в системе, отражаясь уменьшением величины электропроводности такой системы. Дальнейшее увеличение весовой доли МУНТ не приводит к изменению электропроводности материала.



*Рис. 12 – Зависимость проводимости композита ПАНИ/МУНТ от весовой доли МУНТ в композите [49].*

В других работах, посвященных исследованию нанокompозитов ПАНИ/МУНТ, продемонстрировано значительное улучшение транспортных свойств: даже при низком содержании нанотрубок (не более 0.5 % по весу) проводимость при комнатной температуре резко возрастает с 29.6 до 48 См см<sup>-2</sup> [50]. При высоком содержании нанотрубок проводимость полианилина возрастает более чем в 25 раз [51]. Улучшение транспорта электронов приводит к уменьшению времен переключения между редокс-состояниями [52-54].

На примере ПЭДОТ и ПАНИ видно, что использование ковалентной функционализации УНТ является успешным подходом к улучшению

электрохимической активности электрохромных полимеров. Однако, ковалентное взаимодействие полимера с УНТ разрушает развитую сеть  $\pi$ -связей нанотрубок и приводит к значительному снижению электропроводности и механической прочности химически функционализированных нанотрубок [55].

Нековалентная модификация при создании композитов с углеродными нанотрубками имеет несколько важных преимуществ: при таком подходе не нарушается система  $\pi$ -сопряженных связей нанотрубок и появляется возможность создать упорядоченные структуры нанотрубок [56].

Известно, что сопряженные олигомеры и полимеры выступают в качестве одних из лучших диспергирующих и солубилизирующих агентов, которые адсорбируются на поверхности УНТ, что позволяет при определенных условиях получить стабильную их дисперсию в растворе или полимерной матрице за счет  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия, Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий и других взаимодействий с поверхностью УНТ [45, 57, 58]. По этой причине ряд ароматических молекул изначально изучали как функционализирующие агенты для нанотрубок. Во многих случаях достигается не только хорошая дисперсия УНТ, но и улучшение функциональных свойств диспергирующих агентов.

Нековалентная функционализация одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) поли [(2,7-(9,9-диоктилфлуорен)-аль-2,7-(9,9-дидецилфлуореном)], поли [(2,7-(9,9-диоктилфлуорен)-ал-2,5-(3-додецилтиофеном)] придает нанотрубкам хорошую растворимость в ряде органических растворителей [55]. Авторы считают, что выбор ароматического кольца в полимерных структурах играет важную роль в формировании супрамолекулярного комплекса с углеродными нанотрубками. В [59] показано, что поли [p- {2,5-бис (3-пропокси-сульфо кислота натриевой соли)} фенилен] этинилен (PPES) эффективно диспергирует ОУНТ и образует структуру, где полимерный монослой спирально оборачивает трубку. Спиральное оборачивание также наблюдается для поли (3-гексилтиофена) [60, 61] и поли (мфениленвинилен-со-2,5-диоктилокси-п-фениленвинилена) (PmPV), образуя композитные материалы с повышенной

электропроводностью и механической прочностью [62]. Взаимодействие имидазол-функционализированных поли(фениленэтиниленовых) полиэлектролитов с многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) приводит к существенному уменьшению удельного сопротивления композита на 13 порядков [58].

Данный подход был распространен и на системы с электрохромными полимерами. В работе [63] охарактеризованы электрические свойства композитного материала на основе ПАНИ и МУНТ. Проводимость композита с долей МУНТ 1 вес. % практически в два раза больше проводимости пленки чистого ПАНИ, а для композита с МУНТ 5 вес. % в 2.5 раза больше чистого ПАНИ. Отсюда авторы делают вывод, что содержание МУНТ в композите должно принимать некоторое оптимальное значение. Однако, причина такого влияния МУНТ на электрохромные свойства ПАНИ в данной работе не исследована. Другим примером использования электрохромного полимера в качестве компонента композита, является система из поли (3,4-этилендиокситиофена) - поли (стиролсульфоната) (ПЭДОТ/ПСС), которая адсорбируется на поверхности многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), образуя композитный материал с улучшенными электрическими свойствами [64].

Известно большое количество работ, в которых доказывается, что нековалентное взаимодействие полимеров с нанотрубками приводит к образованию структуры, в которой полимер спирально оборачивается вокруг нанотрубки. Это, справедливо для поли(3-гексил-тиофена) [65], поли-2,2,6,6-тетраметил-1-пиперинидил-N-оксида (полиТЕМПО) [66], поли(фенилен) этинилен [59] и др. При этом утверждается, что электронный перенос между полимером и нанотрубками способствует образованию супрамолекулярного комплекса. В работе [67] проверяется гипотеза, согласно которой редокс-активность полимера является необходимым условием для образования супрамолекулярного комплекса с нанотрубками за счет электростатического взаимодействия. На примере четырех полимеров, два поливиологена и два полиТЕМПО (структурные схемы показаны

на рис. 13), авторы проверяют, что редокс-системы с потенциалом восстановления между +0.5 В и + 1.5 В (полиТЕМПО) могут в окисленном состоянии принимать электроны от нанотрубок, а редокс-системы с потенциалом восстановления -0.5 В (поливиологены) в восстановленном состоянии могут отдавать электроны нанотрубке. При этом электростатическое взаимодействие после электронного переноса способствует образованию комплекса между положительно заряженным поливиологеном и отрицательно заряженной нанотрубкой – все изученные электроактивные линейные полимеры спирально оборачиваются при взаимодействии с полупроводящими одностенными УНТ.

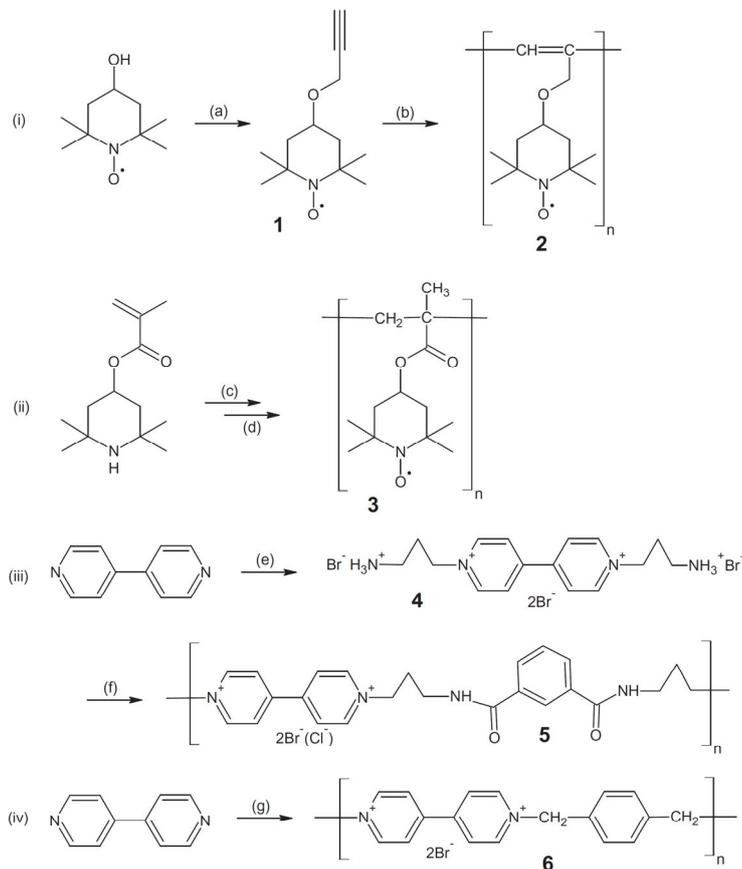


Рис. 13 – Схема синтеза и структурные формулы поливиологенов и поли(ТЕМПО) [67].

Свидетельством электронного переноса при образовании комплекса является изменение окраски поливиологена. Авторы утверждают, что комплексобразование

между нанотрубками и полимером за счёт электростатических взаимодействий справедливо для всех редокс-полимеров, у которых разница энергий высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) соответствует ширине запрещенной зоны УНТ. При этом подчеркивается, что при использовании металлических УНТ полимеры не демонстрировали спиральное оборачивание вокруг УНТ, а при использовании углеродистого волокна полимеры осаждались только на поврежденные участки. Тип проводимости нанотрубок может быть ответственен за возможность спирального оборачивания полимера вокруг МУНТ: полупроводниковые УНТ могут задерживать заряд, тогда как в металлических УНТ число носителей заряда строго фиксировано в соответствии с термодинамикой.

#### **1.4.4 Интерполиэлектrolитные комплексы**

Электрохромные свойства полимера могут быть изменены за счёт комплексообразования, например, как показано выше, с УНТ или другим компонентами. В этом направлении перспективны интерполимерные комплексы. Комплексы между полимерами могут быть также получены за счет нековалентных взаимодействий путем образования водородных связей, кулоновского взаимодействия, комплексов с переносом заряда (донор-акцепторные взаимодействия), сил Ван-дер-Ваальса и других связей между компонентами.

Одним из подходов модификации электрохромных материалов является комплексообразование с противоположно заряженными макромолекулами (формирование интерполиэлектrolитных комплексов, ИПЭК). При интерполиэлектrolитном комплексообразовании образуются различные морфологии, такие как плотные полиэлектrolитные комплексы, многослойные структуры, мицеллы и др. [68].

Примером являются интерполиэлектrolитные комплексы на основе производных бипиридиния с разным количеством метиленовых групп в качестве поликатиона и ПСС в качестве полианиона [69]. В работе авторы сравнивают электрохимические свойства электроактивных пленок на основе 4,4'-бипиридиния

с разным содержанием метиленовых групп (от трех до десяти) в мономерном звене (обозначим как «ПАЛВ») и пленок интерполимерных комплексов с ПСС на их основе. Отмечено, что редокс-потенциалы ПАЛВ смещаются в отрицательную область при комплексообразовании (см. рис. 14Б); происходит уширение пиков, что говорит о том, что электронный перенос становится затрудненным. Причину авторы [69] видят в снижении миграции противоионов и уменьшении сегментарной подвижности компонентов полиэлектролитов.

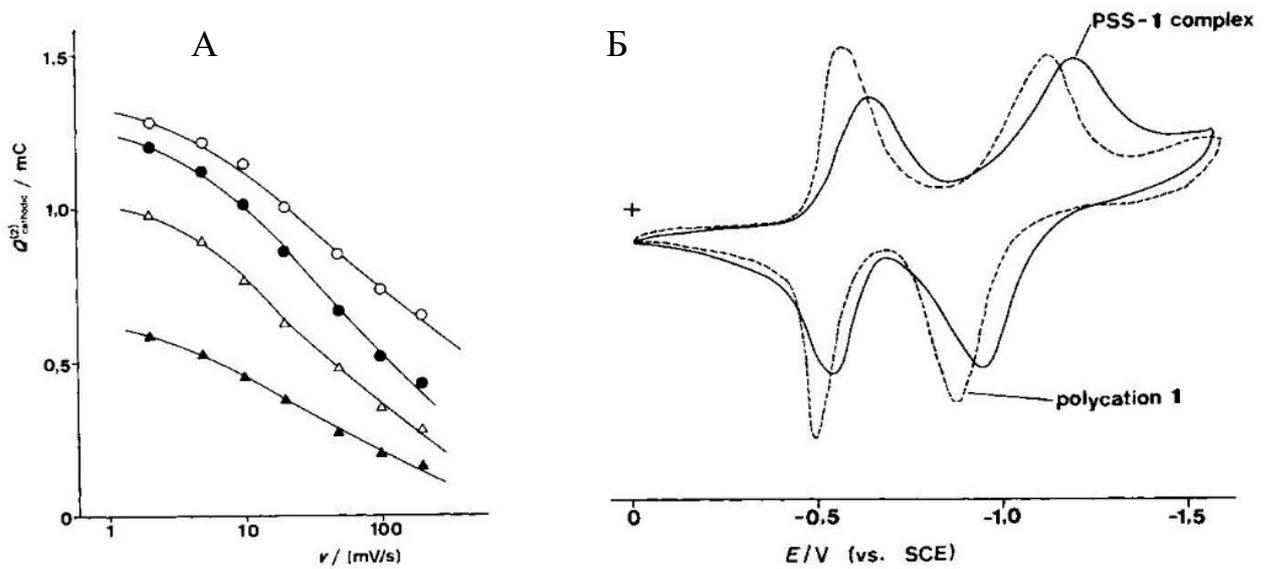


Рис. 14 – А) Зависимость величины поверхностного заряда для второго катодного пика от скорости развертки на электроде с полиалкилвиологенами с разным количеством метиленовых групп. Зависимости  $\circ$  – ПАЛВ с 3 метиленовыми группами (МГ),  $\bullet$  – ПАЛВ с 6 МГ,  $\Delta$  - ПАЛВ с 8 МГ,  $\blacktriangle$  – ПАЛВ с 10 МГ; Б) Циклические вольтамперограммы электроды с полиалкивиологеном (в мономерном звене 5 метиленовых групп) и комплекса данного полиалкилвиологена с ПСС в растворе 0.2 М  $\text{NaClO}_4$  (водн.) [69].

Заряд для комплексов ПАЛВ/ПСС всегда меньше, чем для чистого ПАЛВ (рис. 14А). Кроме того, наблюдается значительное влияние скорости развертки на величину заряда для пленок комплексов. При относительно малой скорости развертки, электронный перенос между редокс-активными группами происходит

быстро. Но при увеличении скорости развертки потенциала редокс-реакция происходит только в части групп, потому что электронный перенос является медленным в области полиионных комплексов. Авторы утверждают, что при скорости развертки  $200 \text{ мВ с}^{-1}$  только 7 % редокс-активных групп подвергаются электрохимической реакции.

На рисунке 15Б показано влияние количества комплекса ПАЛВ/ПСС на его поверхностный заряд. Во-первых, величина поверхностного заряда увеличивается с увеличением количества комплекса ПАЛВ/ПСС при малых скоростях развертки. Во-вторых, градиент этого увеличения уменьшается с ростом скорости развертки и достигает постоянного значения независимо от количества нанесенного полиионного комплекса. Такая зависимость от скорости развертки означает, что электронный перенос в микродоменах полиионного комплекса является медленным и не может реагировать на изменение заданного потенциала при больших скоростях развертки.

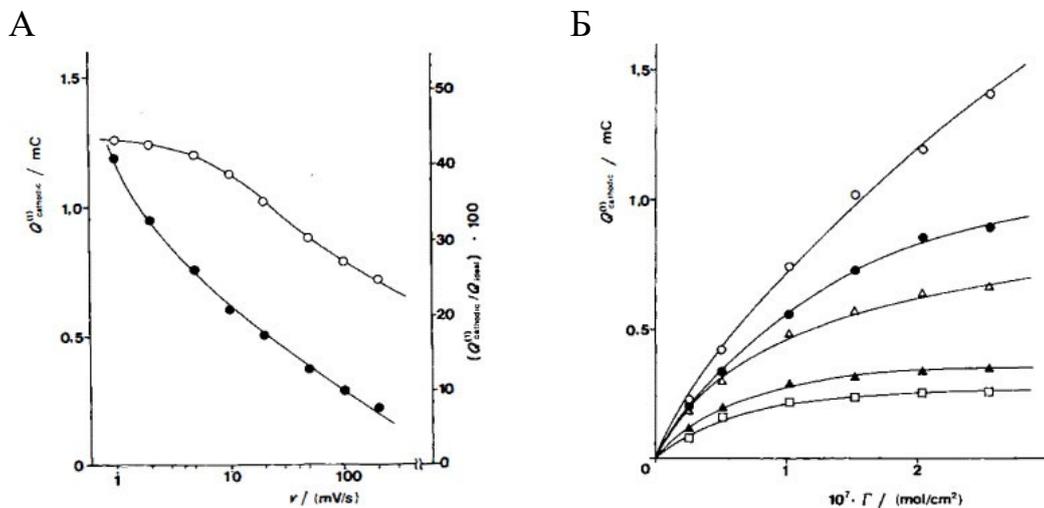
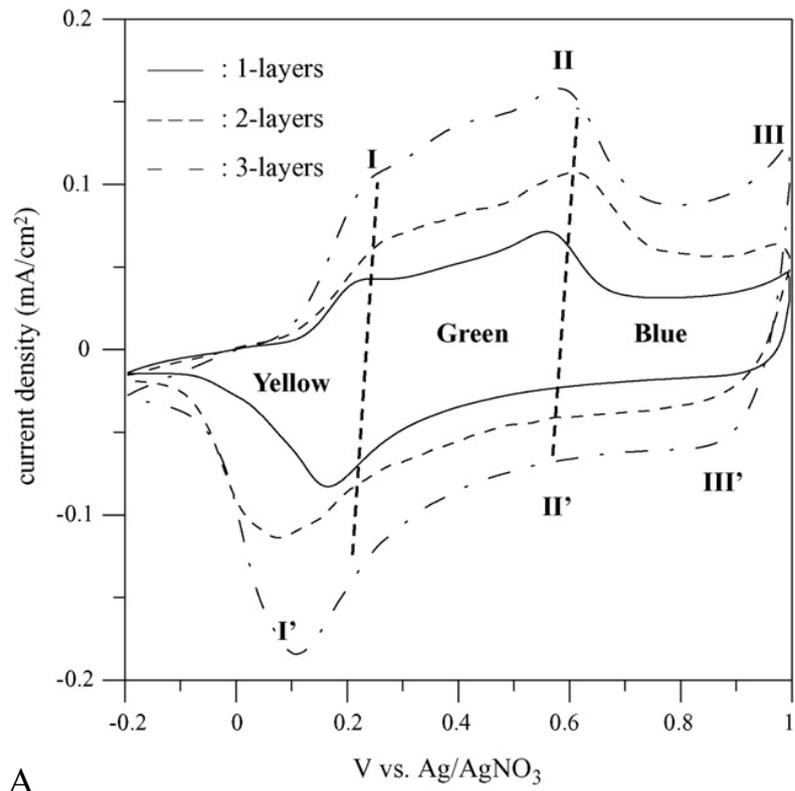


Рис. 15 – А) Зависимость между скоростью развертки и величиной поверхностного заряда для электрода, покрытого ПАЛВ или ПАЛВ/ПСС.  $Q_{ideal}$  означает величину теоретического поверхностного заряда, посчитанного из количества изначально нанесенного полимера ПАЛВ. Ступень потенциала от 0 до  $-0.8 \text{ В}$ . ПАЛВ обозначен белыми точками на графике, комплекс ПАЛВ/ПСС черными точками на графике; Б) Эффект количества нанесенного полимера  $\Gamma$  в

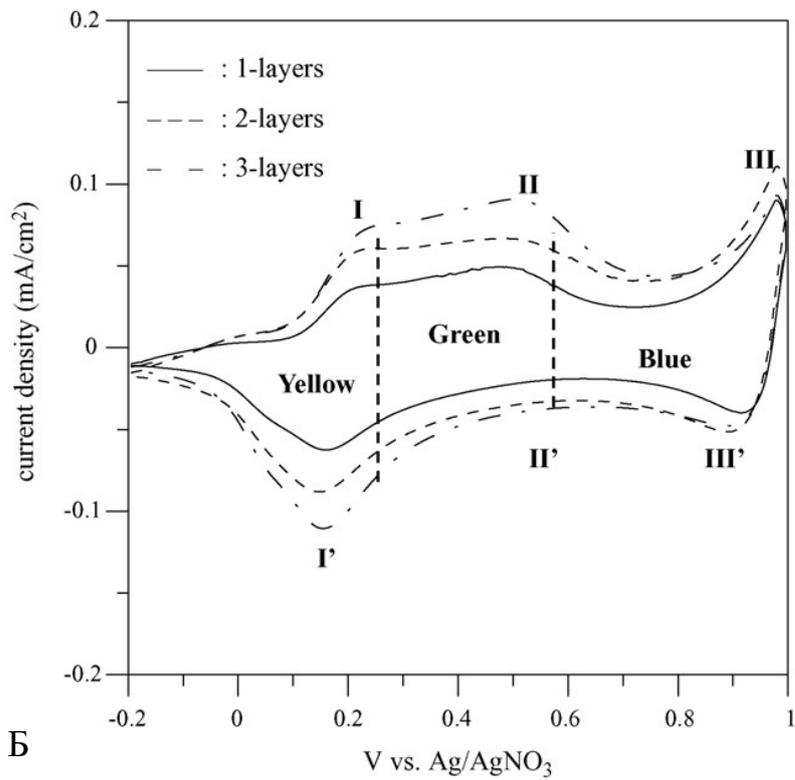
*моль на см<sup>2</sup> и скорости развертки на поверхностный заряд (катодный) для электрода, покрытого комплексом ПАЛВ/ПСС. Скорость развертки 1 (○), 5 (●), 10 (Δ), 50 (▲) и 100 (□) мВ/с, соответственно [69].*

Примером удачной модификации электрохромных свойств полимера является образование интерполиэлектролитного комплекса ПАНИ с полистиролсульфонатом натрия (ПСС). В работе [70] авторы исследуют влияние вторичных добавок на электрохимические и оптические свойства ПАНИ, используя камфорсульфокилоту (CSA) и полистиролсульфоновую кислоту (ПСС) в качестве допирующих добавок. Проводя сравнительный анализ между двумя допирующими добавками, авторы показывают улучшение характеристик для комплекса ПАНИ-ПСС по сравнению с комплексом ПАНИ-CSA.

На циклических вольтамперограммах (рис. 16) пленки ПАНИ с CSA и ПСС демонстрируют редокс-пик в области 0.2 В (I), сопровождающийся изменением окраски ПАНИ с желтого на зеленый, второй пик в области 0.57 В (II) и третий редокс-пик при значении потенциала выше 0.8 В, ответственный за изменение окраски ПАНИ с зеленого на синий. Пик I соответствует переходу ПАНИ из лейкоэмеральдина в эмеральдин, а пик III отвечает за переход из эмеральдина в пернигранилин. Пик II соответствует редокс-переходу из гидрохинона в хинон, ответственного за деградацию свойств ПАНИ. На рисунке 16 видно, что для комплекса ПАНИ-ПСС гистерезис между редокс-пиками меньше, чем для комплекса ПАНИ-CSA. Кроме того, плотность тока для второго пика (образование продуктов деградации ПАНИ) для комплекса ПАНИ/ПСС меньше, чем для комплекса ПАНИ-CSA.



А



Б

Рис. 16 – Циклические вольтамперограммы: А) ПАНИ, допированного CSA; Б) ПАНИ, допированного PSS для пленок с разным количеством слоев [70].

Как утверждают авторы, присутствие ионов  $\text{SO}_3^-$  в составе ПСС уменьшает сопротивление пленок комплекса по сравнению с ПАНИ-CSA. Наличие ПСС в составе комплекса упрощает зарядовую компенсацию при окислении ПАНИ. Кроме того, плотность тока в редокс-пике III выше для комплекса ПАНИ-ПСС, свидетельствуя о том, что конверсия из эмеральдина в пернигранилин происходит быстрее в комплексе ПАНИ-ПСС. В другой работе [71] указывается об относительном увеличении скорости редокс-реакции при высоких значениях pH и улучшенных механических свойствах пленок комплекса ПАНИ-ПСС.

Все это в сумме способствует улучшению стабильности характеристик комплексов. Так, для комплекса ПАНИ-ПСС уменьшение плотности токов в редокс-пиках составляет 5.73 % после 50 циклов ЦВА против 9.2 % у комплекса ПАНИ-CSA. Изменение оптических характеристик комплексов из ПАНИ-ПСС выражено в увеличении оптического контраста по сравнению с пленками ПАНИ-CSA. Ионы  $\text{SO}_3^-$  в составе ПСС допируют ПАНИ, и их избыточное количество может потребляться для компенсации зарядов при окислении ПАНИ. Это позволяет электрохромному комплексу ПАНИ-ПСС потреблять меньшее количество заряда для протекания редокс-превращений и выражается в значительном улучшении эффективности окрашивания комплекса ПАНИ-ПСС 100  $\text{см}^2/\text{Кл}$  против 66.7  $\text{см}^2/\text{Кл}$  для комплекса ПАНИ-CSA. Данное улучшение может быть связано с отсутствием или снижением образования побочных продуктов при допировании ПАНИ, в результате чего редокс-реакция протекает наиболее полно. Этим же обстоятельством можно объяснить повышение долговременной стабильности оптических свойств комплекса. После 600 циклов пленки ПАНИ/CSA и ПАНИ/ПСС теряли 9.38 и 7.78 % коэффициента пропускания для окрашенного и 2.92 и 1.94 % для обесцвеченного состояния, соответственно.

В работе [72] авторы используют полученные комплексы ПАНИ-ПСС и ПАНИ-CSA при изготовлении прототипа электрохромного устройства, в котором в качестве комплементарного материала используется известный комплекс ПЭДОТ-ПСС. Результаты, продемонстрированные на пленках, справедливы и для

устройств: эффективность окрашивания для устройства, где в качестве одной полужайки выступал комплекс ПАНИ-ПСС, составила 183 см<sup>2</sup>/Кл против 153 см<sup>2</sup>/Кл для ПАНИ-CSA.

#### **1.4.5 Образование интерполимерных комплексов методом послойной сборки**

Одним из способов создания наноструктурированных функциональных полимерных пленок и нанокомпозитов является так называемый метод послойной сборки (в англоязычной литературе «Layer-by-layer assembly»).

Послойная сборка является достаточно простым, эффективным и универсальным способом создания высоко упорядоченных функциональных тонких полимерных пленок на любом типе поверхности. Метод заключается в последовательном нанесении комплементарных мультивалентных молекул на подложку благодаря электростатическим и неэлектростатическим взаимодействиям (например, гидрофобным взаимодействиям, водородным связям, взаимодействиям с переносом заряда, ковалентным связям) или их комбинациям. Впервые метод был предложен в 1966 году группой Пер'а для адсорбции мультислоев из отрицательно заряженных коллоидных частиц [73]. Широкое распространение метод получил благодаря работам Decher'а и соавторов, когда был применен для создания структур из мультислоев противоположно заряженных полиэлектролитов [74, 75].

Существуют примеры успешного применения метода LBL для модификации электрохромных свойств полимеров. В работе [76] исследованы электрохромные пленки полибутанолвиологена (ПБВ) и полистиролсульфоната натрия, использованные при послойной сборке в качестве поликатиона и полианиона, соответственно. При исследовании электрохимических свойств полученных пленок показано, что редокс-потенциалы смещаются в отрицательную область по сравнению с пленками виологена (как было показано ранее [69]). Кроме того, авторы обращают внимание на асимметричный вид редокс-пигов, связывая это либо с затрудненным ионным транспортом, либо с реакцией димеризации между катион-радикалами. Линейная зависимость силы тока от количества бислоев

говорит о практически полной вовлеченности активных центров в электрохимические процессы (см рис. 17). Исследователи утверждают о том, что механизм проводимости является «прыжковым»: механизм транспорта зарядов, когда происходит обмен электронами между соседними редокс-группами, тем самым формируя «диффузию» электронов в материале под воздействием химического потенциала (см. рис. 18).

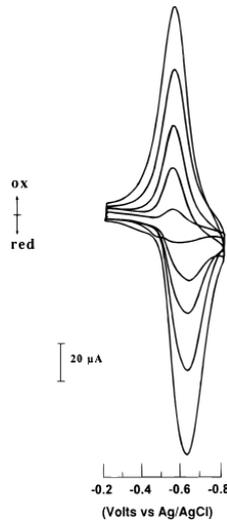


Рис. 17 – Циклические вольтамперограммы для пленок ПБВ/ПСС для разного количества бислоев [76].

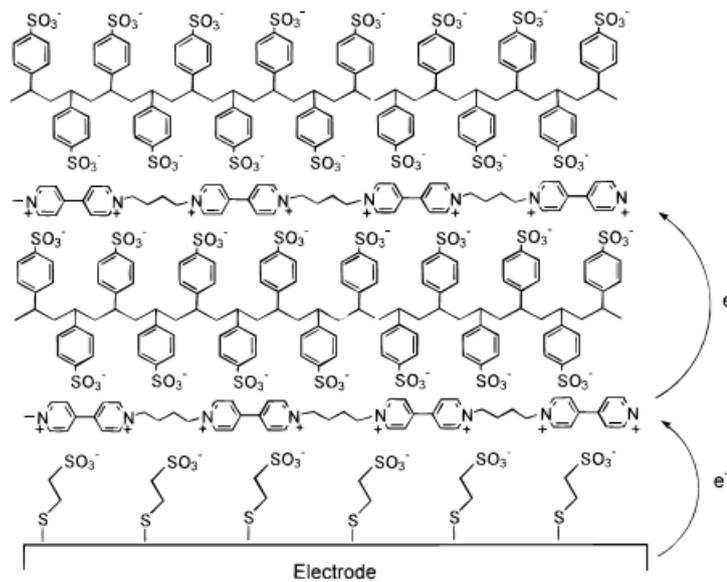


Рис. 18 – Схема механизма транспорта зарядов для мультислойных пленок ПБВ/ПСС [76].

Для того, чтобы доказать формирование многослойной структуры ПБВ/ПСС и прыжковый механизм проводимости авторы проводят модельный эксперимент с мультикомпонентной многослойной структурой. В качестве одного из поликатионов используется полиаллиламин (ПАН), т.е. не редокс-активный поликатион, и создается многослойная пленка, где в качестве нижних слоев (приэлектродных) создается структура ПАН/ПСС с разным количеством бислоев, а верхний слой представляет собой ПБВ/ПСС. При количестве слоев ПАН/ПСС более четырех отсутствует электрохимический отклик, а при количестве слоев меньше трех электрохимический сигнал совпадает по размеру и форме с ПБВ/ПСС. Единственное отличие от пленок ПБВ/ПСС состоит в увеличении гистерезиса между катодным и анодным пиком из-за замедления электронного транспорта.

Целью работы [77] было повышение стабильности свойств поливиологенов, для чего была создана мультислойная структура на основе слоя из полипропилена(ПП)/ПСС и поли(гексил виологена) (ПГВ). На ЦВА многослойных пленок ПП-ПСС/ПГВ видно, что величина катодного и анодного тока растет с увеличением количества бислоев, т.е. электроактивность ПГВ в присутствии ПП/ПСС не уменьшается (см. рис. 19). В тоже время с увеличением количества бислоев гистерезис между редокс-пиками растет, указывая на то, что в присутствии восстановленного ПП/ПСС электрохимические процессы в ПГВ затруднены. Авторы утверждают, что присутствие катионного полиэлектролита вблизи ПП/ПСС изменяет механизм ионного транспорта с катионного на анионный. Редокс-потенциалы для ПП с преобладающим анионным транспортом на 300 мВ больше, чем для катионного [78].

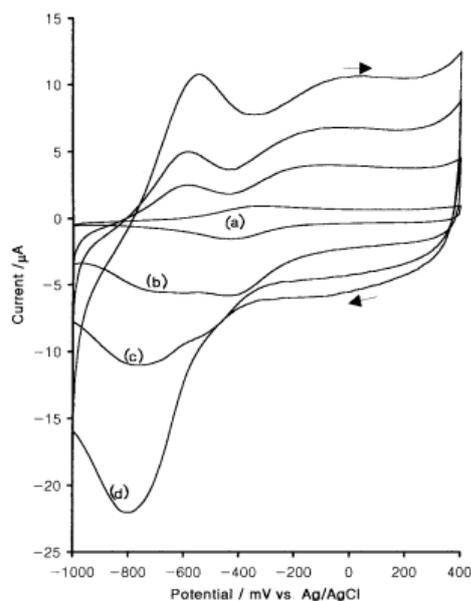
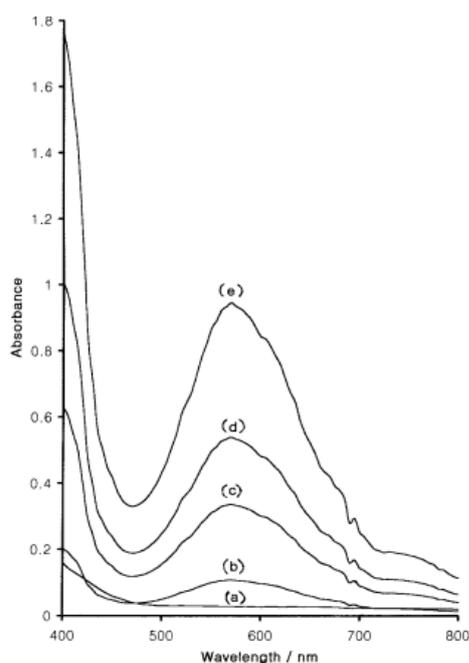


Рис. 19 – Циклические вольтамперограммы пленок: а) ПП/ПСС и мультислойных пленок ПП/ПСС/ ПГВ b) 3 бислоя, с) 5 бислоев, d) 9 бислоев [78].

Полученные многослойные структуры ПГВ/ПП/ПСС обладают электрохромными свойствами. Оптическое поглощение с пиком на 570 нм, связанное с редокс-переходом ПГВ, растет с увеличением количества бислоев. Утверждается, что пик поглощения катион-радикала находится на 600 нм, как было показано ранее [79], а основная полоса поглощения лежит в области 550-560 нм, предположительно соответствующая спин-парным димерам катион-радикалов ПГВ (см. рис. 20).



*Рис. 20 – Спектры поглощения пленок: а) ПП/ПСС и мультислойных пленок ПП/ПСС/ПГВ b) 1 бислоя, с) 3 бислоев, d) 5 бислоев и e) 9 бислоев [79].*

В работе [80] методом LBL получили мультислойную структуру из поли(гексил виологена) (ПГВ) и коллоидной смеси ПЭДОТ/ПСС. Благодаря оптимизации толщины получившейся структуры композитная пленка продемонстрировала контраст на уровне 82 % и времена переключения порядка 1-4 с. На циклических вольтамперограммах мультислойных пленок наблюдаются редокс-пики характерные как для ПГВ, так и для ПЭДОТ-ПСС (см. рис. 21). С увеличением количества бислоев проявляется новый пик окисления в области 0.2 В, причем для данного пика нет соответствующего пика восстановления. Исследователи утверждают, что этот пик связан с частичной изоляцией верхних проводящих слоев виологена. Как известно, ПЭДОТ/ПСС хорошо проводит ток только в окисленном, допированном состоянии. Самые дальние слои ПГВ оказываются изолированными от проводящей подложки слоем ПЭДОТ/ПСС, являясь своего рода медиатором электронного транспорта в восстановленном состоянии. Поэтому окисление слоев ПГВ происходит при частичном окислении слоя ПЭДОТ/ПСС с приложением положительного напряжения (см. рис. 21).

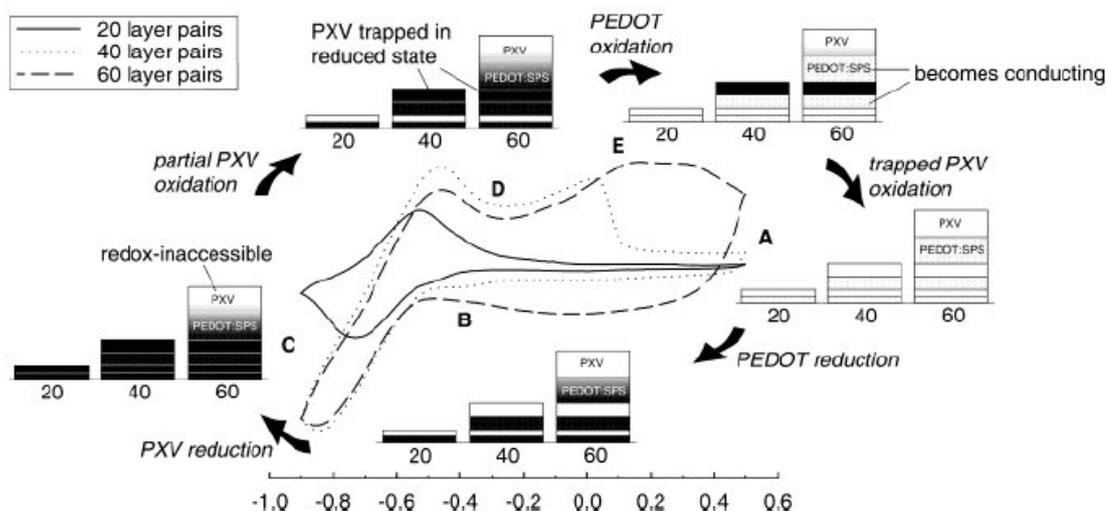


Рис. 21 – Схема изоляции электрохромных слоев виологена [80].

### 1.5 Электрохромные свойства виологенов и поливиологенов

Виологены, дизамещенные соли 4,4' – бипиридиния, обладают рядом уникальных свойств, среди которых можно выделить три устойчивых окислительно-восстановительных состояния, способность принимать электроны и возможность изменять заместители у атомов азота. Что еще более важно, катион-радикалы виологена считаются одними из наиболее стабильных органических радикалов, а также дикатионные формы могут быть получены в виде стабильных на воздухе солей [81].

Ядро бипиридиния является отличным акцептором электронов и может быть восстановлено до соответствующего интенсивно окрашенного катион-радикала. Данный процесс является полностью обратимым. Дальнейшее восстановление приводит к формированию нейтрального вещества, как правило, не обладающего полосами поглощения в видимом диапазоне спектра [81].

Самым распространённым представителем виологенов является метил виологен (МВ). Его самое стабильное состояние,  $МВ^{2+}$  может претерпевать два обратимых восстановления, образуя катион-радикал ( $МВ^{\bullet+}$ ) и нейтральное соединение (МВ).

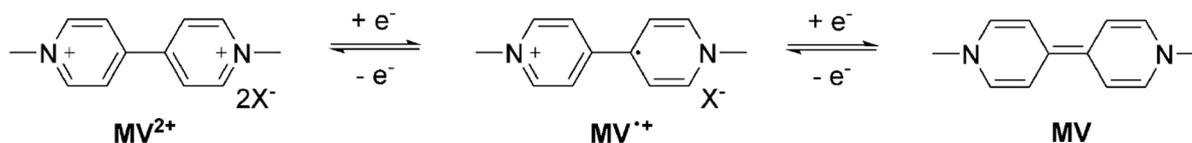


Рис. 22 – Три обратимых редокс-состояния метил виологена.

Первая ступень электровосстановления МВ происходит при потенциале  $-0.6$  В относительно стандартного каломельного электрода. Данный переход обратим (копланарность двух гетероциклических ядер способствует обратимому восстановлению) и не зависит от рН. Второе электронное восстановление не является электрохимически обратимым, но МВ может быть окислен воздухом. Соответствующий потенциал равен  $-1.038$  В относительно стандартного каломельного электрода в диапазоне рН 5-13 и несколько меньше при потенциале рН меньше 5 [82].

Для виологенов характерны несколько особенностей. Во-первых, это цвет катион-радикала. Виологены часто обозначаются как красители, у которых дикатионная форма бесцветна, а катион-радикал обладает характерным ярким фиолетово-синим окрасом, а нейтральная форма желто-коричневым. В зависимости от типа заместителя у атома азота и типа противоиона окраска виологена может резко изменяться [20]. Виологены с обычными алкильными заместителями имеют синий/фиолетовый цвет, в то время как арильные заместители, такие как 4-цианофенил в 1,1'-бис (4-цианофенил) -4,4'-бипиридилии, обычно придают катион-радикалу зеленый оттенок. Во-вторых, электрические свойства могут управляться выбором противоиона. Например, дикатион n-гептил виологена с анионом бромида является проводящим; замена бромид анионом дигидрофосфата приводит к получению непроводящего дикатиона [83]. В-третьих, тип противоиона может резко изменить как растворимость, так и стабильность соединения [84].

Несмотря на наличие широкого многообразия электрохромных материалов на основе низкомолекулярных виологенов, их использование в качестве материала для электрохромных устройств имеет большой недостаток. Для оценки эффективности электрохромных устройств существует понятие “write-erase efficiency” [85]. В русскоязычной литературе данный термин не используется. Дословно же это переводится как эффективность записи-стирания. Это доля (в процентах) от первоначальных сформированных окрашенных редокс-групп, которые могут быть впоследствии обесцвечены. При электронном переносе дикацион  $MB^{2+}$  превращается в окрашенный катион-радикал  $MB^{\bullet+}$ , стремительно диффундирующий от поверхности электрода. Таким образом, число редокс-групп, доступных для обратного процесса обесцвечивания, уменьшается. Соответственно, эффективность электрохромного устройства на основе метилвиологена (МВ) крайне низкая. Устройства на основе метилвиологена с улучшенными характеристиками могут быть получены путем замедления скорости, с которой катион-радикал диффундирует от электрода, с помощью анионного полиэлектролита, такого как поли (2-акриламидо-2-метилпропансульфокислота (polyAMPS) [86, 87] или сульфированный перфторированный полиэфир Nafion® [88]. Альтернативным решением для повышения эффективности ЭХ является использование полимерной соли виологена вместо низкомолекулярных виологенов [10].

Электрохромные характеристики поливиологенов также зависят от природы заместителей у атомов азота, как и в случае с низкомолекулярными виологенами. В работе [89] исследованы электрохромные свойства поливиологенов с метильными группами, введенными в пиридиновые кольца (см. рис. 23).

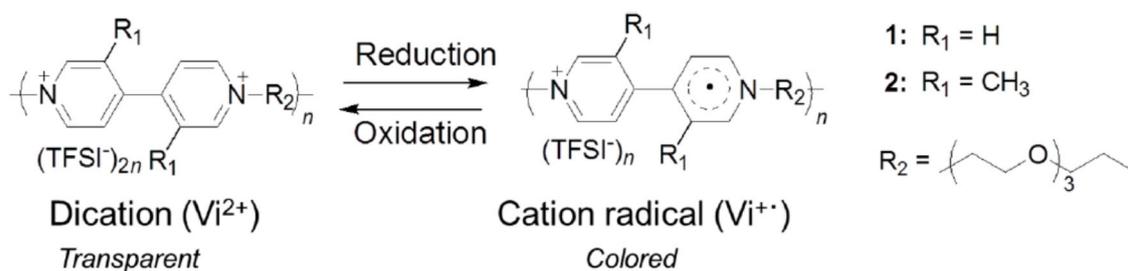


Рис. 23 – Схема электровосстановления поливиологена с метильными заместителями [89].

Электрохимические свойства поливиологенов 1 и 2 значительно различаются. На циклических вольтамперограммах (см. рис. 24) видны редокс-волны при  $E_{1/2} = -0.69$  В и  $E_{1/2} = -1.2$  В для поливиологена 1 и 2, соответственно. Изменение потенциала редокс-реакции на 0.5 В объясняется различием объемной структуры бипиридинов в состоянии катион-радикалов (см. рис. 24).

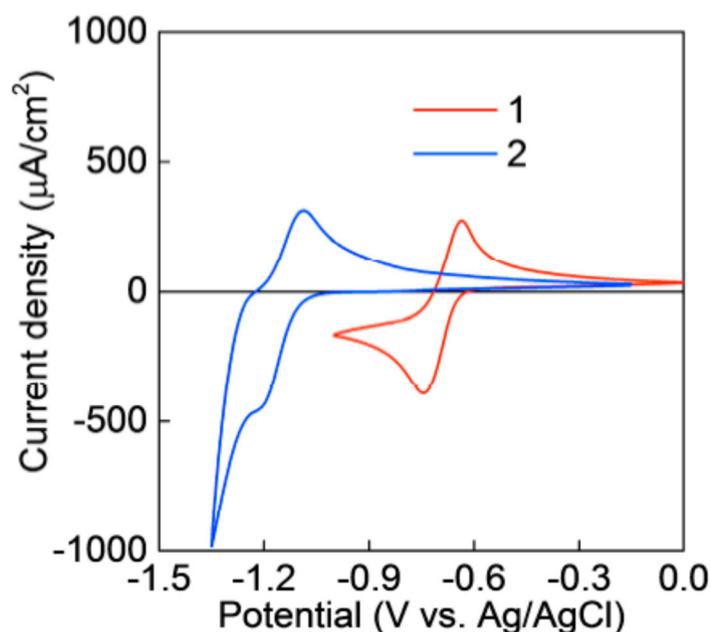


Рис. 24 – Циклические вольтамперограммы для тонких пленок поливиологена 1 и 2. Скорость развертки  $50 \text{ мВс}^{-1}$  [89].

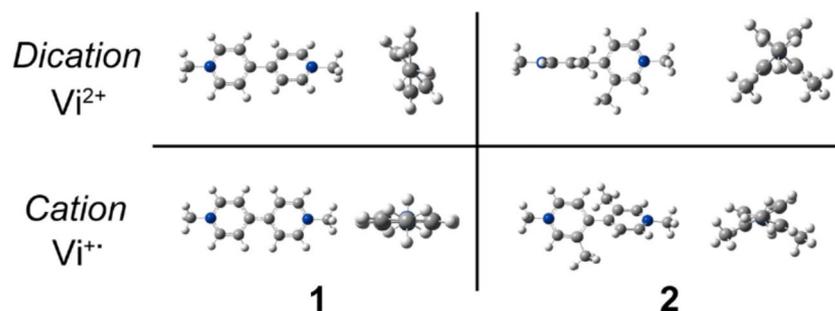


Рис. 25 – Рассчитанные молекулярные структуры для поливиологена 1 и 2 в состоянии дикатиона и катион-радикала [89].

Различие в пространственной конфигурации пиридиновых колец имеет значительное влияние на электрохромные свойства. В состоянии дикатиона оба полимера были прозрачными, в то время как в состоянии катион-радикала поливиологены 1 и 2 имели фиолетовую и синюю окраску, соответственно. Кроме того, для поливиологенов 1 и 2 были получены практически идентичные времена окрашивания, в то время как время обесцвечивания для полимера 2 сократилось в 13 раз. Чрезмерно сильный  $\pi$ -стэкинг между бипиридиновыми фрагментами в полимере 1 подавляет проникновение противоионов в объем полимера, и, таким образом, снижает время обесцвечивания.

С помощью метода хроноамперометрии также рассчитаны коэффициенты диффузии для поливиологенов 1 и 2. Они составили  $0.24 \times 10^{-10} \text{ см с}^{-1}$  и  $1.8 \times 10^{-10} \text{ см с}^{-1}$ , что находится на уровне среднего значения для пленок бипиридиния. Отличие в коэффициентах диффузии авторы также связывают с различием объемной структуры молекул.

В целом, в зависимости от типа полученной структуры, условий проведения электрохимических измерений (используемый электролит, материал электрода) величина коэффициентов диффузии носителей заряда для пленок бипиридиния имеет широкий разброс. В работе [90] приведены значения коэффициентов диффузии для различных поливиологенов. Их структурные формулы приведены на

рисунке 26, соответствующие коэффициенты диффузии носителей заряда, измеренные при разных условиях сведены в таблицу (см. рис. 27).

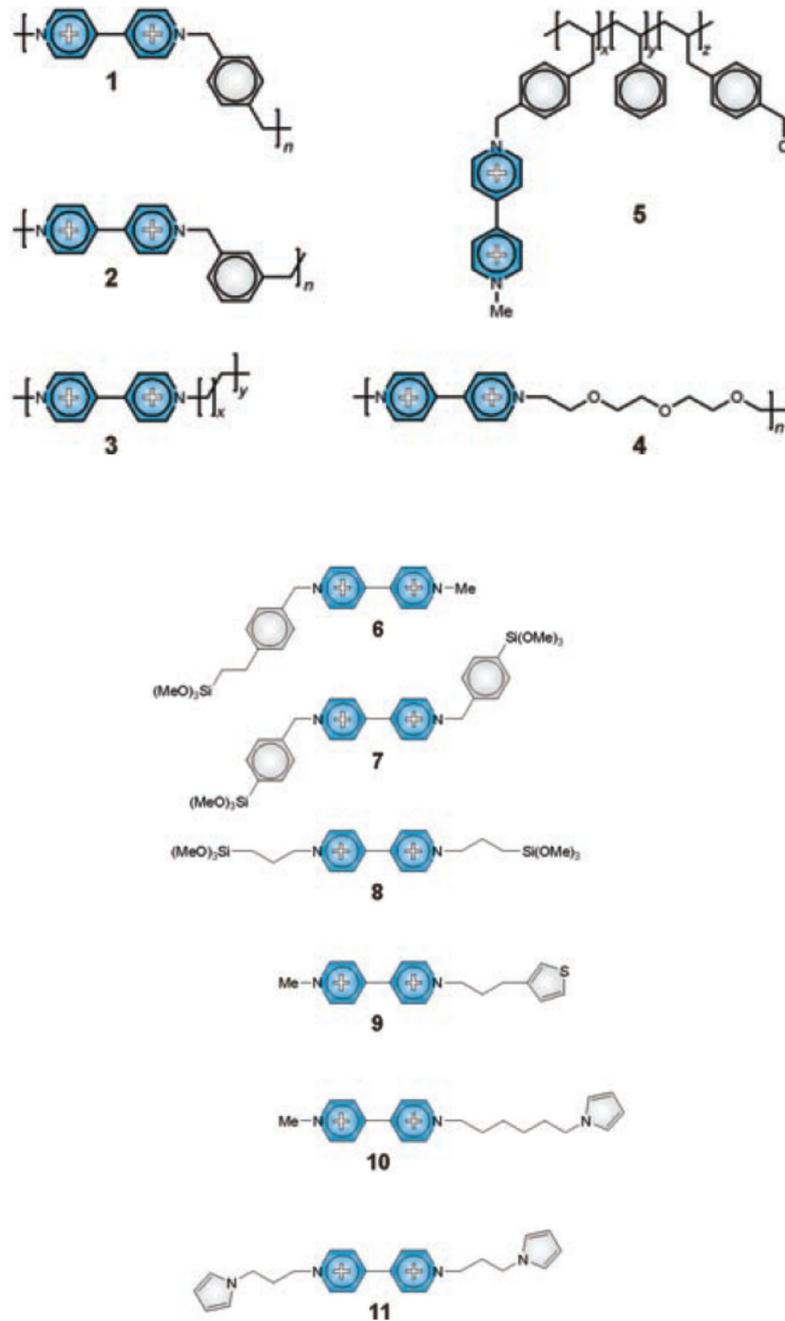


Рис. 26– Структурные формулы: полимеров с бипиридиновыми кольцами в основной цепи (1-4) и боковой цепи 5; прекурсоры бипиридиновых полисилоксанов (6-8), политиофенов (9) и полипирролов (10 и 11) [90].

Entry	Compound [a]	Electrolyte [b]	Electrode	$\Gamma$ (mol cm <sup>-2</sup> )	$\phi$ (cm)	$D_s$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Technique [c]	Ref.
A	1	NaClO <sub>4</sub>	Graphite	$7 \times 10^{-8}$	$6 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-8}$	CA	20b
B	4	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	Platinum	$2 \times 10^{-9}$	$1 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-8}$	OS	19b
C		—	Platinum	$2 \times 10^{-9}$	$1 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-8}$	OS	19b
D	5	LiClO <sub>4</sub>	Platinum	$5.2 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-2}$	$3 \times 10^{-12}$	CA	19a
E		KCl	Graphite	$2.4 \times 10^{-7}$	$1.4 \times 10^{-4}$	$8.5 \times 10^{-9}$	CA	20a
F		KCl/K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	Graphite	$2.4 \times 10^{-7}$	$1.4 \times 10^{-4}$	$2.9 \times 10^{-9}$	CA	20a
G		NaClO <sub>4</sub>	Graphite	$7.3 \times 10^{-9}$	$5 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-10}$	NP	12
H		NaCl	Graphite	$6.2 \times 10^{-8}$	—	$9.5 \times 10^{-10}$	NP	21a
I		NaClO <sub>4</sub>	Graphite	$6.2 \times 10^{-8}$	—	$1.3 \times 10^{-10}$	NP	21a
J		NaTs	Graphite	$6.2 \times 10^{-8}$	—	$1.0 \times 10^{-9}$	NP	21a
K		CsCl	Graphite	$6.2 \times 10^{-8}$	—	$1.5 \times 10^{-9}$	NP	21a
L		Ph <sub>4</sub> PCl	Graphite	$6.2 \times 10^{-8}$	—	$6.8 \times 10^{-10}$	NP	21a
M	6	Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	Tin Oxide	$6 \times 10^{-9}$	$3 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-12}$	VA	23a
N	7	KCl	Platinum	$9.0 \times 10^{-8}$	$4.4 \times 10^{-5}$	$5.8 \times 10^{-10}$	CA	24b
O		KCl	Platinum	$9.0 \times 10^{-8}$	$4.4 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-9}$	CA	24b
P		KCl	Platinum	$9.0 \times 10^{-8}$	$4.4 \times 10^{-5}$	$4.1 \times 10^{-9}$	CA	24b
Q		KCl	Platinum	$3.2 \times 10^{-8}$	$1.5 \times 10^{-5}$	$2.6 \times 10^{-9}$	CA	24b
R		LiCl	Platinum	$1.0 \times 10^{-7}$	$4.5 \times 10^{-5}$	$3.3 \times 10^{-9}$	CA	24b
S		LiCl	Platinum	$2.1 \times 10^{-8}$	$9.5 \times 10^{-6}$	$1.6 \times 10^{-9}$	CA	24f
T		LiCl	Gold	$2.1 \times 10^{-8}$	$9.5 \times 10^{-6}$	$7.3 \times 10^{-9}$	OS	24f
U	8	LiCl	Tin Oxide	$1.0 \times 10^{-8}$	$3.3 \times 10^{-6}$	$3.7 \times 10^{-11}$	CA	24a
V		LiCl	Tin Oxide	$1.0 \times 10^{-8}$	$3.3 \times 10^{-6}$	$9.7 \times 10^{-11}$	CA	24a
W		LiCl	Tin Oxide	$1.0 \times 10^{-8}$	$3.3 \times 10^{-6}$	$1.4 \times 10^{-10}$	CA	24a
X		LiCl	Tin Oxide	$1.0 \times 10^{-8}$	$3.3 \times 10^{-6}$	$2.1 \times 10^{-10}$	CA	24a
Y		LiClO <sub>4</sub>	Tin Oxide	$1.0 \times 10^{-8}$	$3.3 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-10}$	CA	24a
Z		LiBr	Tin Oxide	$1.0 \times 10^{-8}$	$3.3 \times 10^{-6}$	$8.5 \times 10^{-11}$	CA	24a
AA		Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tin Oxide	$1.0 \times 10^{-8}$	$3.3 \times 10^{-6}$	$9.7 \times 10^{-11}$	CA	24a
AB		NaCl	Tin Oxide	$1.0 \times 10^{-8}$	$3.3 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-10}$	CA	24a
AC		KCl	Tin Oxide	$1.0 \times 10^{-8}$	$3.3 \times 10^{-6}$	$1.6 \times 10^{-10}$	CA	24a
AD		Me <sub>4</sub> NCl	Tin Oxide	$1.0 \times 10^{-8}$	$3.3 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-10}$	CA	24a
AE		MgSO <sub>4</sub>	Tin Oxide	$1.0 \times 10^{-8}$	$3.3 \times 10^{-6}$	$7.5 \times 10^{-11}$	CA	24a
AF		KCl	Tin Oxide	$7.6 \times 10^{-9}$	$2.5 \times 10^{-6}$	$3.3 \times 10^{-10}$	CA	24a
AG		KCl	Tin Oxide	$3.0 \times 10^{-8}$	$1.0 \times 10^{-5}$	$3.4 \times 10^{-10}$	CA	24a
AH		KCl	Tin Oxide	$6.0 \times 10^{-8}$	$2.0 \times 10^{-5}$	$3.3 \times 10^{-10}$	CA	24a
AI		KCl	Platinum	$2.2 \times 10^{-8}$	$2.0 \times 10^{-5}$	$3.0 \times 10^{-9}$	CQ	25
AJ		KCl	Platinum	$1.6 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-9}$	CQ	25
AK	9	Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	Platinum	$3.0 \times 10^{-7}$	$1.3 \times 10^{-4}$	$4.6 \times 10^{-9}$	CA	26a
AL		Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	Platinum	$3.0 \times 10^{-7}$	$1.3 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{-9}$	OS	26a
AM	11	Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	Glassy Carbon	$1.6 \times 10^{-8}$	$6.6 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-10}$	CA	27
AN		Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	Platinum	$2.6 \times 10^{-7}$	$5.8 \times 10^{-5}$	$1.9 \times 10^{-11}$	CA	28
AO		Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	Platinum	$2.6 \times 10^{-7}$	$5.8 \times 10^{-5}$	$3.2 \times 10^{-11}$	CS	28
AP		Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	Platinum	$2.6 \times 10^{-7}$	$5.8 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-11}$	CS	28
AQ		Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	Platinum	$2.6 \times 10^{-7}$	$5.8 \times 10^{-5}$	$3.3 \times 10^{-11}$	CS	28
AR		Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	Platinum	$2.6 \times 10^{-7}$	$5.8 \times 10^{-5}$	$2.1 \times 10^{-11}$	CS	28
AS		Et <sub>4</sub> NTs	Platinum	$2.6 \times 10^{-7}$	$5.8 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-11}$	CS	28

Рис. 27 – Коэффициенты диффузии для первого этапа восстановления бипиридиновых пленок с их степенями покрытия и толщинами, измеренные различными методами [90].

## Заключение к Главе 1

Из обзора литературы следует, что существует огромное количество методов модификации свойств электрохромных полимеров. Все они направлены на достижение тех или иных желаемых характеристик. Нековалентная модификация полимера позволяет проводить модификацию свойств уже готовых макромолекул, при этом не нарушая их химическую структуру. Такой подход представляется актуальным для оптимизации электрохромных свойств одного из представителей поливиологенов – трифлата полипиридиния.

## Глава 2. Материалы и методы

### 2.1 Материалы

Трифлат поли[(1,4-фенилен)-4,4'-бис-(2,6-дифенилпиридиния)] (ПВ) был синтезирован д.х.н. М.Л. Кештовым (ИНЭОС РАН) и охарактеризован согласно опубликованной методике [91]. ПВ синтезирован полимеризацией трифлата (p-фенилен)-4,4'-бис(2,6-дифенилпиридиния с 4,4'-диаминодифенилом в смеси N,N'-диметилформаида (ДМФА)/толуол при повышенных температурах. Полимер получен с количественным выходом. ИК-спектр (KBr) ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3062, 1664, 1619, 1597, 1552, 1492, 1452, 1394, 1360, 1259, 1225, 1157, 1030, 842, 779, 763, 727, 700, 638, 609.  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , ДМСО-d<sub>6</sub>, 400 МГц, м.д.) 6.8-8.0 (м, 28H, Ar), 7.9-9.0 (м, 8H, Ar). Характеристическая вязкость для раствора концентрации 0.1 г/100 мл в диметилсульфоксиде при 25 °С составляет  $7.1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . ПВ растворим в диметилформаида (ДМФА), диметилсульфоксиде (ДМСО), пропиленкарбонате и ацетонитриле.

Поли(стиролсульфонат) натрия (ПСС) ( $M_w = 70\ 000$ , Sigma-Aldrich) использовали без какой-либо дополнительной очистки.

Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) Nanocyl™ NC7000, синтезированные методом каталитического газофазного осаждения, были произведены «Nanocyl s.a.» (Бельгия) и использованы без дальнейшей обработки.

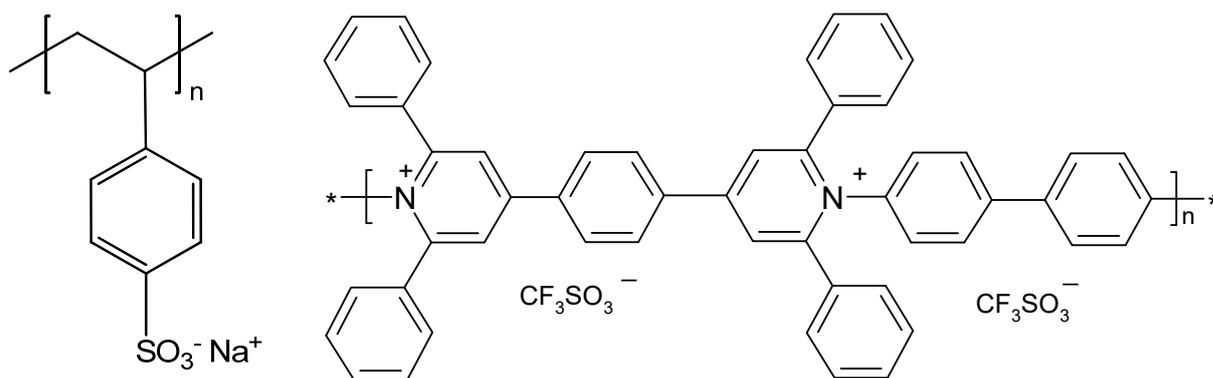


Рис. 28 – Структура поли(стиролсульфоната) натрия (ПСС) и трифлата поли[(1,4-фенилен)-4,4'-бис-(2,6-дифенилпиридиния)] (ПВ).

## 2.2 Приготовление образцов

### 2.2.1 Подбор общего растворителя для приготовления интерполимерных комплексов ПВ-ПСС

ПВ растворим в N,N'-диметилформамиде (ДМФА), диметилсульфоксиде (ДМСО) и других органических растворителях, тогда как ПСС является водорастворимым. Поэтому для подготовки ИПЭК необходимо было выбрать общий растворитель для обоих полимеров. С этой целью варьировались объемные доли ДМФА и воды, и следили за растворимостью полимеров в этой смеси. Оптимальный состав общего растворителя был выбран по следующим соображениям:

- (i) Концентрация ПСС в общем растворителе может быть получена до 1.8 мг/мл, а концентрация ПВ до 25 мг/мл. Эти концентрации необходимы для получения интерполимерных комплексов определенного состава.
- (ii) Содержание воды в смеси должно быть минимальным (вода отрицательно влияет на пленкообразующие свойства растворов).

В соответствии с этими требованиями смесь ДМФА/ Вода с объемным соотношением 5/1 являлась оптимальной по составу. При приготовлении растворителя использовали N,N'-диметилформамид фирмы Sigma-Aldrich без

последующих обработок и деионизированную воду Millipore (сопротивление 18 МΩ см).

### **2.2.2 Приготовление интерполиэлектролитных комплексов ПВ/ПСС**

Интерполиэлектролитный комплекс готовили путем добавления раствора ПСС по каплям (0.1-0.5 мл капли) к раствору ПВ (оба полимера растворены в общем растворителе ДМФА/ Н<sub>2</sub>О 5/1) до образования требуемого состава ПВ/ПСС. Например, 5.4 мл раствора ПСС (концентрация 1.8 мг/мл) добавляли к 3.4 мл раствора ПВ (концентрация 1.8 мг/мл) для получения смеси ПВ/ПСС с мольным соотношением 1/1. После каждой добавленной капли ПСС раствор перемешивали в течение 15 минут. С увеличением доли ПСС полученная смесь становится непрозрачной. Для характеристики состава комплексов осадок (нерастворимый комплекс) ПВ/ПСС отделяли центрифугированием (12 000 об / мин в течение 15 мин) и сушили в вакууме при 60 °С. Все измерения электрохромных характеристик выполняли как для смесей ПВ/ПСС, так и для супернатантов.

### **2.2.3 Приготовление композитов ПВ-МУНТ**

Композиты ПВ/МУНТ были приготовлены следующим образом. В типичном эксперименте расчетное количество МУНТ добавляли к растворам ПВ в ДМФА и обрабатывали ультразвуком в течение 15 мин, чтобы получить хорошо диспергированную суспензию. Обработка ультразвуком проводилась при 10 % мощности гомогенизатора Bandelin Sonopuls HD 2070, чтобы предотвратить деструкцию МУНТ [92, 93].

Затем дисперсии центрифугировали (12 000 об/мин в течение 15 мин) для отделения оставшихся МУНТ, которые не были модифицированы молекулами поливиологена. В результате получали стабильную в течение многих месяцев дисперсию ПВ/МУНТ черного цвета.

Концентрации компонентов в дисперсии определяли по оптическим спектрам поглощения, предварительно рассчитав коэффициенты экстинкции для каждого компонента на определенных длинах волн (подробнее см. в пункте 2.3.2)

#### **2.2.4 Приготовление электрохромных пленок**

Электрохромные свойства полимера (ПВ) и композитов изучали в форме пленок, полученных методом спинкоутинга или центробежного формования. Метод состоит в следующем: на стеклянную подложку размером 1.5 см × 2 см с нанесенным проводящим оксидом индия и олова (ИТО) наносили покрывающий слой жидкости (растворы ПВ и дисперсии ПВ/ПСС и ПВ/МУНТ), после чего вращали подложку при 1000 об/мин в течение 3 мин на спинкоутере «SCV-10 Novocontrol Technologies». После нанесения пленку сушили струей горячего воздуха при 60 °С для удаления остаточного растворителя.

Стекло с нанесенным оксидом индий-олова (ИТО) номинальным сопротивлением в 5-20 Ом/см<sup>2</sup> предварительно промывали и сушили при температуре 40-50 °С в вакуумном шкафу.

Пленки для исследований электропроводности постоянного тока готовили методом полива: растворы наносили на стеклянные подложки и сушили под вакуумом при 60 °С в течение 24 часов.

### **2.3 Электрохимические методы исследования**

Простейшая электрохимическая цепь состоит из двух электродов, находящихся в контакте с одним и тем же жидким раствором электролита, к которым присоединяются контакты внешней цепи. Электроды и внешняя цепь представляют проводники первого рода, так что они способны пропускать электрический ток за счет направленного движения электронов под действием электрического поля. Напротив, внутренняя часть традиционной электрохимической цепи - раствор электролита - представляет проводник второго рода, внутри которого прохождение тока происходит за счет перемещения заряженных компонентов раствора, т.е. ионов с положительными

(катионы) и отрицательными (анионы) зарядами. Особую роль в электрохимических явлениях играет межфазная граница электрод/раствор, которая представляет контакт проводников первого и второго рода, где локализуется (в общем случае) большая разность электрических потенциалов этих контактирующих фаз, что приводит к прохождению внутри межфазной области специфических химических превращений, называемых электрохимическими реакциями (или электродными процессами).

Электрохимическая реакция на электроде происходит благодаря гетерогенному электронному переносу. Электрод является электрическим проводником, в данном случае стекло с нанесенным оксидом индия и олова (ИТО). При использовании внешнего источника энергии, такого как потенциостат, на электроде может быть подано напряжение для изменения энергии электронов в электроде. Когда электроны в электроде находятся на более высоком энергетическом уровне, чем низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО) виологена, электрон из электрода переходит в дикатион виологена. Движущей силой для данной электрохимической реакции является разность энергий между электродом и НСМО [94].

### **2.3.1 Циклическая вольтамперометрия**

Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) является наиболее широко распространенной техникой для получения количественной информации о электрохимических реакциях. Этот метод позволяет получить существенную информацию о термодинамике редокс-процесса, о кинетике реакций с гетерогенным переносом электронов, о связанных химических реакциях и о процессе адсорбции [95]. Циклическая вольтамперометрия часто выполняет роль первого эксперимента в электроаналитическом исследовании. В частности, с помощью метода быстро определяют положение редокс-потенциалов электроактивных веществ и эффект среды (внешних условий) на редокс-процесс.

Метод циклической вольтамперометрии состоит в линейной развертке потенциала на неподвижном рабочем электроде (в покоящемся растворе),

используя треугольную форму волны. В зависимости от желаемой информации, проводят один или несколько циклов развертки [96]. Во время развертки потенциала, потенциостат измеряет силу тока в зависимости от приложенного потенциала. Результирующий график силы тока от потенциала и называется циклической вольтамперограммой. Циклическая вольтамперограмма – сложная, зависящая от времени функция большого количества физических и химических параметров.

Для того, чтобы объяснить наличие пиков на профиле ЦВА нужно рассмотреть понятие электрохимического равновесия. Это равновесие описывается уравнением Нернста, которое связывает потенциал электрохимической ячейки ( $E$ ) со стандартным потенциалом вещества ( $E^0$ ) и относительные активности окисленной ( $Ox$ ) и восстановленной ( $Red$ ) форм анализа в системе при равновесии.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox)}{(Red)} = E^0 + 2.3026 \frac{RT}{nF} \lg \frac{(Ox)}{(Red)} \quad (4)$$

где  $E^0$  – стандартный потенциал вещества,  $F$  – константа Фарадея,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $n$  – число электронов,  $T$  – температура,  $Ox$  – относительная активность окисленной формы,  $Red$  – относительная активность восстановленной формы вещества.

В применении уравнения Нернста для одноэлектронного процесса восстановления виологена (от дикатиона до катион-радикала), активности заменяются концентрациями [97], которые экспериментально доступны, и стандартный потенциал  $E^0$  заменяется формальным потенциалом  $E^0$  и  $n=1$ :

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[V^{2+}]}{[V^{\bullet+}]} = E^0 + 2.3026 \frac{RT}{nF} \lg \frac{[V^{2+}]}{[V^{\bullet+}]} \quad (5)$$

где  $E^0$  – стандартный потенциал вещества,  $F$  – константа Фарадея,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $n$  – число электронов,  $T$  – температура,  $V^{2+}$  – концентрация вещества в форме дикатиона,  $V^{\bullet+}$  – концентрация вещества в форме катион-радикала.

Величина формального потенциала индивидуальна для экспериментальных условий, и часто оценивается экспериментально определенным значением потенциала полуволны  $E_{1/2}$ . (среднее значение потенциала между пиками окисления и восстановления). Уравнение Нернста обеспечивает возможность предсказать, каким образом система отреагирует на изменение концентрации компонентов или на изменение электродного потенциала. И наоборот, при развертке потенциала при снятии ЦВА, концентрация компонентов вблизи электрода меняется с течением времени, согласно уравнению Нернста.

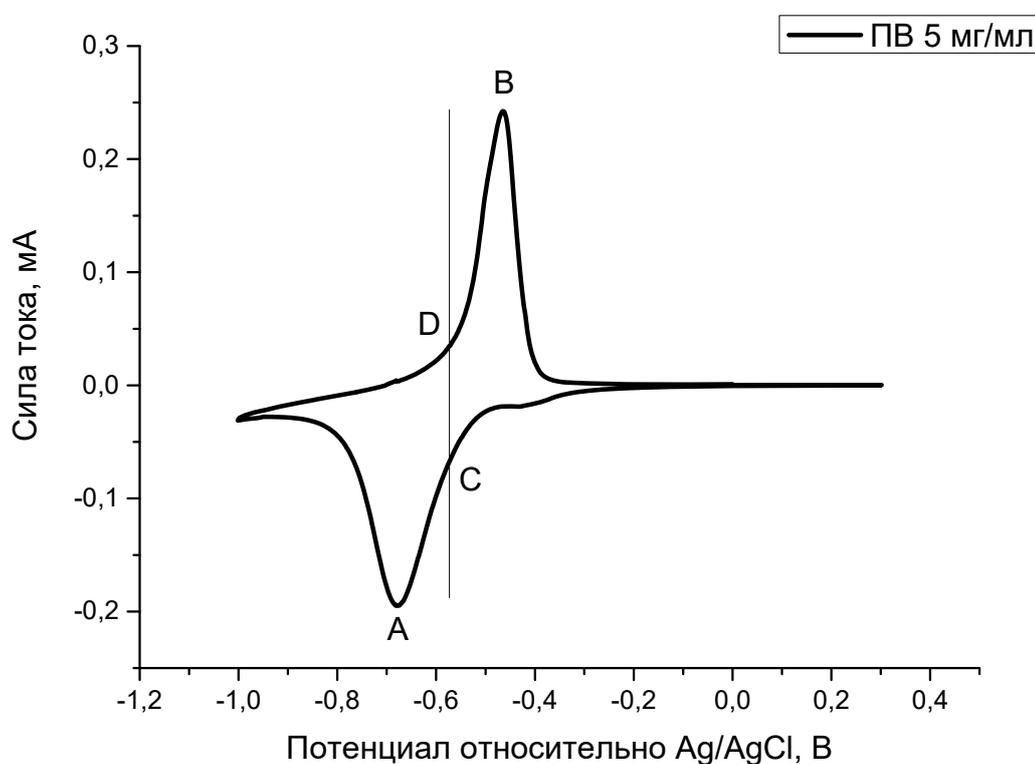


Рис. 29 – Циклическая вольтамперограмма пленки ПВ, полученной из раствора концентрации 5 мг/мл. Скорость развертки 50 мВ с<sup>-1</sup>. Измерения проводились в 0,1 М КСl.

Характеристические пики на циклической вольтамперограмме возникают вследствие формирования диффузионного слоя около электродной поверхности. Форма кривых обусловлена концентрационными профилями. На рисунке 29 показан типичный вид ЦВА пленок редокс-полимера. При развертке потенциала в катодной области происходит процесс восстановления и наблюдается редокс-пик с центром в точке А. В этой точке ток управляется диффузией носителей заряда к оставшимся невосстановленным формам соединения. Объем пленки в приповерхностном слое электрода, содержащем восстановленную форму соединения, называется диффузионным слоем. Толщина слоя по мере развертки потенциала в отрицательную область растет. При этом скорость диффузии носителей заряда к оставшимся невосстановленным редокс-центрам уменьшается, что приводит к уменьшению тока. Концентрация окисленной формы уменьшается, концентрация восстановленной формы растет согласно уравнению Нернста. Дойдя до потенциала -1.0 В, развертка потенциала меняется в обратную сторону и происходит процесс окисления восстановленных форм с редокс-пиком в точке В. В точках С и D концентрации окисленной и восстановленной форм равны, и из уравнения Нернста  $E = E_{1/2}$ . Это соответствует потенциалу полуволны между двумя наблюдаемыми пиками, и позволяет просто оценить  $E^0$  для обратимой редокс-реакции. Два пика разделяются между собой из-за диффузии аналита (носителей заряда) от/к электроду.

### 2.3.2 Интерпретация данных циклической вольтамперометрии

Циклическая вольтамперометрия характеризуется несколькими важными параметрами. Четыре наблюдаемые величины, две величины силы тока в пике и два положения потенциала пика, предоставляют основу для анализа.

Положение пиков на оси потенциалов формально связывают с потенциалом полуволны. Потенциал полуволны для обратимой редокс-пары находится между потенциалами катодных и анодных пиков [97]:

$$E^0 = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2} \quad (6)$$

где  $E_{p,a}$  – величина потенциала в максимуме анодного пика,  $E_{p,c}$  – величина потенциала в максимуме катодного пика

Гистерезис между редокс-пиками определяется формулой:

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = \frac{0.059}{n} [\text{В}] \quad (7)$$

где  $E_{p,a}$  – величина потенциала в максимуме анодного пика,  $E_{p,c}$  – величина потенциала в максимуме катодного пика,  $n$  – количество электронов.

Гистерезис между пиками может быть использован для определения количества перенесенных электронов или может быть использован как критерий для закона Нернста, т.е. электрохимической обратимости процесса. Химическая обратимость говорит о стабильности аналита при восстановлении и возможности его повторного окисления. Аналиты, реагирующие в гомогенной химической реакции при восстановлении не являются химически обратимыми. Электрохимическая обратимость относится к кинетике переноса электронов между электродом и аналитом. Когда барьер для переноса электронов низкий, стационарное состояние системы достигается моментально при изменении приложенного потенциала. Соответственно, для идеального одноэлектронного процесса гистерезис равняется 59 мВ. Как катодный, так и анодный потенциал пика независим от скорости сканирования.

Напротив, когда потенциальный барьер для переноса электронов (электрохимическая необратимость) высокий, реакция переноса электрона медлительна и более высокий потенциал требуется для проведения реакции восстановления (окисления), что отражается в увеличенном гистерезисе между пиками  $\Delta E_p$ . Помимо этого, редокс-пики уменьшаются в величине и пик редокс-потенциала смещается с увеличением скорости развертки. Об этом подробно будет написано в «разделе 3.1».

### 2.3.3 Влияние скорости развертки

Скорость развертки означает, как быстро изменяется приложенный потенциал. Увеличение скорости развертки приводит к уменьшению размера диффузионного слоя [97], и поэтому наблюдаются большие токи. Для электрохимически обратимого переноса электронов сила тока в пике определяется уравнением Рэндлса-Шевчика:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} \nu^{1/2}, \quad (8)$$

где  $n$  – количество электронов,  $A$  – площадь электрода (в  $\text{см}^2$ ),  $C$  – концентрация (в моль/ $\text{см}^3$ ),  $D$  – коэффициент диффузии (в  $\text{см}^2/\text{с}$ ) и  $\nu$  – скорость сканирования (в В/с). Исходя из этого, ток пропорционален концентрации и возрастает пропорционально квадратному корню из скорости развертки потенциала. В случае обратимого редокс-процесса отношение силы токов в пиках для прямой и обратной редокс-реакции равно единице.

### 2.3.4 Хроноамперометрия

Хроноамперометрия заключается в скачке потенциала рабочего электрода от значения, при котором никаких фарадеевских реакций не происходит, до значения, при котором поверхностная концентрация электроактивных веществ эффективно равняется нулю. Методика применяется для неподвижного электрода в неподвижном растворителе. Регистрируется зависимость тока от времени. Так как массоперенос в таких условиях происходит только благодаря диффузии, зависимость тока от времени отражает изменения концентрационного градиента вблизи электрода. Это предполагает постепенное расширение диффузионного слоя, связанное с истощением реагента и, следовательно, уменьшающийся наклон концентрационного профиля со временем. Соответственно, ток на электроде уменьшается во времени согласно уравнению Коттрелла:

$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = kt^{-1/2}, \quad (9)$$

где  $c$  – концентрация редокс-активных соединений (моль/см<sup>3</sup>),  $F$  – константа Фарадея,  $n$  – число электронов,  $A$  – площадь пленки (см<sup>2</sup>),  $D$  – коэффициент диффузии носителей заряда (см<sup>2</sup>/с),  $t$  – время измерения (сек).

Уравнение (9) справедливо при малых временах, т.е. до тех пор, пока не включаются другие механизмы переноса зарядов. Отклонения от линейности происходят на больших временах в результате естественной конвекции (справедливо для растворов электроактивных веществ).

Хроноамперометрия часто используется для измерения коэффициентов диффузии электроактивных веществ, как видно из уравнения 9. Для этого требуется определить концентрацию редокс-активных соединений (если площадь электрода – известная величина).

Концентрация  $c$  определяется из следующего соотношения:

$$c = \frac{\Gamma}{d}, \text{ где} \quad (10)$$

$\Gamma$  – степень покрытия поверхности (в англоязычной литературе «surface coverage»),  $d$  – толщина пленки.

Степень покрытия поверхности имеет следующее соотношение с величиной прошедшего заряда:

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA}, \quad (11)$$

где  $Q$  – величина прошедшего заряда,  $n = 1$  (одноэлектронный процесс),  $F$  – константа Фарадея,  $A$  – площадь поверхности пленки (см<sup>2</sup>).

Интегрируя зависимости тока от времени, получаем величину прошедшего заряда. Отсюда, с помощью уравнения (11) рассчитывается величина степени покрытия поверхности, зная площадь пленки (величина была постоянной и составляла 1.2 см<sup>2</sup>) и толщину (20 нм или  $2 \times 10^{-6}$  см для пленки ПВ, полученной из начального раствора концентрации 5 мг/мл). Далее из уравнения (10) можно найти концентрацию электроактивных групп. Рассчитав угол наклона на

зависимости  $I$  ( $t^{1/2}$ ) с помощью уравнения Коттрелла (9) определяется коэффициент диффузии носителей заряда для пленок ПВ.

Хроноамперометрия также часто применяется к исследованию механизма электродных процессов. Особенный интерес для электрохромных соединений имеет метод хроноамперометрии с двойным ступенчатым изменением потенциала, при котором образовавшийся в результате первого скачка потенциала продукт реакции снова превращается в исходное вещество при повторном скачке потенциала до первоначального значения. В контексте электрохромных материалов данная техника применяется для определения времен переключения.

Эксперимент со скачком потенциала может быть также использован для измерения зависимости заряда от времени. Это достигается путем интегрирования токовой зависимости от времени.

### 2.3.5 Электрохимическая ячейка

Ячейка, в которой проводятся эксперименты ЦВА, называется электрохимической ячейкой. Основные электрохимические исследования проводятся по схеме трехэлектродной ячейки, в которой есть рабочий электрод, вспомогательный электрод (противоэлектрод) и электрод сравнения. Все три электрода погружены в раствор электролита. Ток протекает между рабочим электродом и противоэлектродом, а электрод сравнения используется для того, чтобы точно измерять приложенный потенциал относительно стабильной эталонной реакции:



### 2.3.6 Раствор электролита

При исследовании электрохромных пленок ПВ и композитных пленок с ПВ использовался водный раствор 0.1 М KCl.

### 2.3.7 Рабочий электрод

На рабочем электроде происходит реакция электрохимического восстановления/окисления виологена. Потенциостат используется для управления приложенным потенциалом рабочего электрода в зависимости от потенциала электрода сравнения. В данном случае роль рабочего электрода выполняет нанесенная на подложку электрохромная полимерная пленка. В качестве подложки выступает стекло с проводящим оксидом индия-олова (ИТО) (номинальное сопротивление  $15 \text{ } \Omega \times \text{см}^2$ ). Это наиболее распространённая подложка при исследовании электрохромных свойств материалов, поскольку, во-первых, высоко прозрачна (коэффициент пропускания свыше 95 %) и обладает достаточной электропроводностью. Кроме того, в исследуемом диапазоне потенциалов ИТО-электрод не претерпевает редокс-превращений.

### 2.3.8 Электрод сравнения

Электрод сравнения имеет строго определенный и стабильный равновесный потенциал. Он используется в качестве опорной точки, относительно которой измеряется потенциал других электродов в электрохимической ячейке. Приложенный потенциал, таким образом, обычно обозначается относительно определенного электрода сравнения. В данной работе в качестве электрода сравнения использовали один из наиболее часто употребляемый при исследованиях в водных растворах электролитов хлоридсеребряный Ag/AgCl электрод сравнения.

### 2.3.9 Противозлектрод (вспомогательный электрод).

При протекании электрохимической реакции на рабочем электроде в электрохимической ячейке начинает протекать ток. Противозлектрод выполняет функции замыкания электрической цепи. Ток регистрируется, когда электроны протекают между рабочим и вспомогательным электродом. Для того, чтобы гарантировать, что кинетика реакции на противозлектроде не препятствует кинетике реакции, происходящей на рабочем электроде, площадь поверхности противозэлектрода должна быть больше поверхности рабочего электрода. Кроме

того, при протекании реакции, например, восстановления на рабочем электроде, на противоэлектроде происходит окисление. Поэтому, противоэлектрод должен быть инертным. Наиболее часто в качестве противоэлектрода при электрохимических исследованиях используется платиновая проволока. В данной работе также использовали платиновый противоэлектрод.

Все электрохимические исследования проводили в инертной атмосфере, поскольку кислород может подвергаться обратимому одноэлектронному восстановлению, образуя анион-радикал кислорода (супероксид). Поэтому перед началом проведения электрохимических исследований раствор электролита барбатировали азотом, во время проведения измерений в электрохимической ячейке поддерживали атмосферу азота.

При проведении всех электрохимических исследований использовался потенциостат/ гальваностат Autolab PGSTAT100. Диапазон приложенных потенциалов варьировали от -1.2 В до +0.3 В относительно Ag/AgCl. Данный диапазон потенциалов обоснован свойствами исследуемого полимера. Кроме того, естественным ограничением для выбора диапазона потенциалов является электрохимическое окно стабильности водных растворов.

## **2.4. Оптические методы исследования и количественная оценка цвета.**

### **2.4.1 Оптическое поглощение**

Окрашенная форма электрохрома возникает из-за электрохимической реакции на электроде. На электроде каждый редокс-центр электроактивного вещества может принимать или отдавать электроны от или к внешнему проводящему соединению, причем каждый редокс-центр поглощает  $n$  электронов, где  $n$  обычно равен 1 или 2 в соответствии с редокс-реакцией (см. уравнение 1).

В простейшем случае, количество окрашенных центров, сформированных электродной реакцией, и, соответственно, изменение поглощения  $\Delta Abs$  прямо пропорционально прошедшему электрохимическому заряду  $Q$ , согласно

первому закону Фарадея: «Количество (нового) материала, образованного на электроде, пропорционально прошедшему электрохимическому заряду» [94].

$$\Delta Abs \propto Q \quad (13)$$

Под электрохимическим зарядом понимается заряд, идущий на целевую редокс-реакцию, т.е. протекающий электрохимический процесс происходит без участия нежелательных побочных реакций на электроде во время изменения электрохромного цвета. Та часть полного прошедшего заряда, которая идет на образование желаемого продукта, называется фарадеевским зарядом для данного процесса. Если общее количество заряда больше, чем величина фарадеевского заряда, то разница называется нефарадеевским зарядом. Он представляет собой утечку тока на нежелательные электронные токи, например, через электролит, или зарядку двойного электрического слоя в электролите вблизи поверхности электрода, эффект имитирующий зарядку электролитического конденсатора.

Величина изменения оптического поглощения соответствует фарадеевскому (идеальному) заряду  $Q$ , определяющим количество образованного окрашенного материала. По закону Бугера-Ламберта-Бера оптическое поглощение  $Abs$  пропорционально концентрации хромофора:

$$Abs = \varepsilon cl, \quad (14)$$

где  $\varepsilon$  – коэффициент экстинкции или молярное поглощение,  $c$  – концентрация окрашенных групп и  $l$  – длина оптического пути в образце.

Спектры поглощения исследуемых образцов регистрировали при комнатной температуре в диапазоне от 300 нм до 800 нм с использованием UV-3600 УФ-ВИД спектрофотометра (Shimadzu, Japan). Из калибровочных графиков (зависимость оптической плотности от концентрации) определены коэффициенты экстинкции ПВ и МУНТ. Коэффициент экстинкции ПВ на длине волны максимума поглощения дикатиона (350 нм) составил 70.6 л/г×см. Коэффициент экстинкции нанотрубок на длине волны 500 нм равен 50.9 л/г × см.

Поскольку нанотрубки поглощают во всем оптическом диапазоне (или рассеивают свет), то коэффициент экстинкции определяли на той длине волны, на которой дианион ПВ имеет нулевое поглощение.

Данные величины были использованы для анализа состава полученных интерполимерных комплексов на основе ПВ/полистирол сульфоната натрия и композитных пленок на основе ПВ и многостенных углеродных нанотрубок. Так, для полученных дисперсий ПВ/МУНТ по оптическим спектрам поглощения определяли концентрацию каждого компонента. Для пленок ПВ/ПСС по оптическим спектрам поглощения рассчитывали концентрацию ПВ в системе.

#### 2.4.2 Спектроэлектрохимия

Спектроэлектрохимия является сочетанием оптических и электрохимических методов. В типичном эксперименте регистрируется изменение спектров поглощения веществ, образующихся (или потребляющихся) в редокс-процессе. Изменение поглощения связано с концентрацией и длиной оптического пути. Тщательный анализ изменения временной абсорбции во время электрохимической генерации (или потребления) оптически активных соединений может дать чрезвычайно полезную информацию о механизмах и кинетике реакций.

Например, для основного редокс-процесса:



Когда потенциал оптически прозрачного электрода достигает значения, при котором реакция (15) протекает при скорости, ограниченной диффузией, зависящее от времени поглощение продукта R определяется формулой [113]:

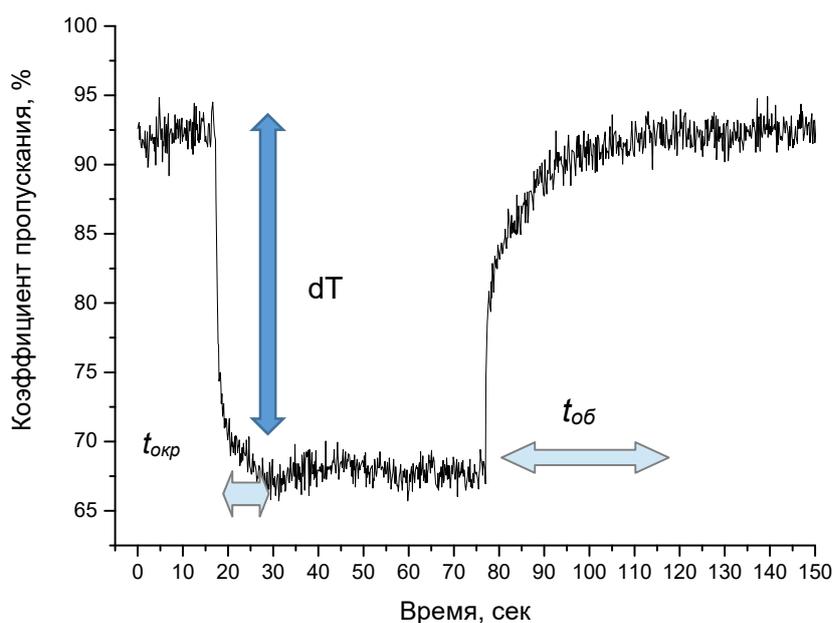
$$A = \frac{2C_0 \varepsilon_R D_0^{1/2} t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (16)$$

где  $\varepsilon_R$  - молярный коэффициент поглощения R,  $D_0$  и  $C_0$  коэффициенты диффузии и концентрация O, соответственно. Таким образом, поглощение увеличивается пропорционально квадратному корню от времени, выражая постоянство

образования  $R$  при скорости лимитированной диффузией. Уравнение справедливо для случая, когда продукт реакции стабилен. В противном случае, величина поглощения будет ниже.

Спектроэлектрохимические исследования были выполнены для характеристики электрохромных свойств как пленок ПВ, так и композитов на основе ИПЭК ПВ/ПСС или ПВ/МУНТ. Измерения проводили на УФ-ВИД спектрофотометре (2000 array, Ocean Optics), совмещенном с потенциостатом Autolab, в оптической ячейке, где ИТО-электрод с нанесенной электрохромной пленкой был установлен перпендикулярно лучу света. В качестве фоновой коррекции принимается УФ-ВИД спектр электрохимической ячейки с электролитом с условиями и параметрами, идентичными условиям экспериментов. Соответствующее поглощение – это оптическая плотность, то есть логарифм отношения коэффициентов пропускания света в неокрашенном и окрашенном состоянии на определенной длине волны.

Методика двухступенчатой хроноамперометрии была использована для исследования кинетики переключения пленок электрохромных композитов между окисленным (+ 0.3 В) и восстановленным (-1.0 В) состоянием и определения величины электрохромного контраста. Одновременно с измерением зависимости тока от времени регистрируется спектр величины коэффициента пропускания ( $T$ ) пленок ПВ, нанесенных на ИТО-подложку. В качестве базовой линии для  $T$  используется электрохимическая кювета с электролитом. Величина оптического контраста – это разность коэффициентов пропускания на определенной длине волны в окрашенном состоянии (-1.0 В) и обесцвеченном состоянии пленок ПВ (+0.3 В) (см. рис. 30). Время переключения определяли как время, необходимое для 90 % изменения пропускания между окрашенным и обесцвеченным состояниями.



*Рис. 30 – Типичная зависимость коэффициента пропускания от времени для разных редокс-состояний при ступенчатом наложении потенциала. Обозначения на рисунке:  $dT$  – оптический контраст,  $t_{окр}$  – время окрашивания,  $t_{об}$  – время обесцвечивания.*

### 2.4.3 Анализ цвета электрохромов

Цвет – это очень субъективное явление, которое делает, например, сравнение двух цветов довольно сложным. Однако, анализ цвета бывает очень важен для точного описания цвета нового материала. Для этого существуют разные цветовые модели, которые количественно описывают цвет в цветовых координатах. Существует множество колориметрических координат, поэтому описание цвета будем проводить по нескольким наиболее распространенным цветовым моделям в данной области. Далее будет дано краткое описание колориметрической теории.

Цвет описывается тремя атрибутами. Первый идентифицирует цвет по его расположению в спектральной последовательности, т.е. длина волны, связанная с цветом. Этот атрибут известен как оттенок, доминирующая длина волны или

хроматический цвет, и это длина волны, на которой наблюдается максимум контраста. Второй атрибут относится к относительному уровню белого и/или черного, и известен как насыщенность, тон, интенсивность или чистота. Третий атрибут – это яркость цвета и также называется значением или освещенностью. Освещенность предоставляет информацию о воспринимаемой прозрачности образца во всем видимом диапазоне [6, 98].

Используя эти три атрибута (оттенок, насыщенность, освещенность), любой цвет может быть описан и количественно оценен. Для того, чтобы присвоить количественную шкалу для измерения цвета, оттенок, насыщенность и освещенность должны быть численно определены в определенной цветовой системе. Наиболее известная и часто используемая цветовая система разработана Международной комиссией по освещению (МКО или CIE в англоязычной литературе). Впервые была разработана в 1931 году и основана на так называемом Стандартном наблюдателе, то есть системе, характеризующейся результатом испытаний, в ходе которых людям приходилось визуально подбирать цвета в поле зрения [98]. Система основана на реакции человека на различные цветовые стимулы. Существует три моды, при которых глаз стимулируется при просмотре цвета, поэтому система CIE выражается в терминах «тристимул». По разработанным МКО функциям сопоставления цветов рассчитывают значения «тристимулов» (обозначаемых как  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ ). Полученные значения  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  позволяют определить все рекомендованные МКО цветовые пространства, т.е. метод выражения цвета объекта или источника света с использованием некоторого вида обозначений, такого как номера. Концепция значений  $XYZ$  «тристимула» основана на трехкомпонентной теории цветового зрения, которая гласит, что глаз обладает тремя типами конусных фоторецепторов для трех основных цветов (красного, зеленого и синего), и что все цвета рассматриваются как смеси этих трех основных цветов.

МКО определило множество цветовых пространств на основе различных критериев. Три наиболее используемыми цветовыми пространствами является

CIE 1931 %Y<sub>xy</sub>, CIE 1976 \*u\* v\*, CIE 1976 L\*a\*b\*, также называемая CIELAB [6, 98].

В данной работе характеристика цвета приводится в хроматических координатах CIE 1931 Y<sub>xy</sub> и CIELAB L\*a\*b\* для окрашенного и обесцвеченного состояния электрохромного полимера, поэтому дадим короткую информацию о двух соответствующих цветовых пространствах.

В первом случае, значение тристимула Y является прямым измерением яркости или освещенности цвета. Остальные два значения x<sub>y</sub> представляют собой двумерный график в декартовых координатах и известны как «x<sub>y</sub> хроматическая диаграмма». Соответствующие значения x и y рассчитываются из значений X, Y и Z тристимула, пользуясь следующими уравнениями:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (17)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (18)$$

Яркость обычно представляется как процентное соотношение:

$$\% Y = \frac{Y}{Y_0} \times 100,$$

где Y<sub>0</sub> – фоновая освещенность и Y – освещенность, измеренная для образца.

В цветовой диаграмме CIELAB L\* представляет собой яркость, а значения оттенка и насыщенности a\* и b\*, соответственно. Определяются они из следующих уравнений:

$$L^* = 116 \times \left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{1/3} - 16 \quad (19)$$

$$a^* = 500 \times \left[ \left(\frac{X}{X_n}\right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{1/3} \right] \quad (20)$$

$$b^* = 200 \times \left[ \left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_n}\right)^{1/3} \right] \quad (21)$$

где  $X_n$ ,  $Y_n$ ,  $Z_n$  являются значениям тристимулов идеально отражающего диффузора (или координаты белой точки в значениях CIE XYZ).

В такой хроматической диаграмме  $+a^*$  является направлением в красную область,  $-a^*$  направлением в зеленую область,  $+b^*$  - направление в желтую область,  $-b^*$  направлением в синюю область.

## **2.5 Дополнительные методы исследований**

### **2.5.1 ИК-спектроскопия пленок**

ИК-спектроскопию использовали для получения информации о структуре как супернатанта ИПЭК ПВ/ПСС, так смесей ПВ/ПСС. ИК спектры получали с образцов, спрессованных в тонкие таблетки на основе KBr. Электрохромные пленки осаждали методом полива, полученную пленку отделяли от подложки, измельчали в агатовой ступке в порошок (растирая в ступке) и смешивали с KBr, прессовали под давлением 200 бар, чтобы получить таблетку. ИК-полосы поглощения регистрировали в диапазоне  $600-4000 \text{ см}^{-1}$  прибором Bruker Vertex 70.

ИК-спектры ПСС также получали с образцов, спрессованных в тонкие таблетки (KBr).

### **2.5.2 Просвечивающая электронная микроскопия**

Морфология и микроструктура дисперсий немодифицированных МУНТ в ДМФА и МУНТ в ДМФА, модифицированных ПВ, характеризовали просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ), выполненной на Leo 912 AB Omega (Zeiss, Германия). Растворы МУНТ и ПВ/МУНТ были обработаны ультразвуком в течение 15 мин. Капля разбавленных растворов наносилась на медную сетку, и растворитель испарялся при комнатной температуре.

### **2.5.3 Сканирующая электронная микроскопия**

Исследования морфологии композитных пленок ПВ/МУНТ проводили с использованием микроскопа Zeiss Supra-40. Толщину пленок измеряли от краев подложки путем откалывания ИТО-стекла с нанесенной пленкой. Образцы

помещали в камеру под углом 70 градусов и измеряли толщину пленки. Поскольку осажденные пленки твердые (температура плавления  $> 360^{\circ}\text{C}$ ), можно предположить, что во время измерений на СЭМ деформации образцов не происходит.

#### **2.5.4 Диэлектрическая спектроскопия**

Измерение проводимости пленок проводила к.ф.-м.н. ст. научн. сотр. физического факультета МГУ И.А. Малышкина методом диэлектрической спектроскопии с использованием широкополосного диэлектрического спектрометра Novocontrol Concept 40 при комнатной температуре в частотном диапазоне  $f = 10^{-1}-10^7$  Гц. Пленка была зажата между двумя латунными электродами с золотым покрытием.

## Глава 3. Электрохимические и оптические свойства пленок ПВ

### 3.1. Электрохимические свойства пленок ПВ.

Электрохимические свойства пленок ПВ были исследованы методом циклической вольтамперометрии. Рисунок 31 показывает циклическую вольтамперограмму пленки ПВ, измеренную при скорости развертки  $50 \text{ мВ с}^{-1}$  в диапазоне потенциалов от  $+0.3 \text{ В}$  до  $-1.0 \text{ В}$  относительно хлорид серебряного электрода в  $0.1 \text{ М}$  водном растворе  $\text{KCl}$ . Пленка ПВ (в данном случае полученная из раствора концентрации ПВ  $5 \text{ мг/мл}$ , далее по тексту обозначим как «ПВ5») демонстрирует широкие редокс-пики с центрами при  $-0.68 \text{ В}$  и  $-0.46 \text{ В}$ , которые отвечают за электровосстановление бесцветного дикатиона ( $\text{ПВ}^{2+}$ ) до интенсивно окрашенного катион-радикала ( $\text{ПВ}^{\bullet+}$ ) и обратный процесс [99], соответственно.

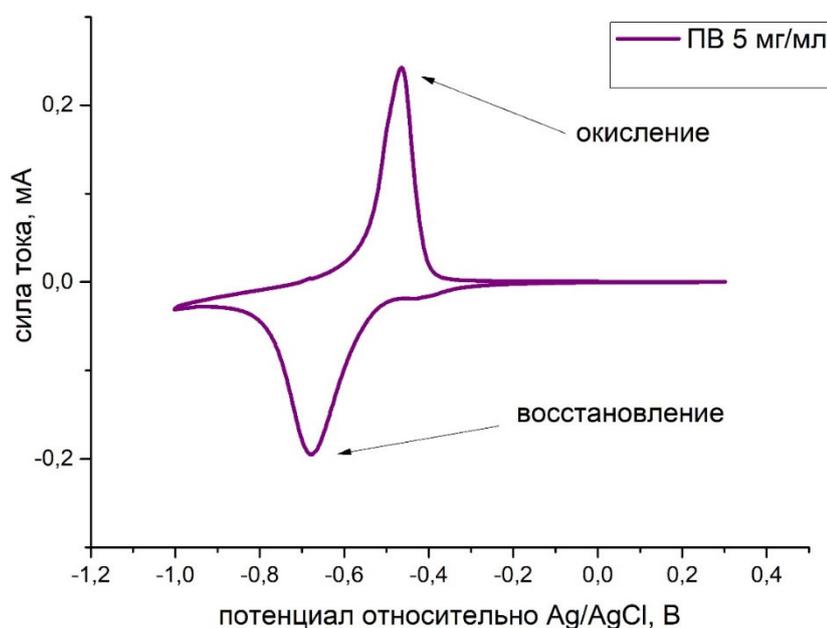
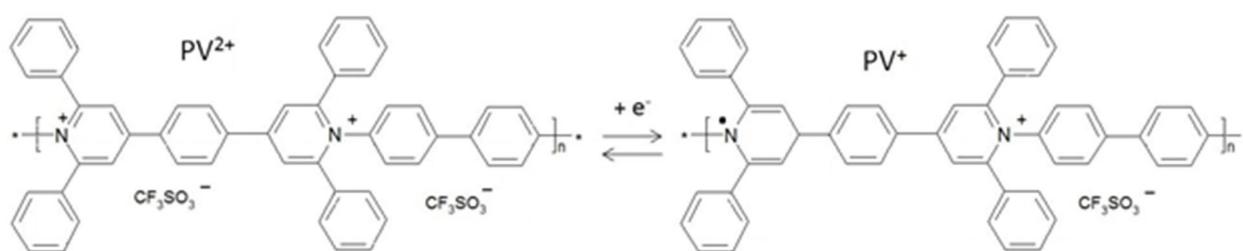


Рис. 31 – Циклическая вольтамперограмма пленки ПВ в  $0.1 \text{ М}$  водном растворе  $\text{KCl}$  по шкале хлоридсеребряного ( $\text{Ag/AgCl}$ ) электрода сравнения. Скорость развертки потенциала  $50 \text{ мВ с}^{-1}$ .



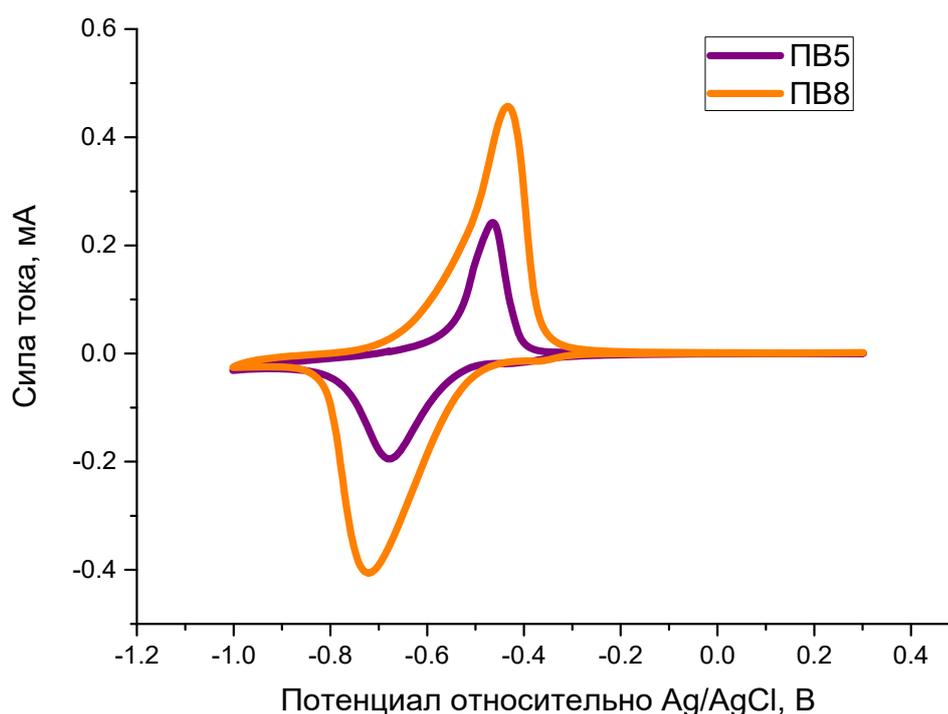
*Рис. 32 – Структура мономера трифлата поли(4,4'-(1,4-фенилен) бис(2,6-дифенилпиридиния) (ПВ) и схема электрохимической реакции, сопровождающейся изменением цвета.*

На рисунке 32 представлена схема одноэлектронной электрохимической реакции ПВ, когда дикатион виологена восстанавливается до катион-радикала виологена. Катион-радикал  $PV^{\bullet+}$  очень стабилен в различных растворителях благодаря делокализации электрона по всей структуре полимера [9]. Дальнейшее восстановление катион-радикала приводит к образованию неионного соединения, причем этот процесс либо необратим, либо частично необратим [83]. Кроме того, данный процесс должен происходить при более высоких отрицательных потенциалах, которые находятся за пределами окна электрохимической стабильности водного электролита. В настоящей работе мы исследуем первую реакцию восстановления. Этот процесс является обратимым и сопровождается изменением окраски пленки ПВ (см. раздел 3.2 «Спектроэлектрохимические свойства пленок ПВ).

Характер и форма циклических вольтамперограмм указывает на то, что электрохимическая активность ПВ подчиняется нернстовской зависимости (т.е. наличие редокс-пику на ЦВА). Однако, величина полуширины редокс-пику (134 мВ для восстановления) при данной концентрации ПВ больше, чем теоретическое значение для идеального одноэлектронного процесса (90.6 мВ). Увеличенная по сравнению с идеальным случаем полуширина редокс-пику

свидетельствует о существовании широкого распределения стандартных редокс-потенциалов для различных электроактивных центров в макромолекуле ПВ [100]. Кроме того, на циклической вольтамперограмме ПВ видно, что редокс-пики окисления и восстановления сильно разделены между собой (в среднем величина гистерезиса составляет 220 мВ), когда для идеального одноэлектронного редокс-процесса данная величина составляет 59 мВ. Такое поведение ЦВА указывает на то, что редокс-реакции ПВ обусловлены медленным гетерогенным переносом заряда из ИТО-подложки в полимерную пленку или конформационными изменениями при восстановлении и/или окислении ПВ [97].

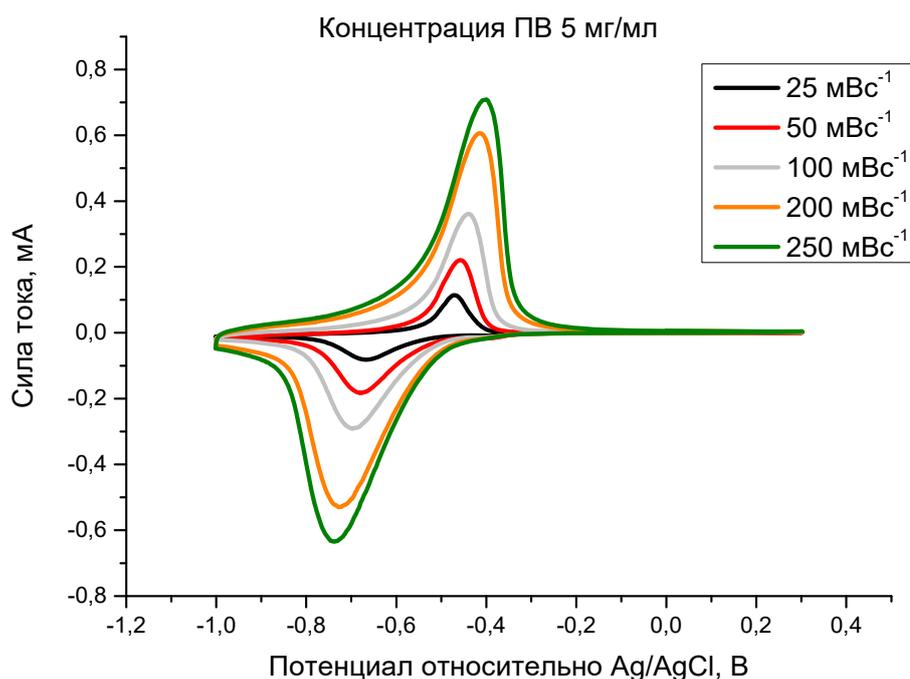
С ростом концентрации ПВ в начальном растворе до 8 мг/мл (обозначим как «ПВ8») эти отличия от идеального процесса становятся еще более заметными: на циклической вольтамперограмме (см. рис. 33) для ПВ8 увеличивается полуширина редокс-пигов и растёт гистерезис между ними. Так, для ПВ8 полуширина пика восстановления и окисления составляет 162 и 103 мВ, соответственно, а гистерезис между пиками возрастает до 261 мВ. Кроме того, по данным ЦВА пленки ПВ8 имеют большую плотность тока (площадь пленки была всегда постоянной) по сравнению с пленками ПВ5, что говорит о большем числе доступных для редокс-реакции редокс-групп. Известно, что увеличение концентрации полимера в растворе приводит к росту толщины пленки, полученных методом спинкоутинга [101-103], т.е. приводит к увеличению числа редокс-активных групп.



*Рис. 33 – Циклические вольтамперограммы пленок, нанесенных из растворов с разной концентрации ПВ, измеренные при скорости развертки  $50 \text{ мВ с}^{-1}$  в  $0.1 \text{ М}$  водном  $\text{KCl}$ .*

Большой гистерезис между редокс-пиками для пленок ПВ указывает на медленный гетерогенный транспорт носителей зарядов [99] и поднимает вопрос об обратимости протекающих редокс-реакций. Оценить обратимость редокс-реакций можно, как минимум, несколькими способами. Так, из уравнений Нернста следует, что в случае обратимых редокс-реакций положение пика потенциала не зависит от скорости развертки, а величина тока в пике будет пропорциональна квадратному корню из скорости развертки, согласно уравнения Рэндлса-Шевчика (см. уравнение 8).

На рисунке 34 представлены циклические вольтамперограммы для пленок ПВ5 при разных скоростях развертки потенциала  $\nu$  от  $25 \text{ мВ с}^{-1}$  до  $250 \text{ мВ с}^{-1}$  и график зависимости скорости сканирования от  $\nu^{1/2}$  (см. рис. 35).



*Рис. 34 – ЦВА пленок ПВ в 0.1 М КСl (концентрация ПВ равна 5 мг/мл) при разных скоростях сканирования 25, 50, 100, 200, 250 мВс<sup>-1</sup>.*

На ЦВА для пленок ПВ5 при разных скоростях развертки хорошо видно, что положения редокс-пигов смещаются с увеличением скорости развертки. Численные данные величины гистерезиса между редокс-пиками ( $\Delta E_p$ ) представлены в таблице 1. Из таблицы видно, что величина гистерезиса для данного редокс-перехода далека от величины для идеального процесса (по Нернсту 59 мВ). Аналогичные свойства демонстрируют и пленки ПВ8 (см. табл. 1), при этом величина гистерезиса между пиками для такого состава становится еще больше.

Таблица 1 – Величина гистерезиса между редокс-пиками ( $\Delta E_p$ ) при разных скоростях развертки потенциала.

Состав	$\Delta E_p$ на скоростях сканирования				
	25 мВс <sup>-1</sup> , мВ	50 мВс <sup>-1</sup> , мВ	100 мВс <sup>-1</sup> , мВ	200 мВс <sup>-1</sup> , мВ	250 мВс <sup>-1</sup> , мВ
ПВ5	196	221	257	312	339
ПВ8	230	271	321	393	424

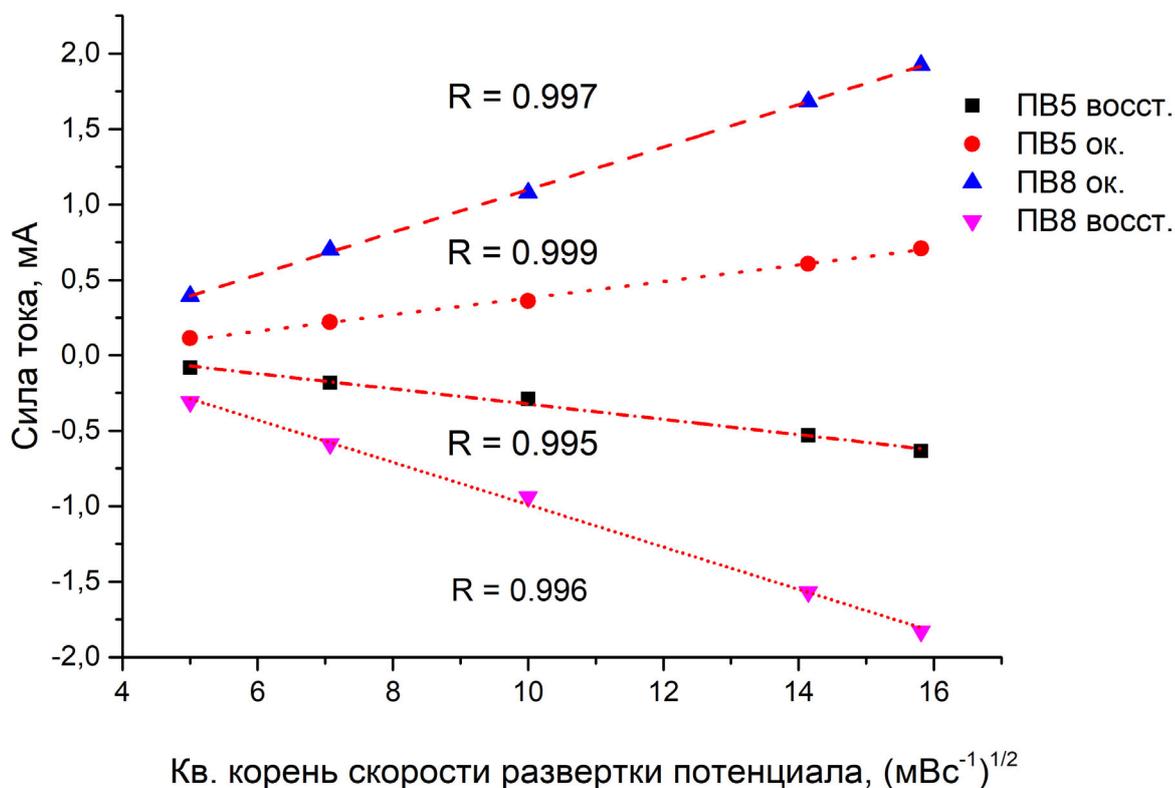


Рис. 35 – Зависимость силы тока в пиках окисления и восстановления для пленок ПВ5 и ПВ8 от квадратного корня из скорости развертки потенциала.

Но при этом как ПВ5, так ПВ8 токи в пиках окисления и восстановления прямо пропорциональны квадратному корню из скорости развертки потенциала (см. рис. 35), т.е. подчиняются уравнению Рэндлса-Шевчика (8). Это говорит о

том, что электрохимические процессы лимитированы диффузией носителей заряда [26]. Подобное поведение электрохимической системы указывает на её квазиобратимость [104].

Скорость протекания электрохимической реакции может лимитироваться как кинетикой протекания реакции, так и транспортом зарядов, как электронов, так и компенсирующих ионов. Количественно обратимость любой реакции характеризуется по величине константы скорости реакции. Схематически любая редокс-реакция протекает следующим образом:



где  $Ox$  и  $Red$  – это окисленная и восстановленная форма электроактивного соединения,  $k_0$  (см/сек) – константа реакции в случае, когда приложенный потенциал системы соответствует потенциалу  $E_0$  редокс-пары. Для электрохимических реакций константа скорости переноса электронов для процесса восстановления является функцией потенциала и может быть описана следующим выражением:

$$k_f = k_0 \exp\left(\frac{-anF(E-E^{0'})}{RT}\right), \quad (23)$$

где  $k_0$  - константа гетерогенного переноса заряда,  $n$  – количество электронов,  $F$  – константа Фарадея,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура в Кельвинах,  $E^{0'}$  – величина формального потенциала восстановления,  $\alpha$  – коэффициент переноса.

Величина константы гетерогенного переноса заряда характеризует реакцию между конкретным соединением и использованным электродом. Расчет этой константы во многом зависит от самой системы. Данная величина может быть определена экспериментально, используя ЦВА при разных скоростях развертки потенциала. Ключевой величиной для расчета константы будет являться величина гистерезиса между значениями потенциалов редокс-пиков. В зависимости от величины гистерезиса между редокс-пиками, пользуются разными выражениями для определения константы.

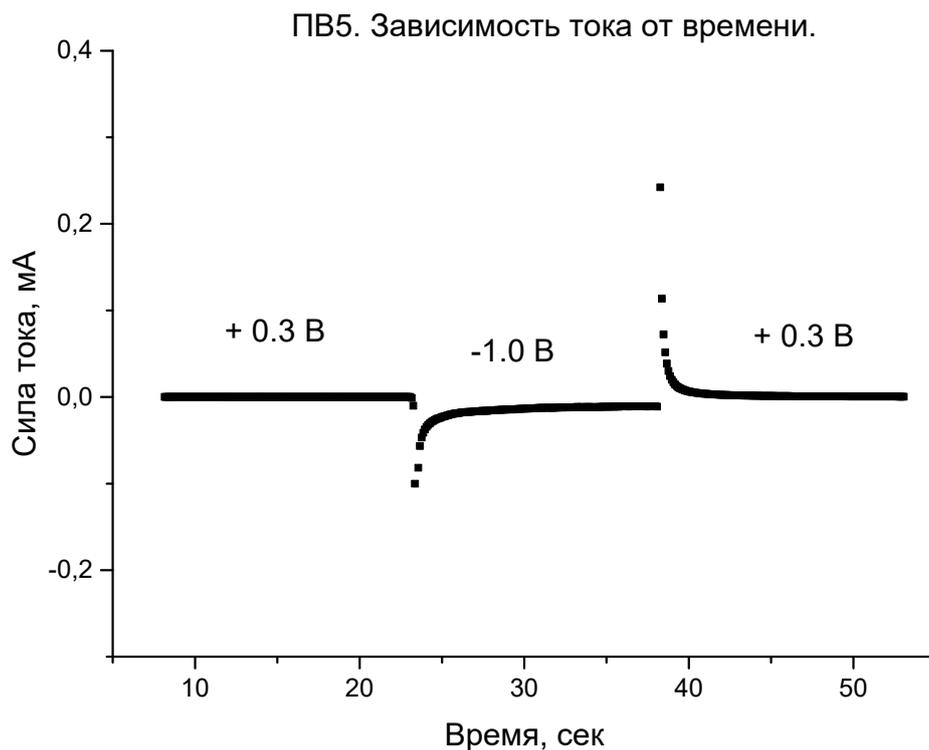
Для квазиобратимых систем константу скорости гетерогенного переноса заряда часто определяют методом, предложенным Николсоном [105], где константа определяется из эмпирически введённой функции. Однако, область применимости такого метода определения  $k_0$  лежит в пределах 100 мВ для величины гистерезиса между редокс-пиками [106]. Как видно из таблицы 1, наша система выходит за рамки применимости метода Николсона, поскольку значения гистерезиса между пиками превышает 200 мВ. Поэтому для нашей системы была использована подходящая зависимость, полученная Клиглером и Коши [107]:

$$k_0 = 2.18 \left[ \frac{D\alpha n\nu F}{RT} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left[ - \left( \frac{\alpha^2 n F}{RT} \right) \Delta E \right], \quad (24)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $\alpha = 0.5$  – коэффициент переноса,  $n=1$  – число прошедших электронов,  $\nu$  – скорость развертки,  $\Delta E$  – величина гистерезиса. Коэффициент переноса  $\alpha$  в расчетах принят равным 0.5 [104], поскольку как пик восстановления ПВ, так и пик окисления ПВ симметричны относительно своей оси.

Как видно из уравнения (24), для того, чтобы найти  $k_0$ , требуется определить коэффициент диффузии. Последний может быть определен методом хроноамперометрии [26], т.е. из построения зависимостей тока от времени при ступенчатом наложении потенциала от значения, когда не происходит никаких фарадеевских процессов до значения потенциала, когда поверхностная концентрация электроактивных веществ должна быть равна нулю. Как видно из ЦВА для пленок ПВ (см. рис. 33) соответствующие потенциалы равны +0.3 В и -1.0 В.

На рисунке 36 показана зависимость тока от времени для пленок ПВ5 при ступенчатом наложении потенциала. На данных зависимостях видно, что ток выходит на стационарное значение в течение нескольких секунд, при этом происходит электровосстановление дикатиона  $PV^{2+}$  до катион-радикала  $PV^{\bullet+}$  (при наложении -1.0 В). При последующем наложении потенциала до +0.3 В происходит обратный процесс.



*Рис. 36 – Зависимость тока от времени при ступенчатом наложении потенциала от +0.3 В до -1.0 В для пленок ПВ5.*

В случае, когда электрохимический процесс лимитируется диффузией носителей заряда, ток должен быть обратно пропорционален корню из времени согласно уравнению Коттрелла (9) [97].

При перестроении исходных зависимости тока от времени для электровосстановления ПВ (потенциал  $-1.0$  В) в координаты  $I(t^{1/2})$  видно (см. рис. 37), что полученные зависимости для ПВ5 в начальные моменты времени отклоняются от линейной аппроксимации. Считается, что протекающие в начальный момент времени нефарадеевские токи идут на зарядку двойного электрического слоя [108,109]. Как видно на рисунке 37, в последующие моменты времени фарадеевские токи хорошо ложатся на линейную зависимость от  $t^{1/2}$ . Для наглядности график перестроен в координатах от  $t^{1/2}$ , где зависимость  $I t^{1/2}(t^{1/2})$  представляет собой постоянную величину (см. рис. 38).

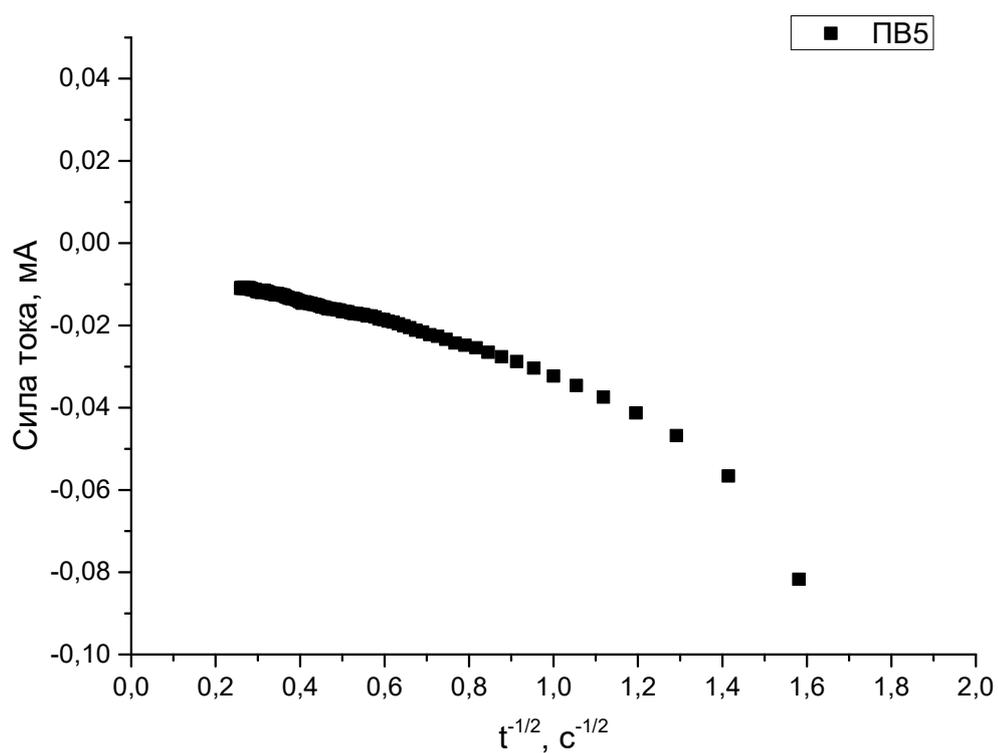


Рис. 37 – Зависимость силы тока от  $t^{-1/2}$  для электрохромной пленки PB5 при наложении потенциала -1.0 В (электровосстановление).

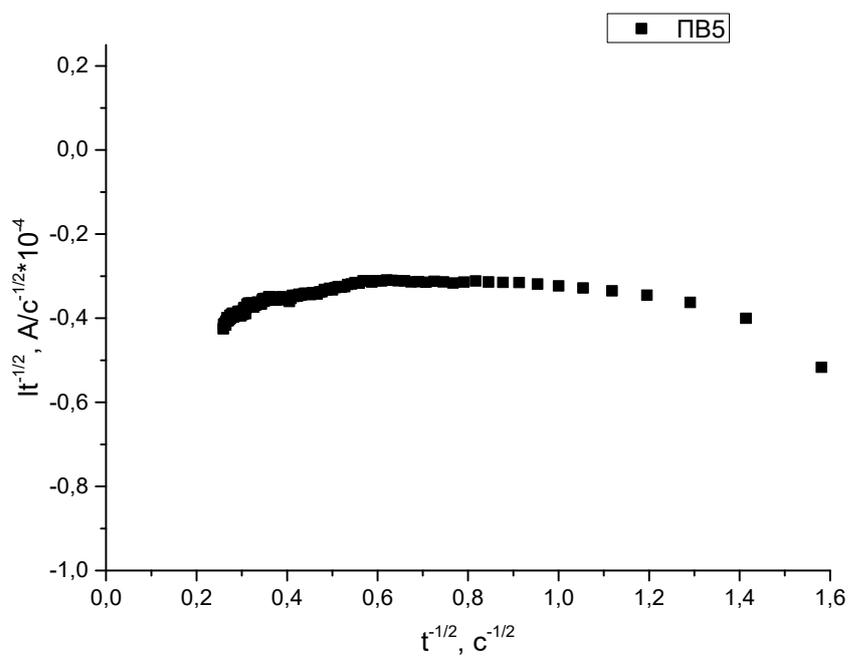


Рис. 38 – Зависимость  $It^{-1/2}$  от  $t^{-1/2}$  для электрохромной пленки PB5 при наложении потенциала -1.0 В (электровосстановление).

Используя полученные зависимости тока от времени, рассчитан коэффициент диффузии носителей заряда для пленок ПВ (см. табл. 2).

*Таблица 2 – коэффициент диффузии пленок ПВ разной концентрации в исходном растворе и величина константы гетерогенного переноса заряда.*

Состав	$\Gamma$ , моль $\text{см}^{-2}$	$D$ , $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$	$k_0$ , $\text{см} \text{с}^{-1}$
ПВ5	$6 \times 10^{-10}$	$1.7 \times 10^{-11}$	$1 \times 10^{-6}$
ПВ8	$4 \times 10^{-10}$	$1.9 \times 10^{-11}$	$1.1 \times 10^{-6}$

Коэффициент диффузии для пленок ПВ5 и ПВ8 (по 10 пленкам), составил  $1.7 \times 10^{-11} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  и  $1.9 \times 10^{-11} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ , соответственно. Сравнение этих значений коэффициента диффузии с литературными данными разных систем виологенов [90] показывает, что получены достаточно низкие значения. Другой метод определения  $D$ , основанный на уравнении Рэндлса-Шевчика (используя ЦВА для пленок ПВ при разных скоростях развертки и рассчитав количество прошедшего заряда по площади редокс-пигов) демонстрирует значения коэффициента диффузии, совпадающие по порядку величины с полученными коэффициентами из данных хроноамперометрии.

Подставляя коэффициент диффузии, полученный из уравнения Коттрелла (9), в уравнение Клиггера и Кочи (24) рассчитывается константа гетерогенного переноса заряда для пленок ПВ. Для пленок ПВ5 и ПВ8, она составляет  $1.8 \times 10^{-6}$  и  $1 \times 10^{-6} \text{ см} \text{ с}^{-1}$ . Это достаточно низкая величина. По одним источникам считается, что реакция электрохимически квазиобратима, если  $k_0$  находится в пределах от  $5 \times 10^{-5} \text{ см} \text{ с}^{-1}$  до  $0.2 \text{ см} \text{ с}^{-1}$  [94]. В другом методе количественной оценки величины  $k_0$  [110] используется параметр:

$$\zeta = \frac{k_0}{\left(\frac{FDv}{RT}\right)^{1/2}} \quad (25)$$

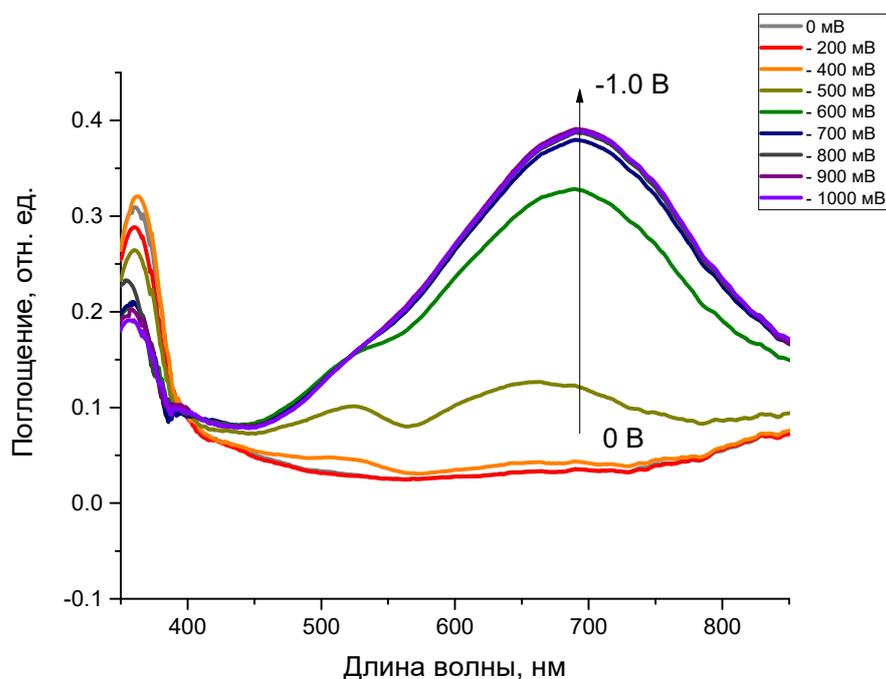
Считается, что реакция квазиобратима, когда  $\zeta$  находится в пределах от  $10^{-3}$  до 15. Используя рассчитанные  $k_0$  и  $D$  при скорости развертки потенциала 0.05 В/с, получаем для пленок ПВ5 и ПВ8 значения  $\zeta$  составляют 0.44 и 0.16, соответственно. Таким образом, электрохимические реакции для пленок ПВ протекают квазиобратимо, а величина коэффициента диффузии носителей зарядов принимает очень малые значения.

### 3.2 Спектроэлектрохимические свойства пленок ПВ.

In situ спектроэлектрохимию использовали для изучения изменений спектров поглощения, вызванных окислительно-восстановительными реакциями, и получения информации об электронных структурах сопряженного ПВ в зависимости от приложенного потенциала.

Спектры поглощения в видимой области пленок ПВ, нанесенных на ИТО-электроде, при варьировании приложенного потенциала между 0 В и -1.0 В относительно Ag/AgCl показаны на рисунке 39. Соответствующее поглощение представляет собой OD ( $\lambda$ ) - логарифм отношения коэффициента пропускания света в обесцвеченном состоянии к коэффициенту пропускания света в окрашенном состоянии на определенной длине волны. При 0 В полимер находится в окисленном состоянии, и на спектре поглощения выделяется пик на 360 нм, соответствующий  $\pi$ - $\pi$  переходу. Обратимое и воспроизводимое изменение окраски пленок ПВ происходит при переходе с бесцветного состояния дикатиона  $PV^{2+}$  на интенсивно окрашенное синее состояние катион-радикала  $PV^{\bullet+}$ . На рисунке 39 видно, что до тех пор, пока значение приложенного потенциала не достигает -0.5 В, пленки ПВ являются высокопрозрачными, что говорит о том, что в этом диапазоне потенциалов доминирует дикатион  $PV^{2+}$ . С последовательным увеличением потенциала с -0.5 В до -0.9 В происходит электровосстановление дикатиона  $PV^{2+}$  с образованием катион-радикалов  $PV^{\bullet+}$ . Данный переход между редокс-состояниями сопровождается появлением и ростом широкой полосы поглощения (400-750 нм) с пиком на 700 нм, соответствующим наблюдаемой глубокой синей окраске пленок. При изменении

потенциала от -0.9 В до -1 В не происходит никаких изменений в спектрах поглощения, указывая на то, что все электрохромные группы восстановлены до катионного состояния (соответствующие линии для -0.9 В и -1.0 В перекрываются).



*Рис. 39 – In situ спектры оптического поглощения пленки ПВ8 на ИТО-электроде в 0.1 М водном растворе KCl при разных приложенных потенциалах (процесс окрашивания пленок ПВ). Стрелка указывает на развитие реакции восстановления ПВ.*

Описанный переход между двумя состояниями пленок ПВ сопровождается появлением изобестической точки на 390 нм, когда потенциал достигает значения -500 мВ. Появление изобестической точки свидетельствует об отсутствии других оптически активных соединений.

При изменении потенциала от -1.0 В до 0 В происходит обратный процесс, когда катион-радикал  $PV^{\bullet+}$  претерпевает процесс окисления до исходного

прозрачного состояния дикатиона  $PV^{2+}$ . Наблюдаемые оптические изменения хорошо согласуются с данными ЦВА для пленок ПВ:

- Потенциал, при котором начинает расти оптическая плотность хорошо согласуется с потенциалом восстановления на ЦВА;
- Не происходит изменения оптического спектра в диапазоне потенциалов, при котором уже все доступные для электрохимической реакции активные группы ПВ претерпели электровосстановление (от -0.9 В до -1.0 В), согласно кривым ЦВА для пленок ПВ.

Оптический спектр поглощения пленки ПВ и данные ЦВА позволяют рассчитать ширину запрещенной зоны и оценить положение энергетических уровней, соответственно. Величина запрещенной зоны рассчитывается по формуле:

$$E_g = \frac{1240}{\lambda_{onset}}, \quad (26)$$

где  $\lambda_{onset} = 410 \pm 15$  нм – положение начала пика поглощения (для  $PV^{2+}$  или линии при 0 мВ на рис. 39). Значение ширины запрещенной зоны равняется 3 эВ, соответственно.

Положение нижней свободной молекулярной орбитали (LUMO) может быть рассчитано из ЦВА (см. рис. 31) согласно уравнению:

$$E_{LUMO} = -e(E_{onset}^{red} + 4.4) \quad (27)$$

где  $E_{onset}^{red} = -0.48 \pm 0.02$  В – положение начала пика восстановления,  $e$  – заряд электрона ( $1.6 \cdot 10^{-19}$  Кл).

Уровень высшей занятой молекулярной (НОМО) можно определить, рассчитав  $E_g$  и  $E_{LUMO}$ :

$$E_{НОМО} = E_g - E_{LUMO} \quad (28)$$

Таким образом, рассчитанные из экспериментальных данных энергетические уровни ПВ составляют:  $E_{LUMO} = 3.9 \pm 0.1$  эВ;  $E_{НОМО} = 6.9 \pm 0.1$  эВ.

### 3.3 Характеристика окраски пленок ПВ

Окраска электрохромного материала, видимая глазом, будет соответствовать комплементарному цвету для поглощения материала. Широкая полоса поглощения при 450-750 нм говорит о том, что основным цветом поглощения будет красный. Комплементарный цвет (или видимый глазом) будет в синих оттенках, соответственно.

Поскольку цвет – это одна из важных характеристик для электрохромных материалов, то полученные спектры поглощения для пленок ПВ были охарактеризованы в координатах цветовых моделей. В качестве характеристики цвета приводятся координаты в двух цветовых моделях CIE 1931  $Yxy$  и CIELAB  $L * a * b *$  (см. табл. 3).

На рисунке 40 представлены примеры изображений определенных цветовых профилей в среде Adobe Photoshop. Пленки ПВ в неокрашенном состоянии являются высокопрозрачными, практически не имея заметного цветового оттенка, а в окрашенном состоянии имеют глубокий синий цвет, насыщенность которого возрастает с увеличением концентрации ПВ в исходном растворе. На рисунке 41 представлена фотография реального устройства на основе электрохромного ПВ. Как видно, рассчитанные цветовые профили близки по цвету к реально наблюдаемому.

Таблица 3 – Координаты полученного цвета пленок ПВ в координатах цветовых моделей CIE 1931  $Yxy$  и CIELAB  $L^* a^* b^*$  для окрашенного и обесцвеченного состояния пленок ПВ.

	E vs Ag/AgCl, V	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$x$	$y$	$\Delta Y, \%$
ПВ5	+0.3	96	0	3	0.317	0.334	90.1
ПВ5	-1.0	79	-7	-13	0.276	0.306	54.9
ПВ8	+0.3	95	0	1	0.318	0.334	87.6
ПВ8	-1.0	65	-6	-36	0.222	0.246	34.0



Рис. 40 – Примеры изображений определенных цветовых профилей в среде Adobe Photoshop: а) пленка ПВ5 в обесцвеченном состоянии; б) пленка ПВ5 в окрашенном состоянии; в) пленка ПВ8 в окрашенном состоянии.

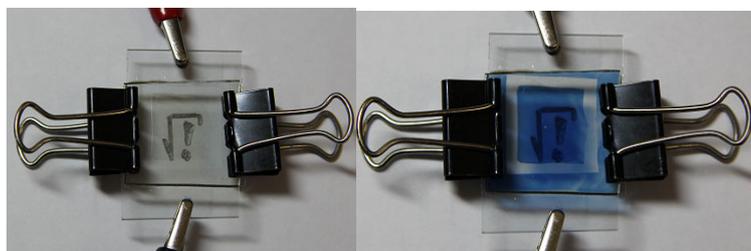


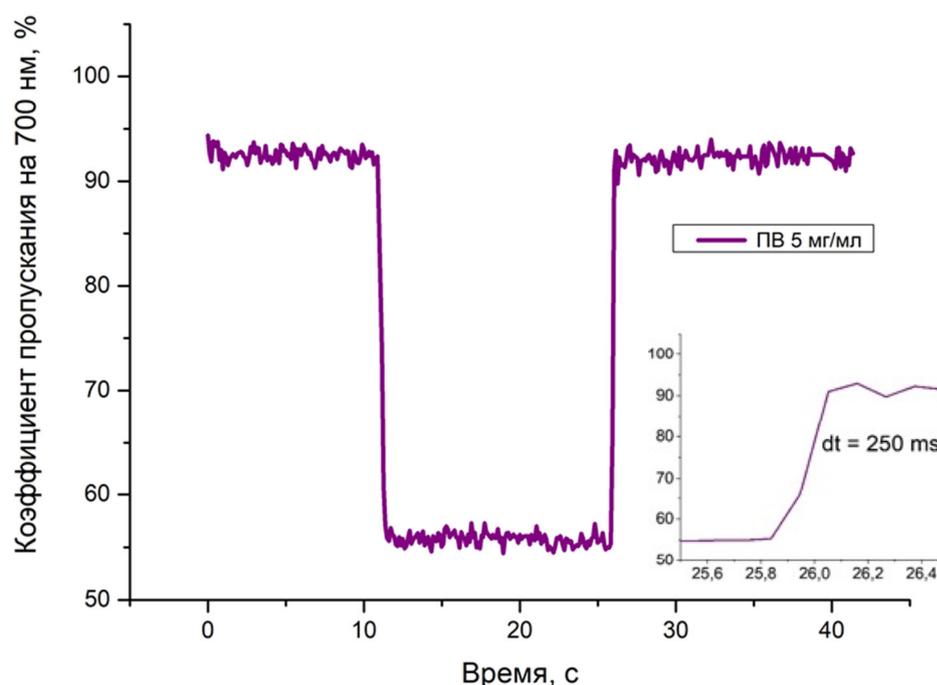
Рис. 41 – Фотографии реальных устройств на основе ПВ в окисленном и восстановленном состояниях, соответственно.

### 3.4 Оптический контраст и времена переключения пленок ПВ

Одной из величин количественной оценки наблюдаемых электрохромных свойств является величина оптического контраста. Согласно данным спектроэлектрохимии (см. рис. 39) максимум оптического поглощения находится на длине волны 700 нм. Поэтому величина оптического контраста пленок ПВ определяется по изменению коэффициентов пропускания света в

окрашенном и неокрашенном состоянии ПВ на длине волны 700 нм. Другой важной численной характеристикой электрохромных соединений является время переключения – или время, за которое происходит изменение 90 % оптического контраста.

На рисунке 42 показана типичная зависимость коэффициента пропускания для электрохромной пленки ПВ на длине волны 700 нм.



*Рис. 42 – Оптический контраст пленки ПВ, измеренный при 700 нм при приложении потенциала между -1.0 В и +0.3 В. Вкладка на графике показывает увеличенный вид на скорость обесцвечивания.*

В окисленном состоянии электрохромные пленки ПВ, нанесенные на ИТО-электрод, демонстрируют высокий коэффициент пропускания – порядка 92 %. Когда потенциал переключается до -1.0 В коэффициент пропускания резко изменяется, что сопровождается изменением цвета на интенсивный синий (см. рис. 40-41).

Полученные величины оптического контраста и времена переключения для пленок ПВ, нанесенных на ИТО-электрод из растворов ПВ разных концентраций, приведены в таблице 4. Приведенные в таблице данные являются усредненными по 5-6 пленкам одного состава. Измерение коэффициента пропускания проводилось раз в 10 мс.

*Таблица 4 - Электрохромные свойства пленок ПВ, полученных из растворов различной концентрации полимера в растворе ( $C_{пв}$ ).*

$C_{пв}$ , мг/мл	$dT$ , %	$t_{окр}$ , с	$t_{об}$ , с
3	23±2	0.25±0.02	0.19±0.02
5	34±2	0.4±0.04	0.2±0.03
8	53±3	0.6±0.2	0.5±0.05

Рост концентрации ПВ в исходном растворе выражается увеличением толщины пленок. Толщина пленок для ПВ5 составляет 20 нм (согласно микрофотографиям СЭМ), а толщина пленок ПВ8 составляет 25 нм на основании спектров поглощения пленки ПВ в неокрашенном состоянии. С ростом толщины пленки увеличивается количество редокс-активных групп доступных для реакции. Как уже было сказано в разделе 3.1 «Электрохимические свойства пленок ПВ», плотность тока в редокс-пиках для пленок ПВ8 больше, чем для пленок ПВ5, т.е. число электроактивных (электрохромных групп) претерпевающих редокс-реакцию с изменением цвета больше. Данные по электрохромному контрасту это подтверждают: пленки ПВ5 и ПВ8 демонстрируют 34 % и 53 % электрохромного контраста на длине волны 700 нм, соответственно.

Кроме того, электрохромные пленки с большей концентрацией полимера в исходном растворе демонстрируют увеличенные времена окрашивания и обесцвечивания. Так, время окрашивания увеличивается от 0.25 с для ПВ3 до 0.6 с для ПВ8, а время обесцвечивания растет от 0.19 с для ПВ3 до 0.5 с для ПВ8. Как известно, времена переключения чувствительны к изменениям в толщине,

морфологии и плотности полимерной пленки [12]. Различие же во временах обесцвечивания и окрашивания для одного состава объясняется разными временными константами для входа ионов в полимерную пленку и выхода ионов из полимерной пленки [47].

Для электрохромных пленок ПВ была оценена также другая важная характеристика электрохромных свойств – эффективность окрашивания.

$$\eta = \frac{\Delta OD}{Q} = \frac{\lg(T_{red}/T_{ox})}{Q}, \quad (29)$$

где  $\Delta OD$  – изменение оптической плотности,  $Q$  – величина удельного заряда (Кл/см<sup>2</sup>),  $T_{red}$  и  $T_{ox}$  – коэффициенты пропускания на длине волны 700 нм в окисленном состоянии ПВ<sup>2+</sup> и в восстановленном состоянии ПВ<sup>•+</sup>, соответственно. Так, для пленки ПВ5, у которой  $T_{red} = 93 \%$  и  $T_{ox} = 59 \%$ , эффективность окрашивания составляет 1100 см<sup>2</sup> Кл<sup>-1</sup>. Для виологенов в принципе характерны очень высокие эффективности окрашивания [111], но данное значение является чрезвычайно высоким для электрохромных материалов. Это, например, в несколько раз больше, чем для наиболее распространённого электрохромного материала ПЭДОТ [48, 112].

При этом, коэффициенты диффузии носителей заряда для ПВ очень низкие. Это в свою очередь, отражается на величине константы гетерогенного переноса заряда. Несмотря на невысокие значения коэффициентов диффузии и константы гетерогенного переноса, полимер ПВ демонстрирует выдающиеся значения эффективности окрашивания и времен переключения. Можно предположить, что осложнение транспортных процессов может быть связано с морфологией пленки. Для того, чтобы улучшить транспортные характеристики в работе использованы методы нековалентной модификации: 1) наноконпозиты на основе ПВ и МУНТ и 2) формирование интерполиэлектролитных комплексов.

## Глава 4. Электрохромные композиты ПВ с углеродными нанотрубками.

### 4.1 Дисперсии ПВ/МУНТ

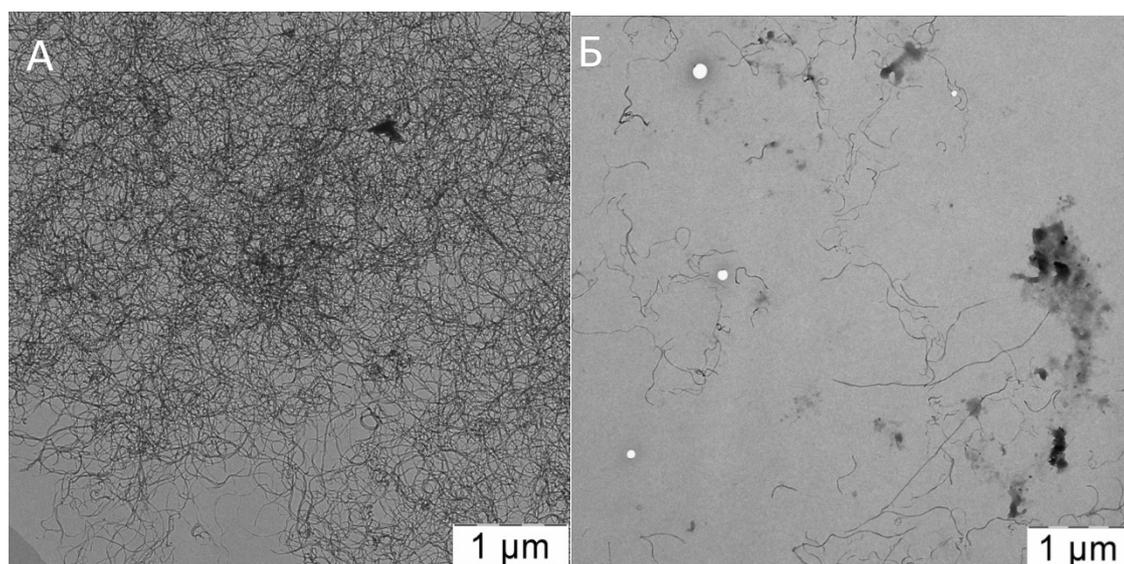
Уникальное сочетание электрических и механических свойств углеродных нанотрубок способствует их обширному изучению и широкому применению во многих областях [43]. Электрохромные нанокompозиты на основе УНТ часто обладают повышенной проводимостью и подвижностью заряда [44]. Основной проблемой, связанной с использованием УНТ, является их агрегация и агломерация, обусловленные  $\pi$ - $\pi$  стэкингом и силами Ван-дер-Ваальса [53]. Это приводит к их нерастворимости и слабым межфазным взаимодействиям с полимерами. Чтобы преодолеть эту проблему используют ковалентную или нековалентную функционализацию для изменения их поверхностных свойств.

В настоящее время хорошо известно, что взаимодействие между сопряженными полимерами и нанотрубками возможно за счет  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия [41]. Поликатион ПВ содержит в своей структуре пиридиновые и бензольные кольца, посредством которых ПВ взаимодействует с МУНТ.

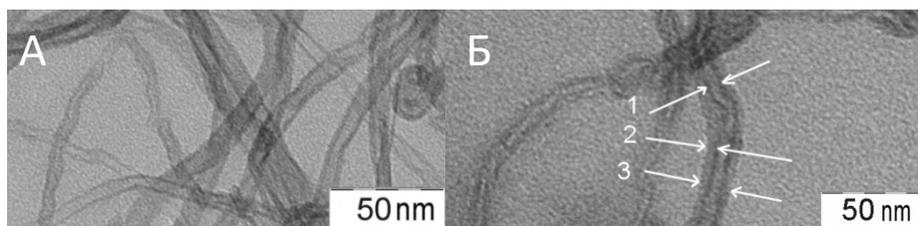
Для исследования взаимодействий между полимером и МУНТ были приготовлены смеси полимер/нанотрубки в ДМФА с различными составами компонентов. Содержание МУНТ в стабильных дисперсиях варьировалось от 0.5 % до 40 вес. % в зависимости от концентрации ПВ. Дальнейшее увеличение весовой доли МУНТ приводило к наблюдаемой агрегации нанотрубок, указывая на то, что все макромолекулы ПВ уже использованы для стабилизации МУНТ. Приготовленные дисперсии ПВ/МУНТ были однородными и стабильными – более года в дисперсиях не наблюдалось агрегации МУНТ, что указывает на сильное взаимодействие между ПВ и МУНТ.

С целью изучения влияния ПВ на дисперсию МУНТ провели сравнительный анализ стабильности и изображений просвечивающей

электронной микроскопии (ПЭМ) дисперсий МУНТ в присутствии ПВ и без полимера. Последние получены при добавлении небольшого количества МУНТ в ДМФА и обработки ультразвуком в течение 15 минут. Полученная дисперсия, как и следовало ожидать, не была стабильной, и агрегация наблюдалась через 10 минут после обработки ультразвуком. На рисунке 43А-Б приведены микрофотографии МУНТ в ДМФА и ПВ/МУНТ, соответственно. Проводя сравнительный анализ микрофотографий, можно выделить несколько особенностей. На микрофотографии (см. рис. 43А) видно, что в отсутствие полимера МУНТ сильно переплетены друг с другом, образуя крупные агрегаты. Напротив, на микрофотографии ПВ/МУНТ (см рис. 43Б) видны хорошо разделенные нанотрубки, и их агрегаты отсутствуют.



*Рис. 43 – Микрофотографии ПЭМ: А) МУНТ в ДМФА; Б) ПВ/МУНТ в ДМФА.*



*Рис. 44 – Микрофотографии ПЭМ: А) МУНТ в ДМФА; Б) ПВ/МУНТ в ДМФА, полученные при большом увеличении. Стрелки указывают 1) МУНТ 2) слой ПВ, покрывающего поверхность МУНТ, 3) МУНТ со слоем ПВ.*

Рисунок 44А демонстрирует морфологию МУНТ при большом увеличении. На микрофотографии видно, что МУНТ имеют четкие контуры внутренней структуры, представляющей стенки нанотрубок. Средняя толщина нанотрубок составляет  $8.3 \pm 3.3$  нм (по 20 измерениям). На микрофотографии (рис. 44Б) видно, что на поверхности МУНТ (показано стрелкой 1) наблюдается равномерное покрытие полимером ПВ, представленное как более светлый слой (показано стрелкой 2). Данный слой наблюдается на всех изображениях дисперсий ПВ/МУНТ, при этом большая часть нанотрубок в дисперсиях покрыта полимером. Средняя толщина этого слоя составила  $6 \pm 1$  нм по 20 измерениям.

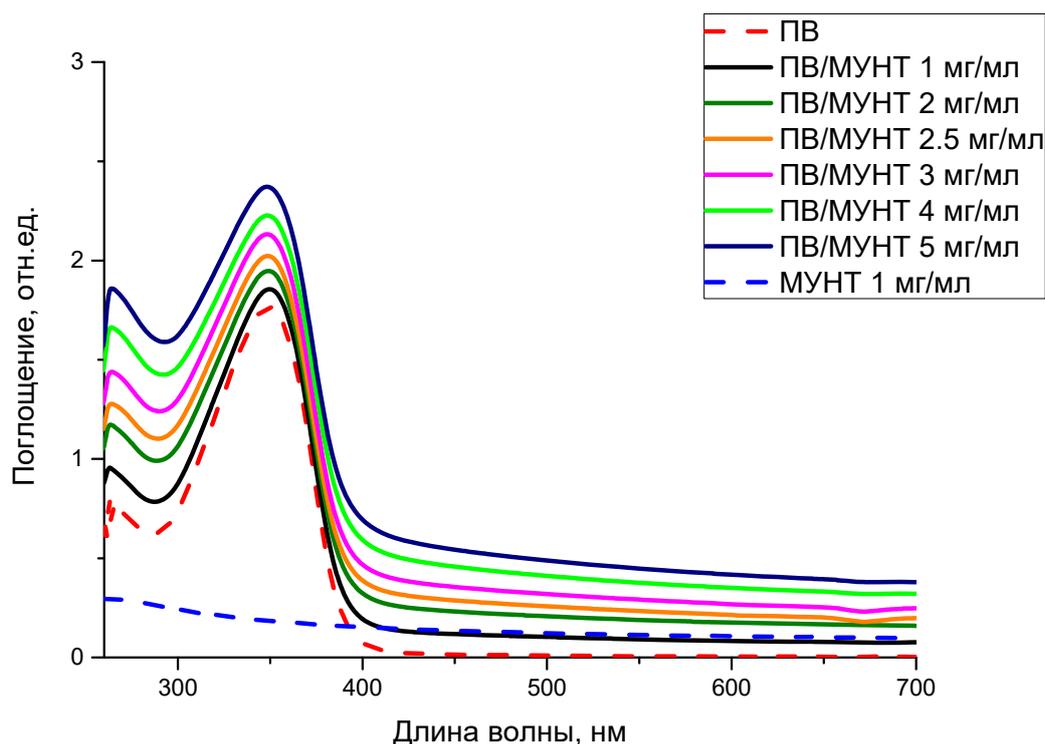
Слой полимера на МУНТ указывает на его адсорбцию за счет взаимодействия с МУНТ. Однако, специфический механизм адсорбции (оборачивание вокруг нанотрубки, адсорбция вдоль трубки или адсорбция другого типа) определить из полученных данных нельзя. ПВ представляет собой сопряженный полимер, состоящий из ароматических колец основной полимерной цепи, эта структура имеет сильные  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия между  $\pi$ -сопряженной системой нанотрубок и полимера [64]. В дополнение к этому, ПВ представляет собой не только сопряженный полимер, но также и полиэлектролит (поликатион). Из-за электростатического отталкивания между сегментами вдоль цепи и наличия ароматических колец в основной полимерной цепи макромолекулы в растворе имеют характерную для жесткоцепных полимеров

конформацию, близкую к стержню. Поэтому можно предположить, что нековалентная модификация МУНТ таким полимером происходит не путем оборачивания вокруг нанотрубки, что характерно для гибкоцепных полимеров [42], а адсорбцией ПВ вдоль поверхности нанотрубок. Такое поведение полимера описано теоретически [113,114] и экспериментально показано, что жесткоцепной ароматический полимер может вытягиваться вдоль нанотрубок, чтобы максимизировать взаимодействие между  $\pi$ -связями [115].

#### 4.2 УФ-Видимые спектры поглощения ПВ/МУНТ

Оптические спектры поглощения дисперсий ПВ/МУНТ могут дать представление о характере взаимодействия ПВ и МУНТ. На рисунке 45 представлены УФ-видимые спектры поглощения раствора ПВ, дисперсий ПВ/МУНТ с различными весовыми долями МУНТ и дисперсии МУНТ с концентрацией 1 мг/мл. Концентрация ПВ в растворе ДМФА, так и в дисперсиях ПВ/МУНТ одинакова и составляет 5 мг/мл.

В окисленном состоянии ПВ (или в состоянии дикатиона  $PV^{2+}$ ) имеет пик поглощения на 350 нм в ДМФА, соответствующий  $\pi$ - $\pi$  переходу [116]. Для дисперсий ПВ/МУНТ характерный пик поглощения дикатиона  $PV^{2+}$  (350 нм) наблюдается при любом составе дисперсии. Изменение спектров поглощения ПВ/МУНТ в области от 200 нм до 700 нм связаны с оптическими свойствами УНТ [117] (см. рис. 45 пунктирную линию на графике для дисперсии МУНТ 1 мг/мл).



*Рис. 45 – Спектры поглощения УФ-видимой области раствора ПВ и дисперсии ПВ/МУНТ в ДМФА. Начальная концентрация ПВ в дисперсиях составляет 5 мг/мл. Спектры поглощения измеряли, разбавляя исходные дисперсии в 200 раз. Длина оптического пути составляет 1 см.*

Характерный максимум адсорбции ПВ имеет пренебрежимо малый синий сдвиг (с увеличением весовой доли МУНТ значение достигает 2 нм), что указывает на то, что  $\pi$ -сопряжение ПВ в значительной степени не изменяется [115, 118]. Максимум поглощения полимеров обычно проявляет характерный батохромный сдвиг при взаимодействии полимера с поверхностью нанотрубок [55, 117, 119, 120]. Существует общее мнение, что сдвиг возникает из-за увеличения эффективной длины сопряжения внутри полимера, что, скорее всего, связано с планаризацией его основной цепи после адсорбции на поверхности УНТ. Величина этого сдвига уменьшается (до 4 нм [57]), если полимеры имеют жесткую конформацию стержня в растворителе.

ПВ представляет собой жесткоцепной полимер, так как его углеродный скелет содержит связанные в пара-положения ароматические кольца, которые могут вращаться только вокруг оси основной цепи [91]. Расчетная модель для ПВ показала, что два центральных ароматических кольца вращаются около  $15^\circ$  вдоль своей оси, чтобы минимизировать потенциальную энергию. Таким образом, пренебрежимо малый сдвиг полосы поглощения ПВ в присутствии МУНТ (вероятно, связанный с конформацией жесткого стержня ПВ) показал, что МУНТ не влияют на электронную структуру ПВ.

### 4.3 Электрохимические свойства композитов ПВ/МУНТ

Для определения влияния МУНТ на электрохимическое поведение ПВ был проведен сравнительный анализ общих электрохимических характеристик (см. табл. 5).

На рисунке 46 показаны ЦВА пленок ПВ и композитов ПВ/МУНТ с разными весовыми долями МУНТ, измеренные при скорости развертки  $50 \text{ мВс}^{-1}$  в пределах от  $-1.0 \text{ В}$  до  $+0.3 \text{ В}$  в водном растворе КСl в качестве электролита. На ЦВА пленок ПВ и композитов ПВ/МУНТ при одинаковых концентрациях ПВ наблюдаются небольшие различия. Для пленок композитов положения редокс-пиков изменяются: потенциал электровосстановления дикатиона  $\text{ПВ}^{2+}$  смещается в сторону более положительных потенциалов, а потенциал электроокисления катион-радикала  $\text{ПВ}^{\bullet+}$  смещается в более отрицательную область по сравнению с потенциалами пленок ПВ. Например, потенциал электровосстановления для композита ПВ8 с массовой долей МУНТ 5 вес. % составил  $-696 \text{ мВ}$  в сравнении с  $-713 \text{ мВ}$  для пленки ПВ8, а потенциал электроокисления составил  $-446 \text{ мВ}$  по сравнению с  $-444 \text{ мВ}$  (см. табл. 5). Таким образом, разделение редокс-пиков уменьшается на  $19 \text{ мВ}$  по сравнению с пленками ПВ8. При увеличении весового содержания МУНТ в композитах уменьшение гистерезиса между редокс-пиками становится еще заметней и составляет  $38 \text{ мВ}$  для композита ПВ8 с весовым содержанием МУНТ 15 вес. %.

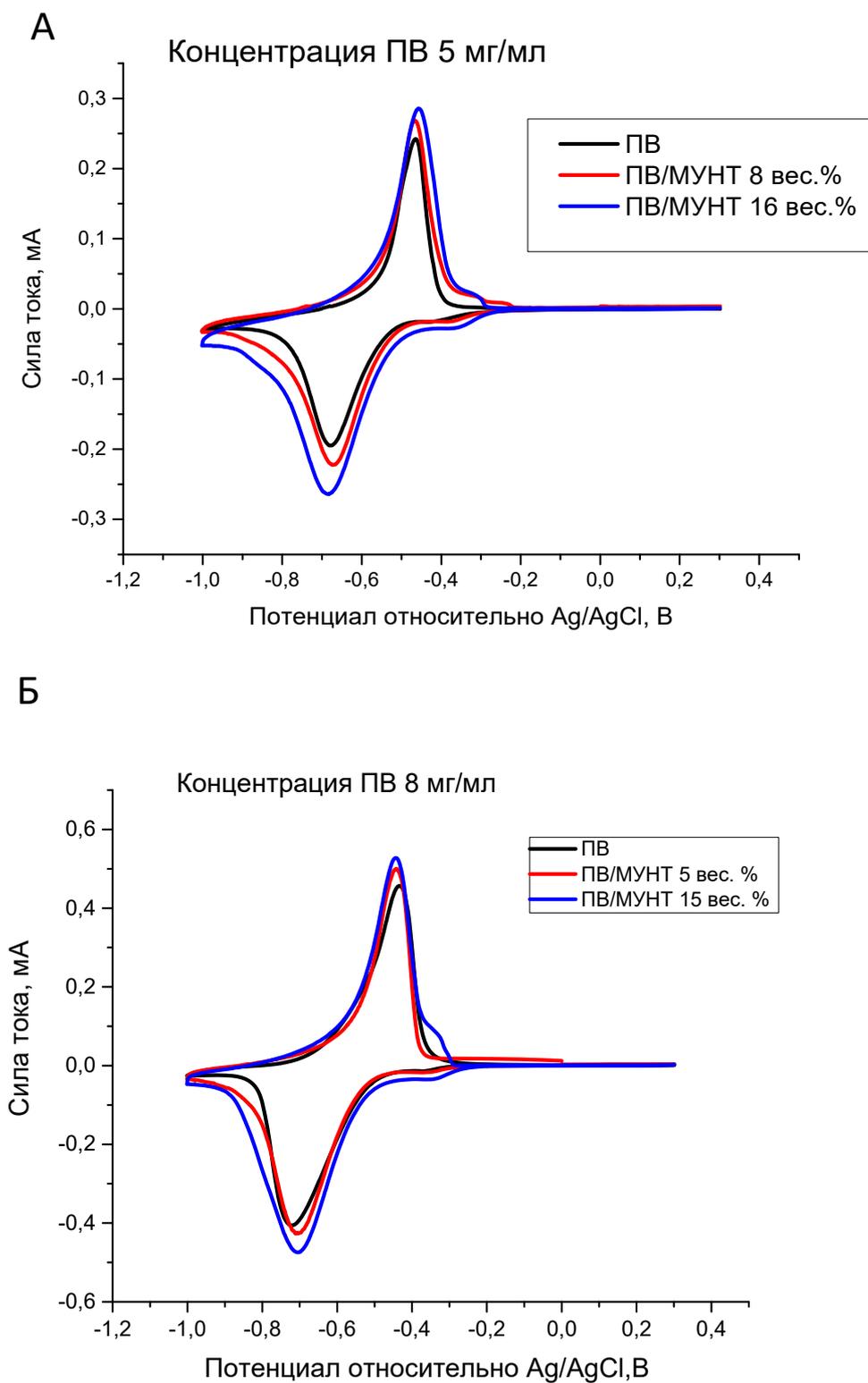


Рис. 46 – Циклические вольтамперограммы пленок ПВ и пленок композитов ПВ/МУНТ с различными весовыми долями МУНТ, измеренные в 0.1 М КСl при скорости развертки потенциала  $50 \text{ мВс}^{-1}$ : А) концентрация ПВ 5 мг/мл, Б) концентрация ПВ 8 мг/мл.

Уменьшение гистерезиса между редокс-пиками справедливо для всех серий экспериментов при разных концентрациях ПВ в исходном растворе. Подробные данные для композитов ПВ/МУНТ с разными начальными концентрациями ПВ и разной весовой доле МУНТ приведены в таблице 5. В таблице введены следующие обозначения:  $E_{вос}$  - положение пика восстановления;  $E_{ок}$  - положение пика окисления;  $\Delta E_p = E_{ок} - E_{вос}$  - гистерезис между редокс-пиками;  $\Delta E_{отн} = \frac{\Delta E_{p0} - \Delta E_p}{\Delta E_{p0}}$  - уменьшение гистерезиса между редокс-пиками по сравнению с пленками ПВ аналогичной концентрации ( $\Delta E_{p0}$  - величина гистерезиса для пленки ПВ).

Таблица 5 – Основные электрохимические характеристики пленок ПВ и пленок композитов ПВ/МУНТ (ЦВА измерены в 0.1 М КСl при скорости развертки 50 мВс<sup>-1</sup>).

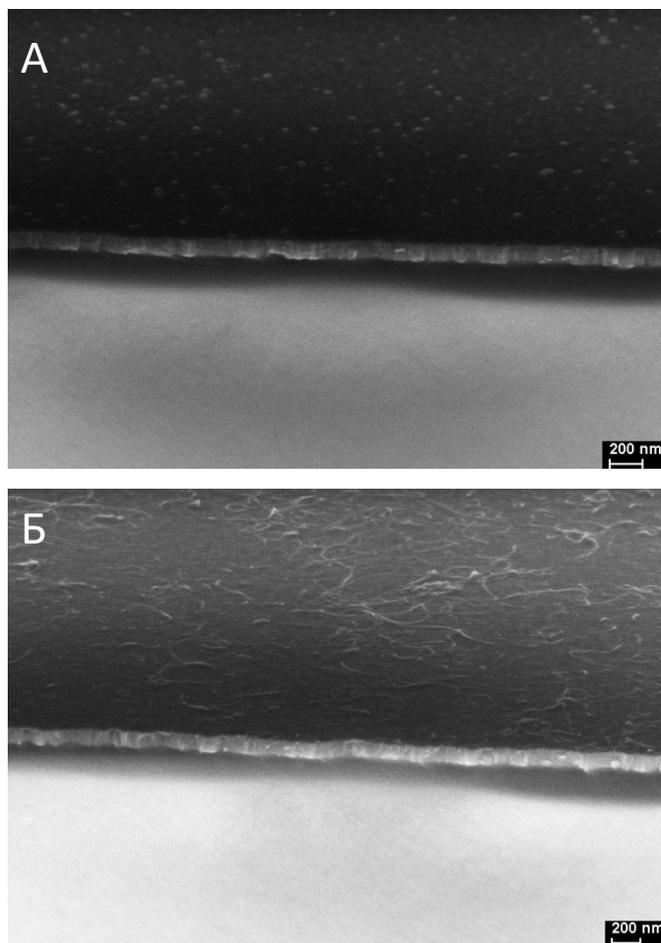
$C_{пв}$ , мг/мл	МУНТ, вес. %	$E_{вос}$ , мВ	$E_{ок}$ , мВ	$\Delta E_p$ , мВ	$\Delta E_{отн}$ , %
3	0	-655	-462	193	0
	11.8	-642	-454	188	2.6
5	0	-681	-460	221	0
	8	-681	-461	220	0.4
	16	-681	-461	220	1.0
	24	-681	-462	219	1.0
	32	-686	-470	216	2.2
	40	-684	-484	200	9.5

$C_{пв}$ , мг/мл	МУНТ, вес. %	$E_{вос}$ , мВ	$E_{ок}$ , мВ	$\Delta E_p$ , мВ	$\Delta E_{отн}$ , %
<b>8</b>	0	-713	-444	269	0
	5	-696	-446	250	7.1
	15	-696	-447	249	7.4
	20	-690	-459	231	14.1
<b>10</b>	0	-709	-425	283	0
	4	-699	-433	267	5.6

Как видно из таблицы 5, уменьшение гистерезиса между редокс-пиками становится более выраженным для систем с большей концентрацией полимера в композитах. Кроме того, при больших концентрациях ПВ этот эффект проявляется при более низком содержании МУНТ. Для пленок композитов, полученных из раствора ПВ концентрации 10 мг/мл, уже при 4 вес. % МУНТ продемонстрировано уменьшение гистерезиса между редокс-пиками. Однако, следует отметить, что увеличение концентрации ПВ выше 10 мг/мл приводит к образованию более толстых пленок, для которых характерно отслаивание от поверхности ИТО-электрода после нескольких циклов сканирования. Поэтому такие составы не использовали для дальнейшего изучения влияния МУНТ на электрохимические и оптические свойства ПВ.

Уменьшение гистерезиса указывает на улучшение гетерогенного переноса зарядов из ИТО на полимер или уменьшение сопротивления распространению заряда в объеме пленки из-за морфологических изменений с добавлением МУНТ

[99]. Для исследования морфологии пленки использовалась сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Полученные изображения пленок ПВ и пленок композитов ПВ/МУНТ представлены на рисунке 47.



*Рис. 47 – СЭМ изображения: А) пленки ПВ; Б) пленки композита ПВ5/МУНТ 8 вес. %.*

На микрофотографиях СЭМ можно наблюдать явное различие между поверхностью пленки композита ПВ/МУНТ и контрольной пленки ПВ. Пленка ПВ представляет собой однородное покрытие на ИТО-подложке. На пленках композитов ПВ/МУНТ отчетливо видно наличие нанотрубок. Здесь следует отметить, что средняя толщина полимерной пленки составляет 20 нм, а средняя толщина трубок – 8.3 нм. Толщина полимерного слоя оказывается больше, чем диаметр трубок, и при внимательном изучении изображений можно утверждать, что УНТ более или менее хорошо распределены в композитных пленках.

УНТ способны обеспечить исключительные электрокаталитические свойства, а также эффективный перенос электронов между электродом и окислительно-восстановительным соединением на молекулярном масштабе [47]. Композитная пленка обладает увеличенной эффективной площадью контакта электроактивного материала с ИТО-электродом. Вместе с своими электропроводящими свойствами УНТ формируют условия для улучшения транспорта зарядов, что отражается в уменьшении гистерезиса между редокс-пиками. Это продемонстрировано на циклических вольтамперограммах, измеренных при разных скоростях развертки потенциала (см. рис. 48). Аналогично пленкам ПВ (см. рис. 34 в разделе 3.1) с увеличением скорости развертки потенциала разделение между редокс-пиками для пленок композитов ПВ/МУНТ становится значительным. Однако, для пленок композитов ПВ/МУНТ эта величина гистерезиса существенно меньше по сравнению с пленками ПВ. Подробные данные представлены в таблице 6.

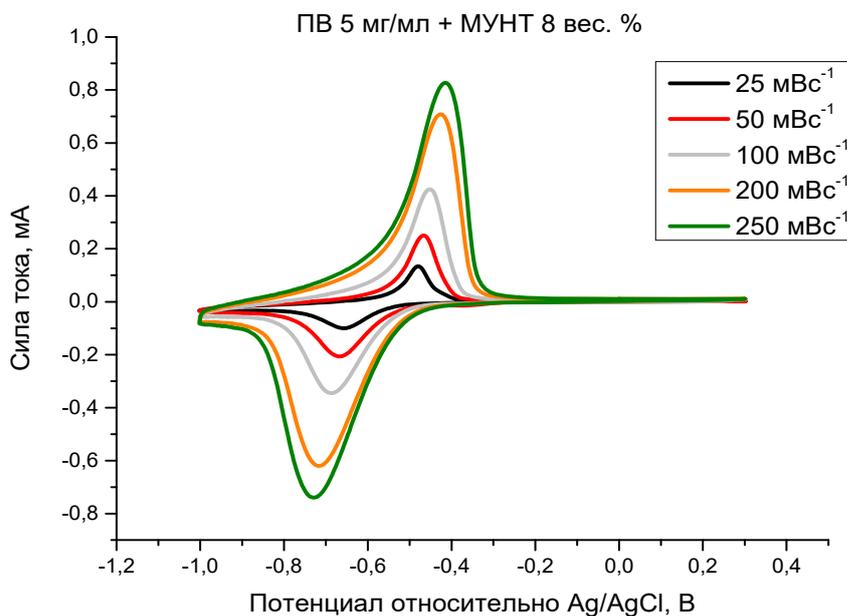


Рис. 48 – ЦВА пленок композита ПВ5/МУНТ 8 вес. % в 0.1 М КСl на разных скоростях сканирования 25, 50, 100, 200, 250 мВс<sup>-1</sup>.

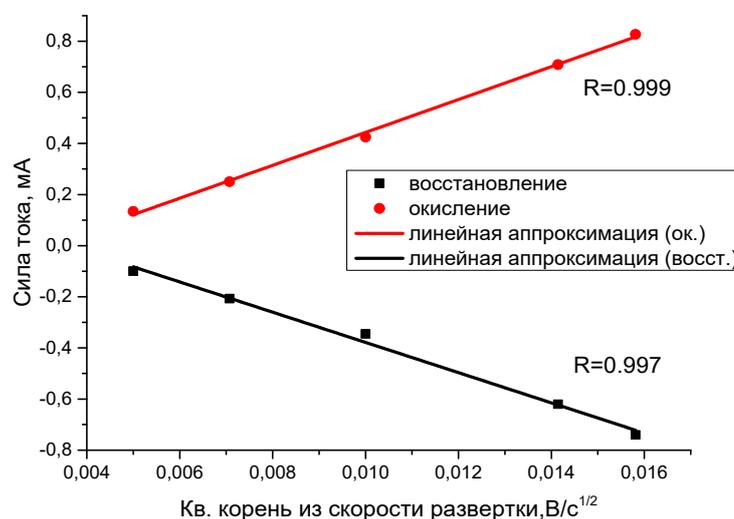


Рис. 49 – Сила тока в пиках окисления и восстановления в зависимости от квадратного корня из скорости развертки потенциала для пленки композита ПВ5/МУНТ 8 вес. %.

Таблица 6 – Гистерезис между редокс-пиками при разных скоростях развертки потенциала. Обозначения «ПВ5, ПВ8, ПВ10» – пленки, полученные из начальных растворов с концентрацией ПВ 5, 8 и 10 мг/мл, соответственно.

Состав	$\Delta E_p$ при скорости развертки потенциала				
	25	50	100	200	250
	мВс <sup>-1</sup> , мВ	мВс <sup>-1</sup> , мВ	мВс <sup>-1</sup> , мВ	мВс <sup>-1</sup> , мВ	мВс <sup>-1</sup> , мВ
ПВ5	196	221	257	312	339
ПВ5/МУНТ 8 вес. %	179	200	236	289	312
ПВ8	230	271	321	393	424
ПВ8/МУНТ 5 вес. %	200	240	256	277	300
ПВ10	226	298	373	493	545
ПВ10/МУНТ 4 вес. %	216	264	336	439	483

Пленки нанокомпозитов ПВ/МУНТ (аналогично пленкам ПВ) также демонстрируют линейную зависимость от квадратного корня из скорости развертки потенциала (см. рис. 49), т.е. протекающие электрохимические процессы обратимы и определяются диффузией носителей зарядов. Однако, по-прежнему, как и для пленки ПВ величины гистерезиса значительно больше 59 мВ, но меньше, чем для пленок ПВ, что говорит об улучшении кинетики переноса электронов на границе ИТО/пленки и/или улучшением диффузии противоионов в/из пленки [121]. Учитывая уникальные электрические свойства МУНТ, можно предположить значительное улучшение гетерогенного транспорта зарядов из электрода в пленку.

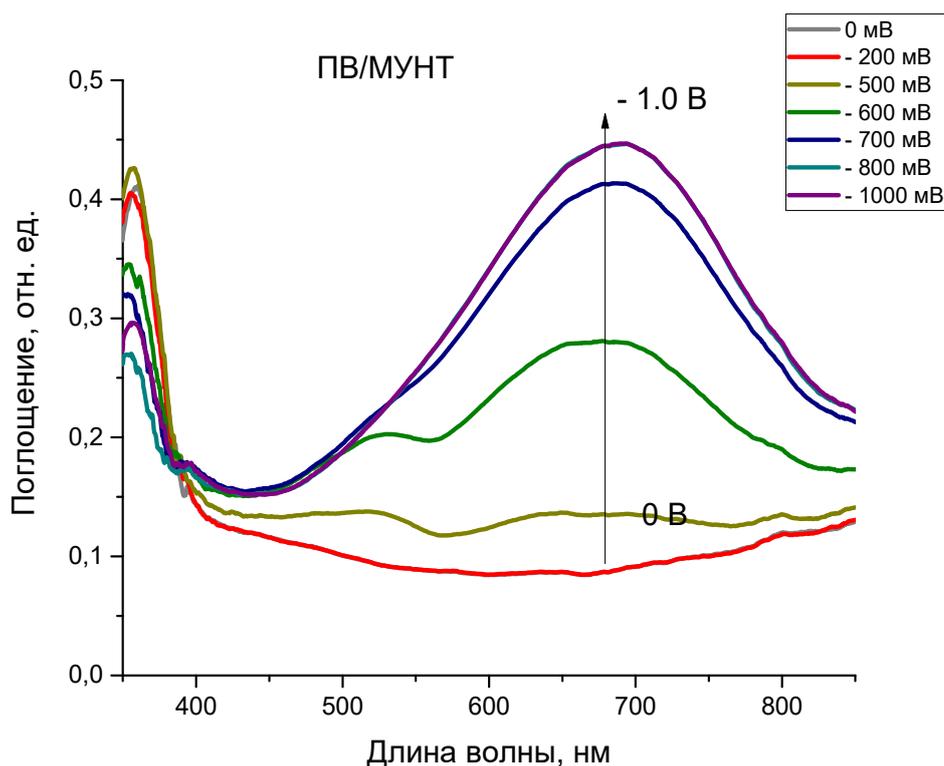
Так как скорость электрохимической реакции в пленках композитов ПВ/МУНТ лимитируются диффузией носителей зарядов, то используя электрохимические данные, можно посчитать коэффициент диффузии носителей зарядов и, соответственно, величину константы гетерогенного переноса заряда. Рассчитанный согласно уравнению Коттрелла коэффициент диффузии носителей заряда возрастает с  $1.9 \times 10^{-11} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  для пленки ПВ8 до  $1.1 \times 10^{-10} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  для пленки композита ПВ8 с 5 вес. % МУНТ. Константа гетерогенного переноса зарядов также увеличивается от  $1.3 \times 10^{-6} \text{ см} \text{ с}^{-1}$  до  $2.1 \times 10^{-6} \text{ см} \text{ с}^{-1}$  для данного состава.

#### **4.4 Спектроэлектрохимические исследования пленок композитов ПВ/МУНТ**

На рисунке 50 показан спектр поглощения пленок композитов ПВ/МУНТ в зависимости от приложенного потенциала. Все изменения, связанные с образованием катионного состояния ПВ и обратным процессом, справедливы для композитных пленок ПВ/МУНТ.

Спектры поглощения для композитных пленок ПВ/МУНТ с разной весовой долей МУНТ демонстрировали идентичные полосы поглощения с одинаковым положением пика, что указывает на отсутствие влияния МУНТ на электронную структуру ПВ. То есть, при нековалентном взаимодействии ПВ и МУНТ не происходит образование комплекса с переносом заряда, как в состоянии дикатиона  $\text{PV}^{2+}$  (см. рис. 50), так и в состоянии катион-радикала  $\text{PV}^{\bullet+}$ .

Положение максимума поглощения в состоянии катион-радикала  $\text{PV}^{\bullet+}$  (окрашенного состояния) для нанокompозитов ПВ/МУНТ не изменяется, поэтому значение электрохромного контраста пленок ПВ/МУНТ измеряется на той же длине волны, что и для пленок ПВ.



*Рис. 50 – In situ электронные спектры поглощения композитной пленки ПВ8/МУНТ 20 вес. % на электроде ИТО в 0.1 М КСl при различных приложенных потенциалах. Процесс окраски. Спектры регистрируются при различных редокс-потенциалах от 0 В до -1 В. Соответствующая поглощение представляет собой  $OD(\lambda)$  - логарифм отношения коэффициента пропускания света в обесцвеченном состоянии к коэффициенту пропускания света в окрашенном состоянии на определенной длине волны. Толщина пленки составляет  $25 \pm 5$  нм. Стрелка указывает развитие реакции электровосстановления.*

#### 4.5 Электрохромные свойства пленок композитов ПВ/МУНТ

Электрохромные свойства пленок ПВ и пленок композитов ПВ/МУНТ, полученных из растворов с разной концентрацией ПВ и различной весовой долей МУНТ, показаны в таблице 7. Контраст определялся как изменение

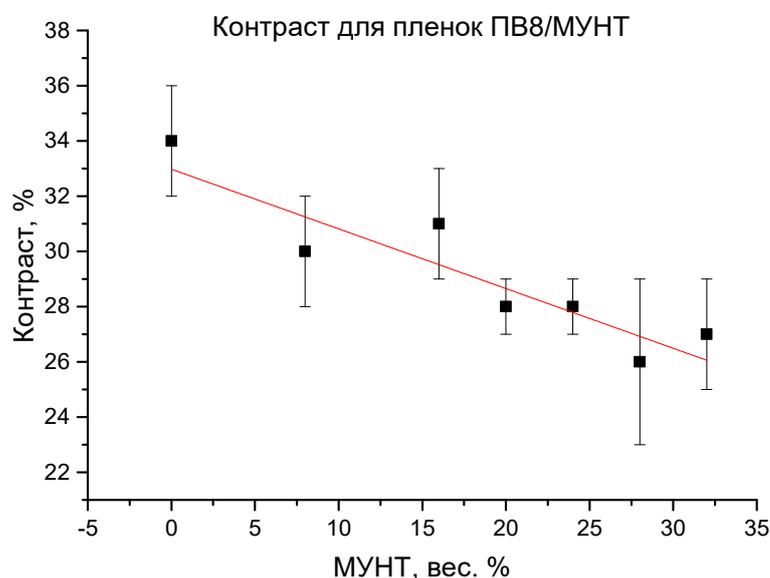
коэффициента пропускания света на длине волны 700 нм, где в качестве базовой линии взята кювета с электролитом. Времена переключения соответствуют времени, необходимому для изменения 90 % оптического контраста. В таблице 7 введены следующие обозначения:  $\Delta t_{окр}$  и  $\Delta t_{об}$  – относительное уменьшение времени окрашивания и обесцвечивания для пленок композитов ПВ/МУНТ (по сравнению с пленками ПВ, приготовленных из растворов с равной концентрацией полимера).

Таблица 7 – Электрохромные свойства пленок ПВ и ПВ/МУНТ.

$C_{пв}$ , мг/мл	МУНТ, вес. %	$dT$ , %	$t_{окр}$ , с	$t_{об}$ , с	$\Delta t_{окр}$ , %	$\Delta t_{об}$ , %
3	0	23±2	0.25±0.02	0.19±0.02	17	16
	11.8	20±1	0.21±0.01	0.16±0.02		
5	0	34±2	0.4±0.04	0.2±0.03	18	25
	8	30±2	0.33±0.03	0.15±0.03		
	16	31±2	0.36±0.04	0.14±0.03		
	20	28±1	0.39±0.03	0.16±0.01		
	24	28±1	0.34±0.02	0.15±0.01		
	28	26±3	0.37±0.06	0.17±0.02		
8	0	53±3	0.6±0.1	0.5±0.05	28	52
	5	48±2	0.43±0.04	0.24±0.03		
	15	47±2	0.48±0.03	0.23±0.04		
	20	44±3	0.38±0.03	0.22±0.04		

Стоит отметить, что даже при большом весовом содержании МУНТ пленки в неокрашенном состоянии остаются высокопрозрачными – коэффициент пропускания составляет от 90 до 95 % в зависимости от содержания МУНТ.

Пленки, полученные из дисперсий ПВ/МУНТ, демонстрируют улучшенные по сравнению с пленками ПВ электрохромные свойства. При практически идентичном электрохромном контрасте уменьшаются как времена окрашивания, так и времена обесцвечивания. Эффективность МУНТ растет с увеличением концентрации ПВ в исходном растворе. Для пленок ПВ8/МУНТ  $\Delta t_{\text{окр}}$  и  $\Delta t_{\text{об}}$  достигало 28 % и 52 %, соответственно. При этом величина электрохромного контраста для данного состава уменьшается лишь на 5 %. Как видно из таблицы 7, небольшая потеря электрохромного контраста для нанокompозитов пропорциональна количеству добавленных МУНТ (см. рис. 51).



*Рис. 51 – Уменьшение контраста для пленок ПВ8/МУНТ в зависимости от весовой доли МУНТ в композите.*

Поскольку исследованные пленки имели тот же объем (который обеспечивался постоянной площадью пленки и толщиной) уменьшение контраста можно объяснить уменьшением количества полимера в образце за счет

введения МУНТ. Тем не менее, улучшение электрохромных свойств ПВ наглядно продемонстрировано: для композитов ПВ8/МУНТ времена обесцвечивания по величине практически идентичны пленкам ПВ5, но величина электрохромного контраста значительно больше.

Улучшение времен переключения свидетельствуют об улучшении общей кинетики реакции, которая определяется электронным транспортом на границе раздела электрод/пленка, ионным транспортом на границе раздела пленка/электролит, а также электронным и ионным транспортом в объеме пленки. С одной стороны, увеличенная площадь контакта ПВ с проводящей поверхностью за счет МУНТ (см. рис. 47) способствует улучшенному контакту пленки с ИТО-подложкой, т.е. улучшению гетерогенного транспорта зарядов.

При этом, как видно из таблицы 7, улучшение кинетики переключения между редокс-состояниями происходит при определенной весовой доле нанотрубок в композите и дальнейшее увеличение весовой доли не влияет на функциональные свойства для указанных в таблице 7 трех составов композитных пленок. Так, например, увеличение содержания МУНТ с 5 до 20 вес. % не приводит к изменениям времени переключения для композитов с концентрацией ПВ 8 мг/мл. С целью определения причины влияния МУНТ на отмеченные изменения электрохимические, оптические и диэлектрические свойства пленок ПВ/МУНТ были изучены в широком диапазоне концентраций и соотношений компонентов.

#### **4.6 Диэлектрическая спектроскопия пленок композитов ПВ/МУНТ.**

Электрические свойства полимерных материалов могут сильно зависеть от добавления проводящих наполнителей. Основным аспектом, связанным со свойствами проводимости композита, является связь между проводимостью и количеством частиц. Когда объемная доля частиц наполнителя достигает определенного критического значения, проявляется резкий переход от электрического изолятора к проводнику. Такое поведение связано с

образованием взаимосвязанной сети проводящих частиц, и соответствующая критическая объемная доля частиц называется порогом перколяции.

Согласно классической теории перколяции порог перколяции  $f_c$  можно получить из степенного закона между электропроводностью и объемной концентрацией проводящего наполнителя  $f$  [122]:

$$\sigma_{dc}(f) \sim (f - f_c)^t \text{ при } f > f_c, \quad (30)$$

где  $\sigma_{dc}$  – проводимость композитов,  $f$  – весовая доля нанотрубок в композитах,  $t$  – критическая экспонента в проводящей области [123].

Показатель степень в уравнении (30) называют критической экспонентой – это универсальный параметр, отражающий размерность (распределение, степень дисперсности) сетки за порогом перколяции. Порог перколяции зависит от химической природы компонентов, связности между фазами, метода приготовления композитов, морфологии проводящего наполнителя (размер, форма, аспектное отношение) [123-126]. Перколяция – это объемный эффект, но так как плотность нанотрубок часто не приводится, то результаты измерений обычно сравнивают в весовых процентах доли нанотрубок в композите [127].

На рисунке 52 изображен спектр реальной части проводимости  $\sigma'$  в зависимости от частоты приложенного поля для пленок ПВ5 и ПВ8 с разным содержанием МУНТ. Согласно полученным данным, образцы могут быть разделены на две группы. При малом содержании МУНТ (меньше 0.8 вес. % для ПВ5 и 0.5 вес. % для ПВ8) проводимость зависит от частоты во всем диапазоне частот, что говорит о том, что проводимость определяется поляризационными эффектами, и в системе отсутствуют электропроводящие пути. Так как ПВ является редокс-полимером, его проводимость определяется редокс-состоянием. В состоянии дикатиона  $PV^{2+}$  пленка является изолятором. При малом содержании в объеме пленки МУНТ разделены друг от друга, представляя собой наноконденсаторы в изолирующей матрице [128]. Проводимость композитной пленки в таком случае будет определяться полимером.

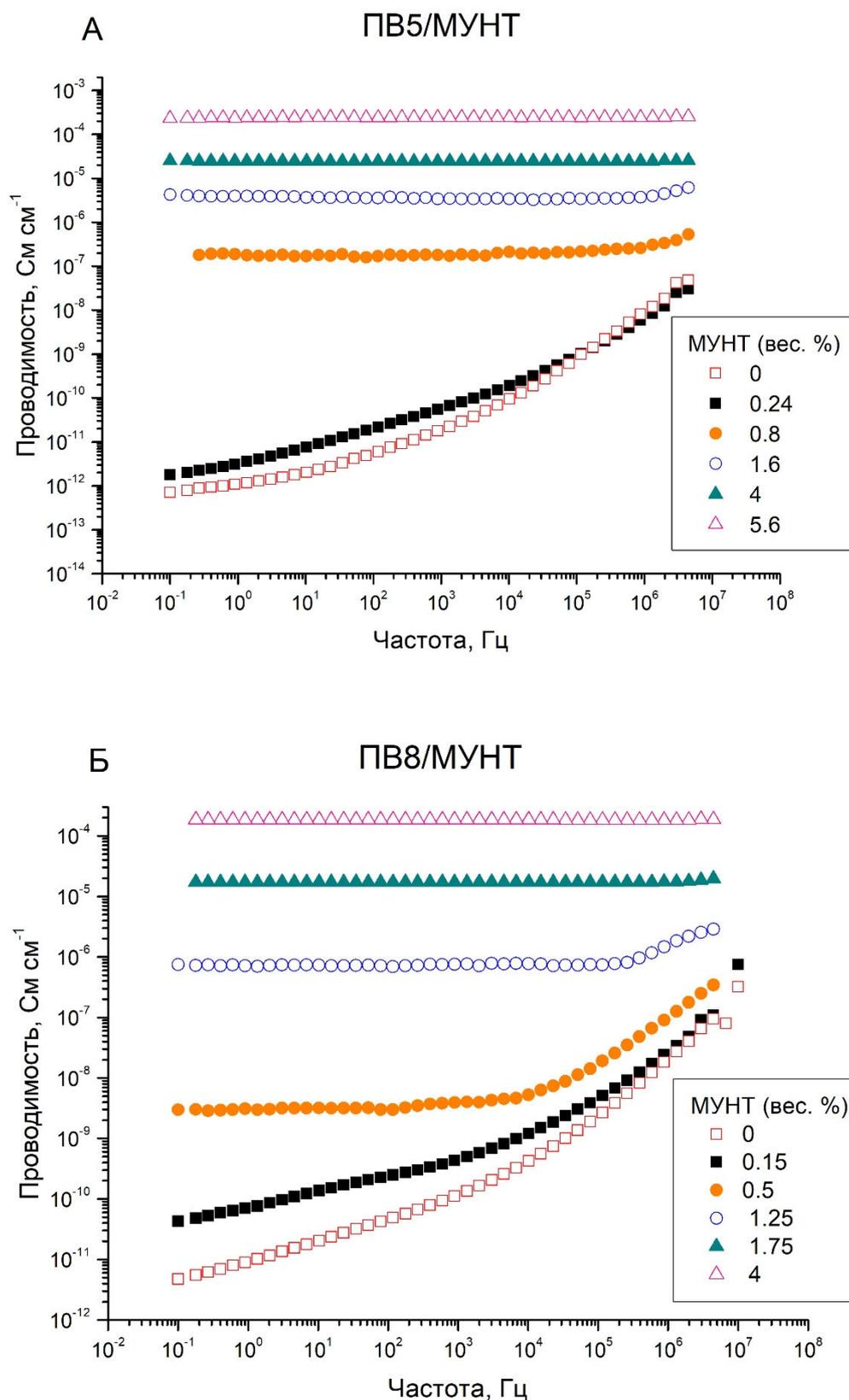


Рис. 52 – Спектры проводимости в зависимости от частоты поля для композитов ПВ/МУНТ с разной весовой долей МУНТ. Концентрация ПВ в исходном растворе: А) 5 мг/мл; Б) 8 мг/мл.

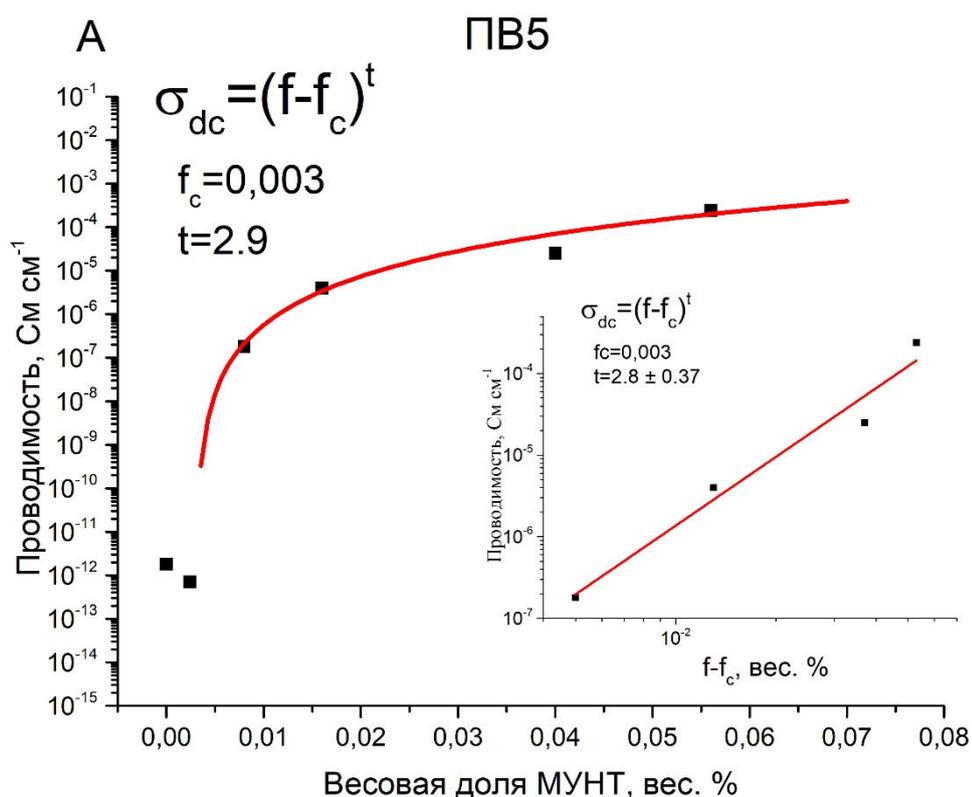
Когда содержание МУНТ увеличивается до 0.8 и 0.5 вес. % для ПВ5 и ПВ8, соответственно, на спектрах проводимости появляется плато, свидетельствуя о возникновении ограниченных проводящих путей в системе. Величина проводимости на плато является проводимостью по постоянному току образца. При больших вес. % МУНТ в композитах проводимость не зависит от частоты, говоря о том, что в системе сформированы проводящие пути, и электроны могут свободно передвигаться во всем диапазоне частот.

Хорошо видно, что при содержании МУНТ между 0.15 вес. % и 0.5 вес. % для ПВ8 (ПВ5 демонстрирует аналогичное поведение при несколько других весовых долях МУНТ) низкочастотная проводимость увеличивается на 3-5 порядков. С увеличением весовой доли МУНТ в композитной пленке перколяционные пути формируются с помощью проводящих нанотрубок. При определенном содержании МУНТ происходит переход из непроводящего состояния композитных пленок в проводящее. Соответствующая концентрация МУНТ называется предельной концентрацией или порогом перколяции. При весовой доле МУНТ равной или выше порога перколяции нанотрубки контролируют проводимость композитных пленок [129, 130]. Порог перколяции соответствует формированию сетки нанотрубок, способствующей транспорту электронов благодаря туннелированию и прыжковому механизму транспорта электронов вдоль взаимосвязанных нанотрубок.

Значение проводимости при пороге перколяции находится на уровне  $2 \times 10^{-5}$  См/см для обеих концентраций полимера (ПВ5 и ПВ8), что гораздо меньше значений для «канатов» или волокон из нанотрубок [131]. Эффективное взаимодействие между полимером и нанотрубками выражается в хорошей дисперсии нанотрубок и низких величинах порога перколяции (около 0.5 вес. %). Однако, значения проводимости при данных содержаниях МУНТ низкие, что можно объяснить слабым электрическим контактом между нанотрубками, покрытыми полимером. Аналогичные результаты относительной низкой

величины порога перколяции и соответствующие низкие значения проводимости были продемонстрированы в ряде работ по полимерным нанокомпозитам [126, 131- 133].

Зависимость величины проводимости по постоянному току (DC) от содержания МУНТ продемонстрированы на рисунке 53. Для того, чтобы оценить порог перколяции  $f_c$ , построен график зависимости DC проводимости в зависимости от  $(f - f_c)$  в двойной логарифмической шкале (вставки на рис. 53) и аппроксимирован уравнением 30. Наилучшее линейное приближение дает значение  $f_c = 0.3$  вес. % для ПВ5 и 0.4 вес. % для ПВ8. Показатель критической экспоненты составил  $2.8 \pm 0.4$  для ПВ5 и  $3.1 \pm 0.3$  для ПВ8. Сплошные линии на графике 53 рассчитаны по формуле 30, используя полученные значения  $f_c$  и  $t$ , и хорошо согласуются с экспериментальными данными.



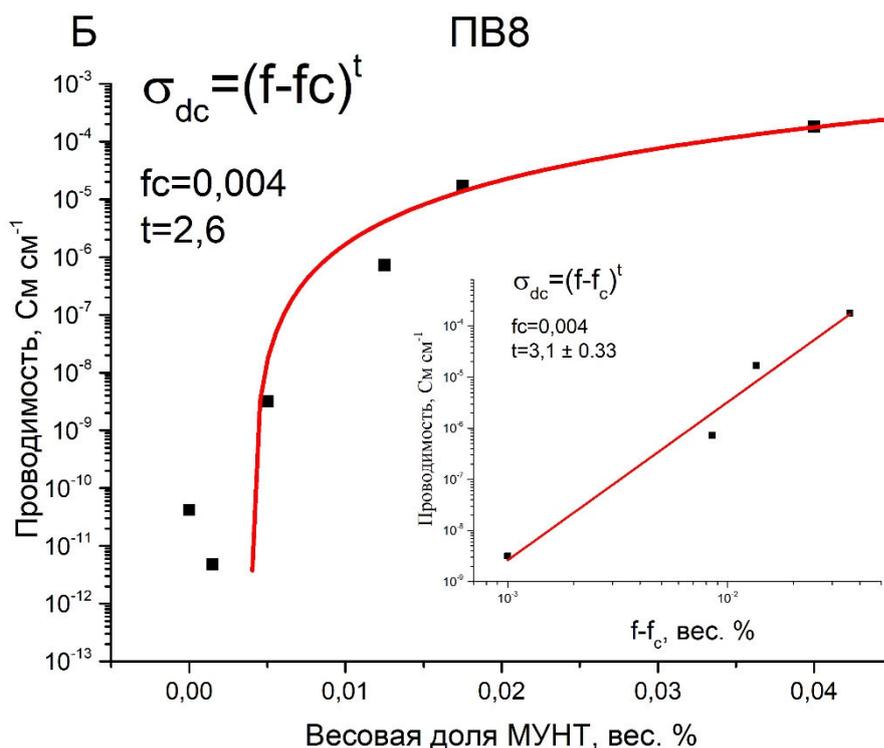


Рис. 53 – Проводимость по постоянному току в зависимости от весовой доли МУНТ в нанокompозитах с концентрацией ПВ: А) 5 мг/мл; Б) 8 мг/мл. На вставках изображены графики зависимостей проводимости по постоянному току от  $f-f_c$ .

Классическая теория перколяции предсказывает «универсальный» показатель критической экспоненты 1.94 для трехмерной дисперсии объектов [131, 134, 135]. Это значение основано на предположении о равномерном и изотропном распределении проводящего наполнителя. Однако, несколько экспериментальных значений  $t$ , измеренных в реальных системах, таких как полимеры, заполненные сажей, не согласуются с этим теоретическим значением [131]. В реальных системах полимер/нанотрубки показатель критической экспоненты принимает значения от 1.3 до 4 [135].

Полученные экспериментальные величины критической экспоненты  $t$  близки для композитов с обеими концентрациями ПВ и выше «универсального» значения. Подобное значение критической экспоненты может быть связано как с более селективным распределением проводящего наполнителя (не

равномерное и изотропное распределение), вызванное разной толщиной полимерного покрытия [132, 136-138], так и со сложным механизмом проводимости, включающим туннелирование в объеме полимера и прыжковый механизм проводимости [135, 139]. В данном случае для электрохромных пленок ПВ/МУНТ справедливо говорить как о селективном распределении нанотрубок, так и о сложном механизме проводимости в нанокompозитах.

Во-первых, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о формировании сетки нанотрубок в композите. Образование проводящей перколяционной сетки связано с взаимодействием делокализованных  $\pi$ -электронов МУНТ и  $\pi$ -электронов полимеров [130]. Известно, что значение показателя критической экспоненты также будет зависеть от природы полимерной цепи. Из обзора [135] следует, что значения  $t$  выше 2 наблюдаются для композитных систем с полимером, содержащим ароматические кольца в основной цепи. Из литературных данных известно [128], что концентрация наполнителя, при которой наблюдается порог перколяции, достаточно велика для систем с однородным распределением проводящего наполнителя, в то время как в системах с более сложным распределением образование проводящей сетки происходит при меньших концентрациях проводящего наполнителя. Следовательно, для композитов ПВ/МУНТ, у которых порог перколяции наблюдается при относительно малых вес. % МУНТ, распределение проводящего наполнителя не однородно и изотропно, а носит другой характер, что косвенно подтверждается большой величиной критической экспоненты. Анализ полученных экспериментальных зависимостей и соответствующих величин  $f_c$  и  $t$  согласуется с полученными изображениями СЭМ пленок ПВ/МУНТ (см. рис. 47).

Во-вторых, в классической теории перколяции физический контакт между наполнителями необходим для того, чтобы обеспечить проводимость в материале, но в реальных системах электроны могут туннелировать от одной проводящей частицы к другой, разделенных изолирующим слоем полимера. Так,

в композитах с нанотрубками и углеродной сажей для неоднородного распределения проводящего наполнителя линейная зависимость между  $\log \sigma_{dc}$  and  $f^{1/3}$  указывает на туннельную проводимость в композитах [128, 131, 135]. Аналогичную зависимость демонстрируют композиты ПВ/МУНТ (см. рис. 54), указывая на туннельный тип проводимости между МУНТ, изолированными слоем ПВ.

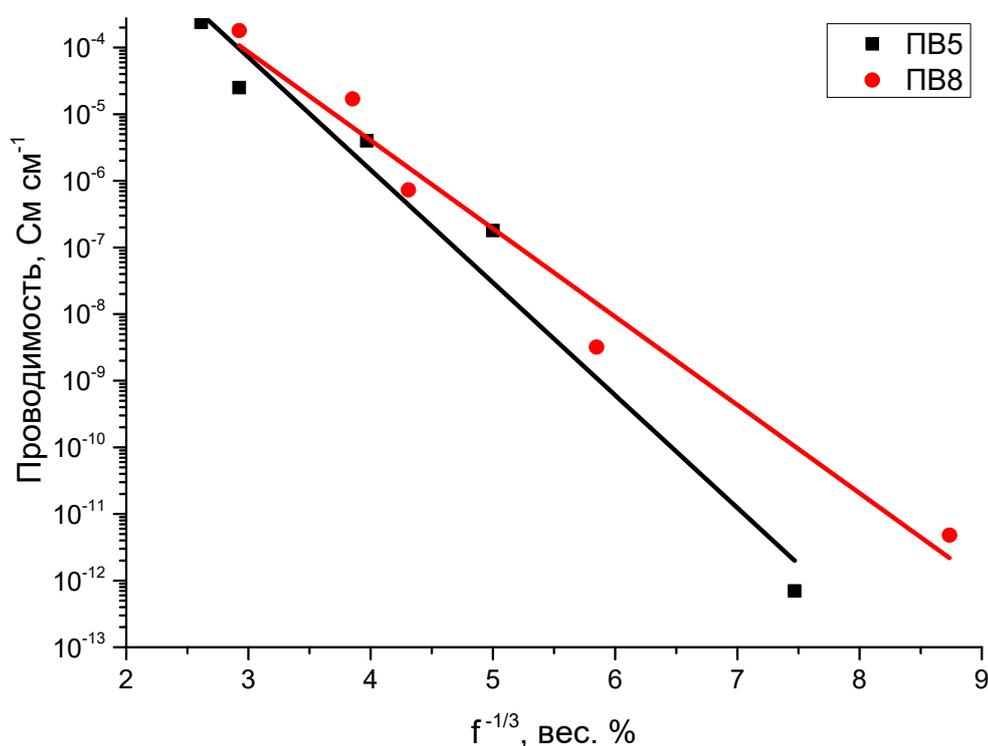


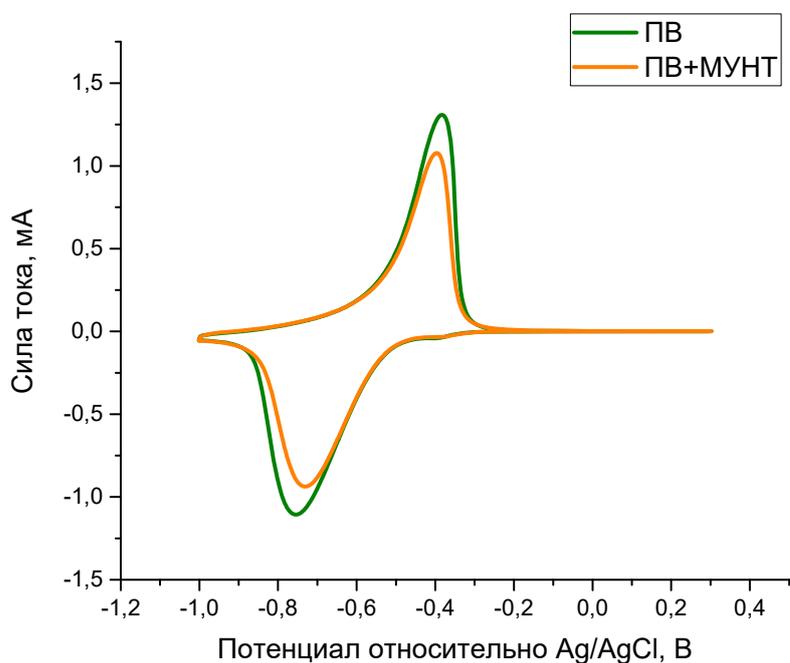
Рис. 54 – График зависимости  $\log \sigma_{dc}$  как функции от  $f^{1/3}$  для композитов ПВ/МУНТ, где  $f$  – весовая доля МУНТ.

#### 4.7 Электрохимические и оптические свойства композитов ПВ/МУНТ с весовой долей МУНТ вблизи порога перколяции

С формированием перколяционной сетки можно ожидать изменения в кинетических характеристиках композитов ПВ/МУНТ. Как уже было показано, скорость электрохимической реакции можно оценивать по величине

коэффициента диффузии носителей заряда или константе гетерогенного переноса заряда. Чтобы провести анализ влияния образования перколяционной сетки на эти величины охарактеризованы электрохимические и оптические свойства электрохромных пленок композитов.

На рисунке 55 представлены циклические вольтамперограммы пленки ПВ и пленки ПВ/МУНТ с весовой долей МУНТ, соответствующей порогу перколяции. Все описанные выше изменения на циклических вольтамперограммах композитов ПВ/МУНТ, связанные с введением МУНТ с весовыми долями значительно выше порога перколяции, наблюдаются и в этом случае. При весовых долях МУНТ, соответствующих порогу перколяции, наблюдается уменьшение гистерезиса между пиками окисления и восстановления на циклических вольтамперограммах. Как утверждалось ранее, это указывает на то, что улучшается гетерогенный транспорт зарядов в системе.



*Рис. 55– Циклическая вольтамперограмма пленки ПВ8 и пленки композита ПВ/МУНТ с весовой долей, соответствующей порогу перколяции.*

Используя метод хроноамперометрии, из уравнения (9) и из уравнения (24) рассчитаны коэффициент диффузии носителей заряда и константа гетерогенного переноса зарядов, соответственно. Полученные данные для композитов ПВ/МУНТ с весовым содержанием вблизи порога перколяции представлены в таблице 8.

*Таблица 8 – Электрохимические характеристики пленок композитов ПВ/МУНТ при весовых долях МУНТ вблизи порога перколяции. Представленные данные являются результатом усреднения по 6 пленкам с одинаковым составом. ЦВА измерялись при скорости развертки  $50 \text{ мВ с}^{-1}$  в диапазоне потенциалов от  $-1.0 \text{ В}$  до  $+0.3 \text{ В}$  относительно  $\text{Ag/AgCl}$  в  $0.1 \text{ М}$  водном растворе  $\text{KCl}$ . Коэффициенты диффузии определяли с помощью метода хроноамперометрии.*

$C_{\text{нв}}, \text{ мг/мл}$	МУНТ, вес. %	$\Delta E_p, \text{ мВ}$	$\Delta E_{\text{отн}}, \%$	$D, \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$	$k_0, \text{ см с}^{-1}$
5	0	221		$1.7 \times 10^{-11}$	$1 \times 10^{-6}$
	0.8	220	0.5	$4.8 \times 10^{-11}$	$1.9 \times 10^{-6}$
	1.6	211	4.5	$6 \times 10^{-11}$	$2.1 \times 10^{-6}$
	4	205	7.2	$6.1 \times 10^{-11}$	$2.3 \times 10^{-6}$
	5.6	204	7.7	$6.3 \times 10^{-11}$	$2.4 \times 10^{-6}$
8	0	269		$1.9 \times 10^{-11}$	$1.1 \times 10^{-6}$
	1.25	252	6.3	$5.6 \times 10^{-11}$	$1.4 \times 10^{-6}$
	1.75	244	9.3	$8.3 \times 10^{-11}$	$1.8 \times 10^{-6}$
	4	241	10.4	$1 \times 10^{-10}$	$2 \times 10^{-6}$
	5	240	10.8	$1.1 \times 10^{-10}$	$2.1 \times 10^{-6}$

Как видно из таблицы 8, введение нанотрубок улучшает транспортные характеристики пленок композитов ПВ/МУНТ. Так, коэффициент диффузии носителей заряда уже при 0.8 вес. % для композитов с ПВ5 вырастает более чем в два раза и продолжает увеличиваться по мере увеличения содержания МУНТ. Вместе с тем растёт константа гетерогенного переноса заряда. Аналогичные изменения претерпевают пленки композитов с ПВ8. Таким образом, введение нанотрубок значительно улучшает транспортные характеристики пленок ПВ.

Данные изменения должны положительно отразиться и на кинетике переключений между редокс-состояниями. Электрохромные свойства пленок композитов ПВ/МУНТ для двух концентраций ПВ в исходном растворе и разных весовых долях МУНТ вблизи порога перколяции представлены в таблице 9.

*Таблица 9 – Электрохромные характеристики пленок композитов ПВ/МУНТ с весовыми долями МУНТ близкими к величине порога перколяции.*

*Электрохромные характеристики приведены в сравнении с пленками ПВ. Представленные данные является результатом усреднения по 6 пленкам с одинаковым составом. Зеленым цветом выделены составы, при которых заметно улучшение времен окрашивания и обесцвечивания.*

$C_{пв}$ , мг/мл	МУНТ, вес. %	$dT$ , %	$t_{окр}$ , с	$t_{об}$ , с
<b>5</b>	0	34±2	0.4±0.04	0.21±0.03
	1.6	31±2	0.42±0.03	0.23±0.03
	4	34±2	0.32±0.04	0.16±0.03
	5.6	32±1	0.32±0.03	0.15±0.01
	8	30±2	0.34±0.02	0.15±0.01
<b>8</b>	0	53±3	0.6±0.02	0.5±0.05

$C_{пв}$ , мг/мл	МУНТ, вес. %	$dT$ , %	$t_{окр}$ , с	$t_{об}$ , с
	1.25	48±2	0.46±0.04	0.45±0.03
	1.75	49±2	0.3±0.03	0.45±0.04
	4	52±3	0.32±0.03	0.35±0.04
	5	48±3	0.36±0.05	0.24±0.05

Из таблицы 9 видно, что при весовой доле МУНТ ниже порога перколяции электрохромные свойства пленок композитов ПВ/МУНТ практически идентичны величинам пленок ПВ или изменения близки к пределу погрешности измерений. Когда весовая доля МУНТ становится больше порога перколяции, пленки композитов демонстрируют улучшение кинетики переключений. Заметное улучшение времен переключений между редокс-состояниями (исключающее погрешность измерений) наблюдается при весовой доле МУНТ 4 % независимо от концентрации полимера, когда электропроводность композитных пленок является постоянной величиной во всем частотном диапазоне (см. рис. 52). Улучшение функциональных свойств композитных пленок ярко выражено для композитов с большей концентрацией полимера. Так, когда весовая доля МУНТ составила 4 вес. % для композитов с концентрацией полимера 8 мг/мл, уменьшение времени обесцвечивания и окрашивания достигло 50 и 30 %, соответственно. В тоже время оптический контраст в пределах погрешности измерений не изменяется.

Как было показано ранее, дальнейшее увеличение весовой доли МУНТ не приводит к заметному изменению электрохромных свойств, наблюдается лишь негативная тенденция к уменьшению электрохромного контраста для композитов с большой весовой долей МУНТ. Это можно связать с уменьшением доли полимера в композите и, соответственно, с уменьшением числа редокс-групп в полученных пленках.

Сравнивая результаты измерений проводимости и электрохромных свойств, можно констатировать, что обозначенные различия для композитов ПВ/МУНТ наблюдаются при весовой доле МУНТ, немного превышающей значение порога перколяции. То есть в случае, когда механизм проводимости в композитах определяется туннелированием зарядов через слой полимера, не наблюдается влияние нанотрубок на электрохромные свойства. Когда весовая доля нанотрубок немного выше порога перколяции, наблюдается сложный механизм проводимости, включающий как физический контакт между нанотрубками в объеме полимера, так и туннелирование через слои полимера. Об этом также свидетельствуют значения критической экспоненты для исследованных композитов, поскольку величины далеки от универсальных значений для трехмерной перколирующей структуры. Кроме того, для композитов с улучшенными электрохромными свойствами соответствующая величина проводимости на 5 порядков выше, чем для пленки ПВ в окисленном состоянии, но при этом намного ниже, чем у нанотрубок - величина проводимости для композитов ПВ/МУНТ при весовой доле МУНТ вблизи порога перколяции на 6 порядков меньше проводимости волокон из УНТ [131].

Таким образом, нековалентное взаимодействие между полимером и нанотрубками позволяет получать стабильные дисперсии в широком диапазоне весовых долей МУНТ. Введение углеродных нанотрубок оказывает значительное влияние на электропроводность композитных пленок. Улучшение транспорта электронов за счёт введения проводящего наполнителя отражается на полученных электрохромных свойствах. Необходимым условием для улучшения электрохромных свойств ПВ является образование перколяционной сетки МУНТ. При образовании перколяционной сетки МУНТ электропроводность пленок композитов ПВ/МУНТ увеличивается на 5 порядков по сравнению с пленками ПВ. Улучшение транспорта зарядов продемонстрировано уменьшением гистерезиса между редокс-пиками и улучшенной кинетикой переключения между редокс-состояниями

электрохромного ПВ. В результате показано, что при низком содержании МУНТ в композитах, соответствующем значению порога перколяции, можно значительно улучшить функциональные свойства материала.

## Глава 5. ПВ/ПСС интерполиэлектролитные комплексы

ПВ, как и любой другой электрохромный полимер, является материалом со смешанной электронно-ионной проводимостью. Известно, что подвижность как электронов, так и ионов влияют на электрохромные свойства полимера [140], поскольку вхождение зарядокompенсирующих ионов является необходимым условием для соблюдения электронейтральности. На примере комплекса ПЭДОТ-ПСС показано, что создание интерполиэлектролитного комплекса является способом улучшения ионной проводимости в полученной структуре [140]. ПСС в данном комплексе является пространственным темплатом для молекул ЭДОТ и позволяет получить устойчивую коллоидную дисперсию комплекса в воде. Гидратация ПЭДОТ-ПСС устанавливает пути транспорта ионов, что приводит к их высокой подвижности.

Известно, что противоположно заряженные линейные полиэлектролиты, взаимодействующие кооперативным образом в водной среде, могут образовывать стабильные интерполиэлектролитные комплексы [141-143]. Движущей силой комплексообразования является главным образом увеличение энтропии за счет высвобождения низкомолекулярных противоионов [143, 144]. Структура и свойства ИПЭК определяются несколькими факторами, такие как природа взаимодействующих полимерных компонентов, их осново-мольное соотношение и концентрации смеси, ионная сила и т.д. В зависимости от этих параметров получаются либо стабильная коллоидная смесь или происходит фазовое разделение, в результате чего образуются сложные коацерваты [145]. В идеальном случае нерастворимые в известных органических и неорганических растворителях ИПЭК образуются, если осново-мольное соотношение противоположно заряженных полиэлектролитов равно единице (стехиометрические ИПЭК) [146]. Нестехиометрические комплексы,

содержащие избыток одного компонента, имеют общий заряд того же знака, что и у избыточного компонента, и обычно являются водорастворимыми.

Возможность образования ИПЭК в органических средах была также описана [145, 147], например, для системы ПАНИ/ПСС в хлороформе [148]. В настоящей работе исследовано взаимодействие между поликатионом ПВ и полианионом ПСС.

### 5.1 Структура дисперсий ПВ/ПСС

Первоначальное осново-мольное соотношение поликатионов и полианионов влияет на состав ИПЭК. Как следствие, можно ожидать, что изменение исходного состава позволяет контролировать растворимость, проводимость или даже электрохромные характеристики конечных интерполимерных комплексов.

В настоящем исследовании использовали четыре исходных мольных соотношения ПВ/ПСС: 2/1, 1/1, 1/2, 1/3. Данные составы выбраны, исходя из следующих соображений:

А) большое количество непроводящего ПСС может разрушать электронную и ионную перколяционную сеть ПВ;

Б) малое количество ПСС может не повлиять на электрохромные свойства ПВ.

После смешивания растворов ПВ и ПСС в общем растворителе ДМФА/Вода 5/1 образуется стабильная дисперсия, причем независимо от способа смешивания: добавлением раствора ПВ в раствор ПСС или наоборот. При этом помутнение раствора происходило при любом из вышеуказанных соотношениях между компонентами. Помутнение раствора говорит об образовании нерастворимых интерполиэлектролитных комплексов, когда два противоположно заряженных полиэлектролита при взаимодействии образуют неполярную структуру в полярном растворителе (диэлектрическая

проницаемость ДМФА/Вода 5/1 равна 44). В зависимости от исходного мольного соотношения в составе дисперсии могут быть нерастворимые и растворимые комплексы ПВ/ПСС, молекулы ПВ и молекулы ПСС, не связанные в комплексе.

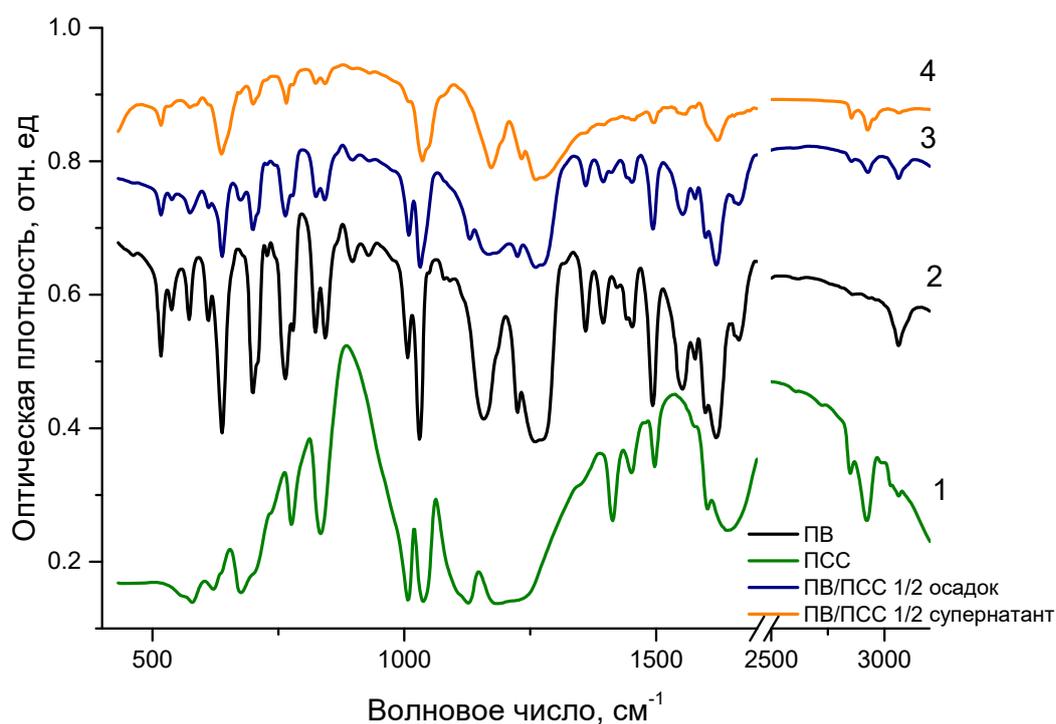
С целью определения состава смеси из образцов выделили нерастворимые продукты и провели гравиметрический, ИК-спектрометрический анализ фаз и спектрофотометрический анализ супернатанта ПВ/ПСС. Исходные массы ПВ, ПСС и смеси ПВ/ПСС известны. Массу ПВ в супернатанте рассчитывали из объема супернатанта и концентрации ПВ, измеренной спектрофотометрически. Массу отделенного и высушенного осадка определяли гравиметрически. Эти значения позволяют рассчитать массу ПВ в осадке, массу ПСС в осадке и массу ПВ или ПСС в супернатанте, соответственно. Из полученных данных рассчитаны мольные отношения ПВ/ПСС как в смеси, так и в супернатанте. В мономерном звене ПВ есть два положительных заряда, поэтому при мольном соотношении ПВ/ПСС 1/1 осново-мольное соотношение между ними будет составлять 2/1.

*Таблица 10 – Состав осадка и супернатанта ПВ/ПСС.  $m_{pvb}$  – масса ПВ в смеси,  $m_{pvs}$  – масса ПВ в супернатанте,  $m_{pr}$  – масса осадка,  $m_{bl}$  – полная масса полимерной смеси.*

Начальное мольное соотношение ПВ/ПСС	Супернатант		Осадок		
	Доля ПВ, $m_{pvs}/m_{pvb}$	ПВ/ПСС (мольное соотношение)	Доля, $m_{pr}/m_{bl}$	ПВ/ПСС (мольное соотношение)	ПВ/ПСС (осново-мольное соотношение)
2/1	0.74	НА (ПСС отсутствует)	0.28	2/5	4/5
1/1	0.66	НА (ПСС отсутствует)	0.45	2/5	4/5
1/2	0.41	4/3	0.62	2/5	4/5
1/3	0.02	0	0.89	2/5	4/5

С увеличением доли ПСС в дисперсиях растет доля осадка и уменьшается доля ПВ в оставшемся растворе (или в отделенном супернатанте) (см. табл. 10). Состав нерастворимого ИПЭК не зависит от начального мольного соотношения полимеров и соответствует осново-мольному соотношению 4/5. Аналогичные результаты получены из расчета концентрации ПВ в супернатанте по данным спектрофотометрического анализа. При начальном мольном соотношении полимеров 1/2 (или стехиометрическом осново-мольном соотношении) в супернатанте остается около 40 процентов ПВ. Отклонение от стехиометрии для нерастворимых комплексов предсказано для систем со значительно отличающейся длиной, зарядом и жесткостью полиэлектролитов [149, 150].

О формировании интерполимерного комплекса свидетельствуют данные ИК-спектроскопии. На ИК-спектре нерастворимого ИПЭК появляются характерные для ПСС пики при  $2923\text{ см}^{-1}$  и  $2852\text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям связи С-Н, при  $1130\text{ см}^{-1}$ ,  $675\text{ см}^{-1}$  и плечо при  $1182\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 56). Также можно отметить небольшое смещение пика ПВ с  $1157\text{ см}^{-1}$  на  $1167\text{ см}^{-1}$ . Таким образом, сравнительный анализ ИК-спектров ПВ, ПСС и дисперсий ПВ/ПСС доказывают формирование ПВ/ПСС ИПЭК.



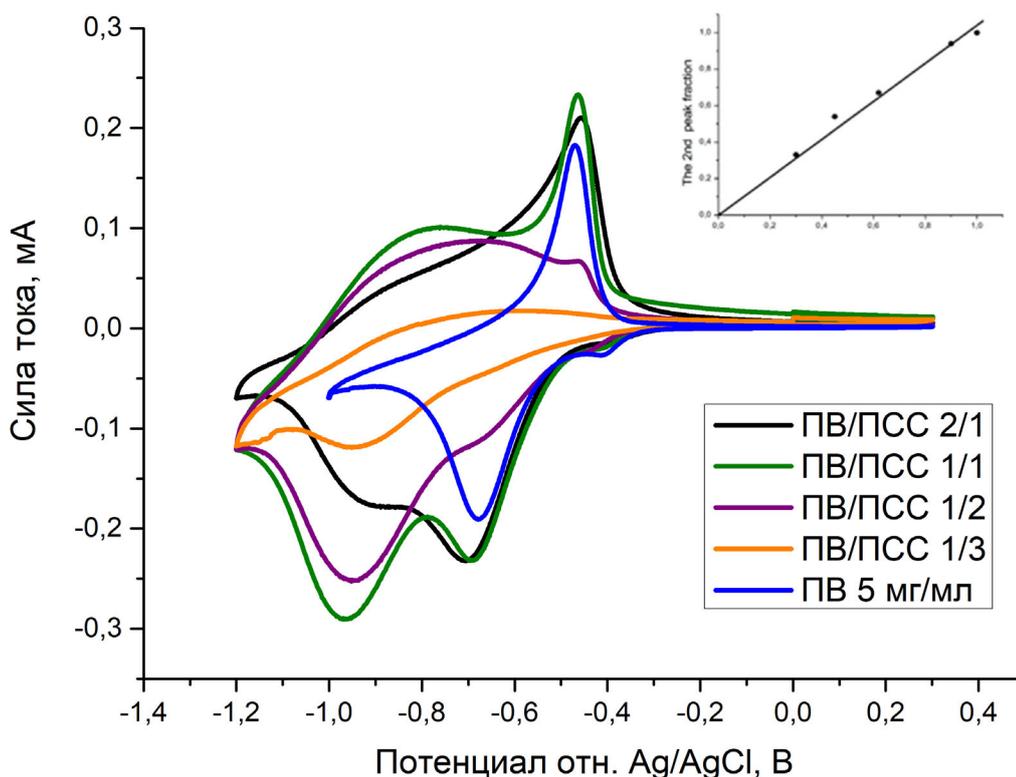
*Рис. 56 – ИК-спектры (1) ПСС, (2) ПВ, (3) осадка ПВ/ПСС 1/2 и (4) супернатанта ПВ/ПСС 1/2.*

Анализ ИК-спектров пленок, полученных из супернатанта, показывает, что растворимые ИПЭК образуются при исходном отношении ПВ/ПСС 1/2. В настоящей работе рассматриваются электрохимические и оптические свойства пленок ИПЭК, полученных из дисперсий, состав которых определяется концентрациями исходных компонентов.

## 5.2 Электрохимические свойства пленок дисперсий ПВ/ПСС

Электрохимические свойства пленок, полученных из дисперсий ПВ/ПСС, были охарактеризованы. С целью изучения влияния комплексообразования на электрохромные свойства ПВ провели сравнительный анализ пленок на основе ИПЭК и ПВ, приготовленных в одинаковых условиях из раствора ДМФА/вода 5/1.

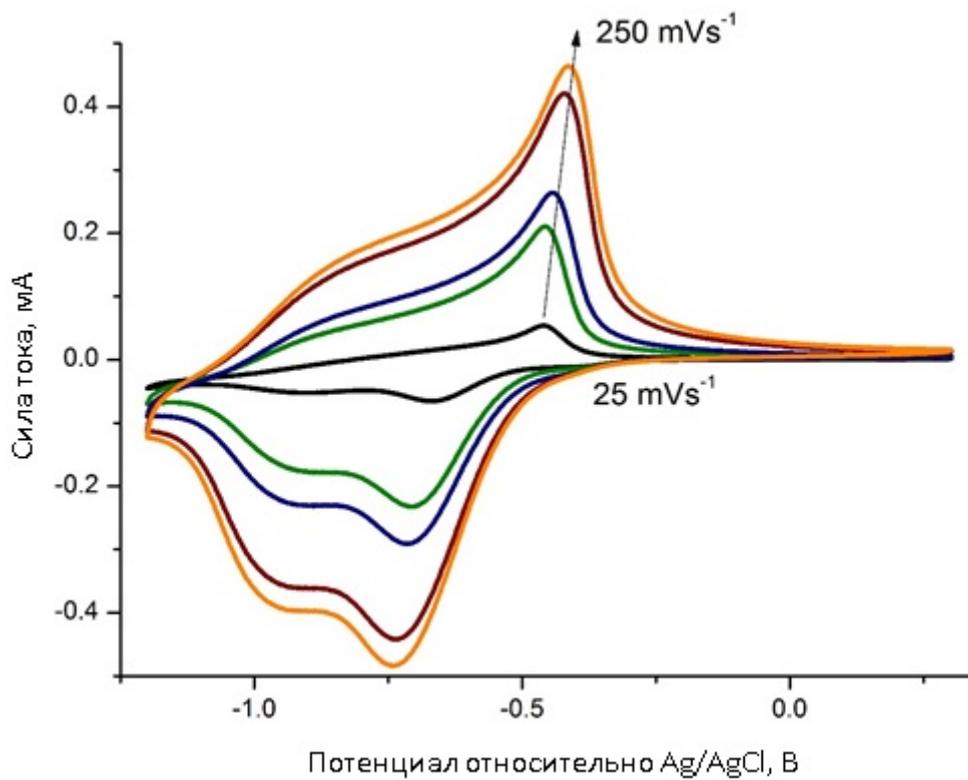
На рисунке 57 показаны ЦВА пленки ПВ5, полученной из раствора ДМФА/вода 5/1, и пленок дисперсий ПВ/ПСС (для фиксированной концентрации ПВ = 5 мг/мл) с различными мольными соотношениями компонентов. Сравнивая рисунок 57 и рисунок 31 в разделе 3.1, определено, что ЦВА пленок, полученных из растворов ПВ в ДМФА и ПВ в ДМФА/вода 5/1, идентичны: положения пиков и величины токов не изменяются. Пленки, полученные из дисперсии ПВ/ПСС, демонстрируют отличное от пленок ПВ поведение. Для пленок дисперсий ПВ/ПСС характерно появление второго пика восстановления в районе -950 мВ и обратного процесса окисления, выраженного широкой волной с центром при -800 мВ. Для полной разрешимости нового пика восстановления диапазон потенциалов для пленок дисперсий был расширен до -1.2 В. Вклад данного пика растет с увеличением исходной доли ПСС в дисперсиях (с увеличением доли полимера в осадке), при этом одновременно уменьшается характерный для пленки ПВ редокс-пик восстановления. В дисперсиях ПВ/ПСС с исходным мольным соотношением ПВ/ПСС 1/3 практически весь ПВ связан в комплексе с ПСС (см. табл. 10), характерные для пленки ПВ редокс-пики на ЦВА пропадают. Вставка на рисунке 57 демонстрирует линейную корреляцию доли пика восстановления при -950 мВ и процента нерастворимой фазы (см. табл. 10). Соответственно, новый пик восстановления в районе -950 мВ и широкая обратная волна окисления с центром в районе -800 мВ относится к редокс-поведению ПВ, связанного с ПСС в комплексе. Таким образом, при образовании нерастворимого ИПЭК ПВ/ПСС происходит смещение и значительное уширение характерных редокс-пигов ПВ, свидетельствуя о затруднении транспорта зарядов.



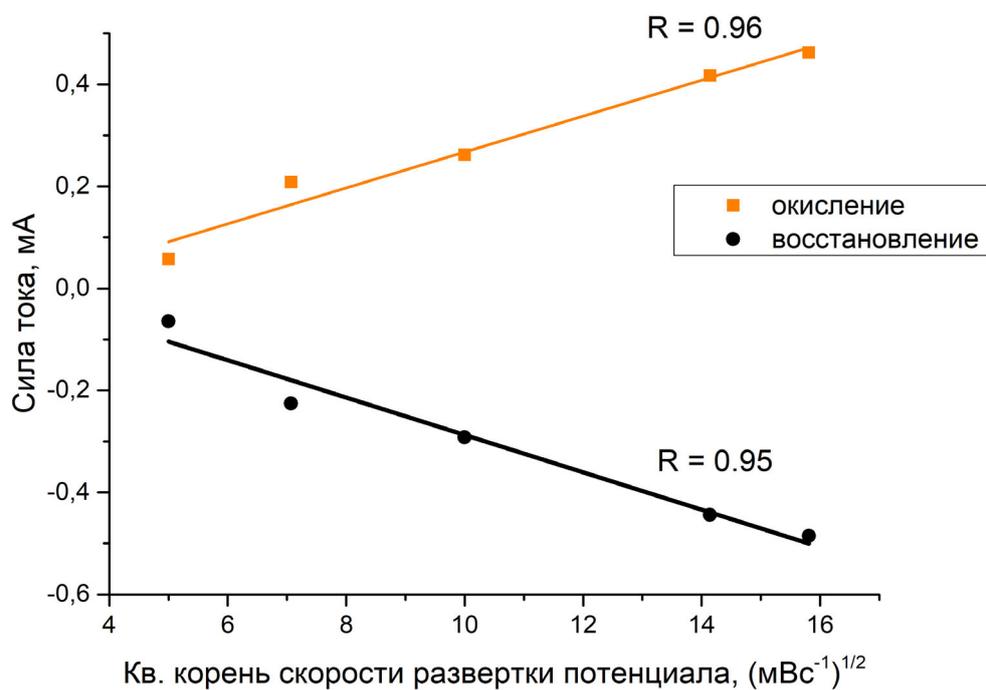
*Рис. 57 – ЦВА пленок дисперсий ПВ/ПСС при разных мольных соотношениях ПВ/ПСС. Скорость развертки 50 мВ с<sup>-1</sup>. Вставка на графике демонстрирует зависимость доли второго пика (по величине тока) от процента нерастворимой фазы в дисперсии.*

Форма ЦВА для дисперсий ПВ/ПСС указывает на частичную необратимость протекающих редокс-процессов. Анализ ЦВА при разных скоростях развертки дает оценку обратимости редокс-процессов. На рисунке 58 показаны ЦВА пленок дисперсий ПВ/ПСС в соотношении 2/1 (где характерные редокс-пики ПВ еще хорошо разрешимы) при разных скоростях развертки. Медленный транспорт зарядов приводит к тому, что ток в пиках окисления и восстановления при больших скоростях развертки практически не изменяется. Зависимость тока в характерных для ПВ редокс-пиках от скорости развертки не подчиняется уравнению Рэндлса-Шевчика (т.е. не зависит от квадратного корня

из скорости развертки потенциала). В данном случае электрохимические процессы не протекают в режиме диффузионного контроля [100].



*Рис. 58 – Циклические вольтамперограммы пленки дисперсии ПВ/ПСС 2/1. Скорости развертки потенциала равны 25, 50, 100, 200, 250 мВс<sup>-1</sup>; Стрелки показывают увеличение скорости развертки.*



*Рис. 59 – Зависимость токов в пиках от квадратного корня из скорости развертки потенциала для пленки дисперсии ПВ/ПСС 2/1.*

О том, что диффузия носителей заряда не является лимитирующей стадией электрохимической реакции свидетельствует также зависимость  $It^{1/2}$  ( $t^{1/2}$ ), полученная перестроением исходной зависимости  $I(t)$  хроноамперометрического эксперимента (см. рис. 60).

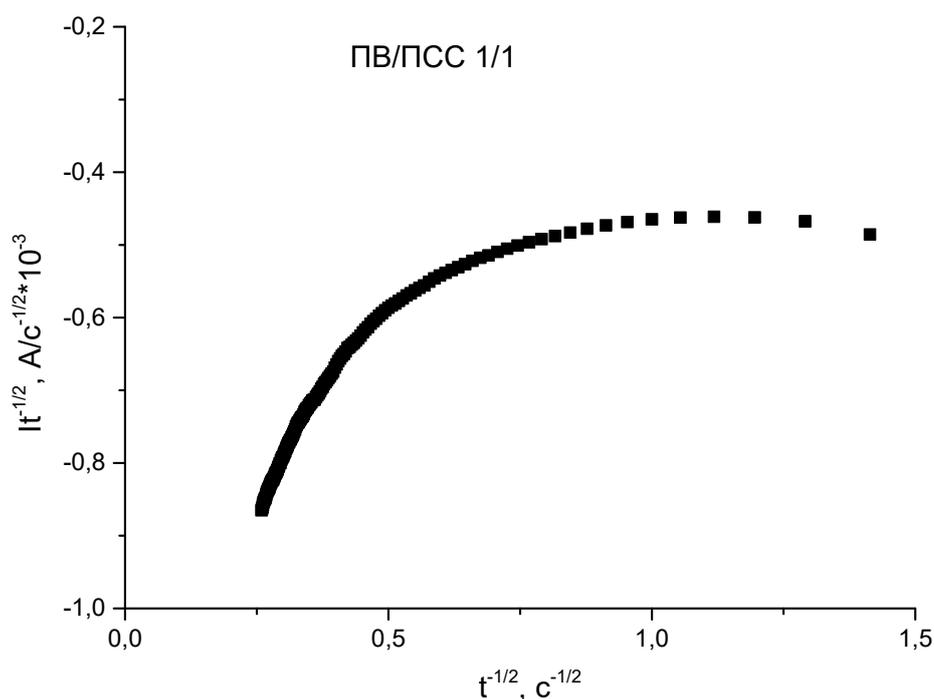


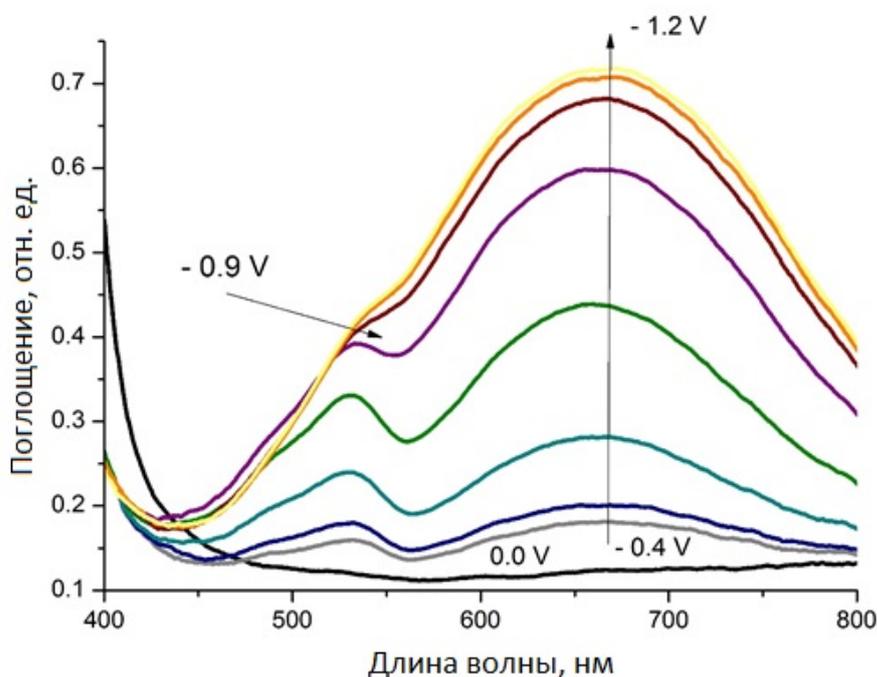
Рис. 60 – Зависимость  $It^{1/2}$  от  $t^{1/2}$  для электрохромной пленки дисперсии ПВ/ПСС 1/1 при наложении потенциала  $-1.0$  В (электровосстановление).

На данных зависимостях видно, что ток не является постоянной величиной, то есть зависимость не подчиняется уравнению Коттрелла. Это значит, что редокс-процесс не определяется диффузией. Только в определенной части зависимости есть область, которая подчиняется диффузионному контролю (на рис. 60 выглядит как плато). Используя данный участок зависимости можно оценить величину коэффициента диффузии носителей заряда. В результате, коэффициент диффузии для пленок ИПЭК ПВ/ПСС  $\sim 7 \times 10^{-14}$  см  $c^{-1}$ , что на три порядка меньше по сравнению с пленками ПВ.

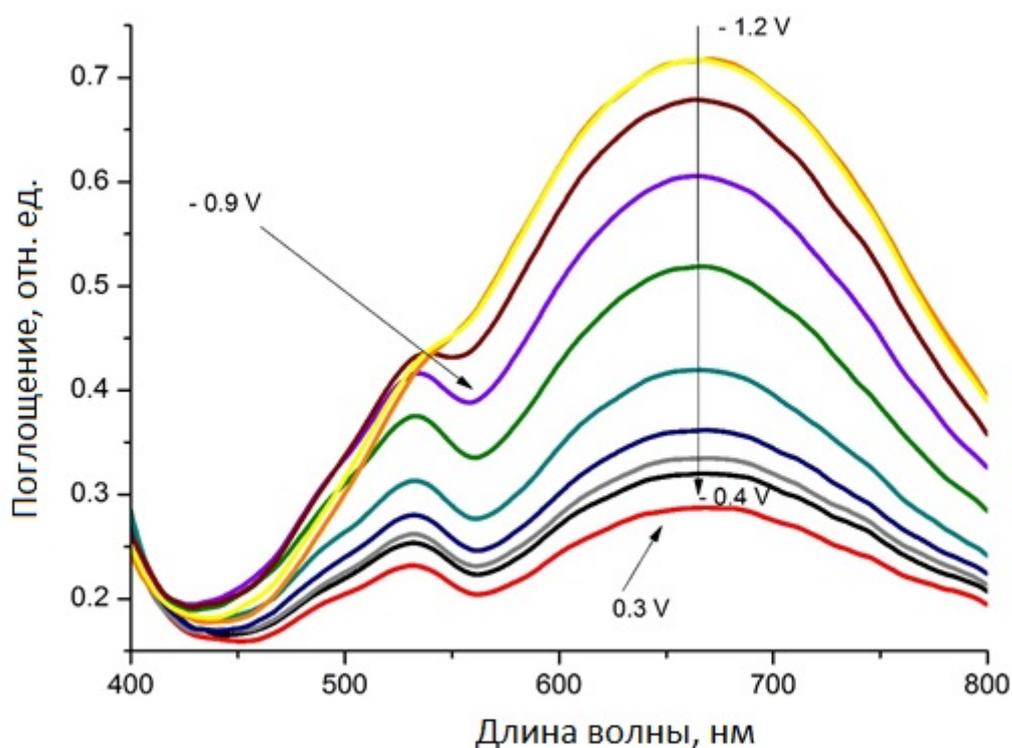
### 5.3 Электрохромные свойства дисперсий ПВ/ПСС

Частичная необратимость редокс-процессов подтверждается данными спектроэлектрохимии. На рисунках 61 и 62 представлены спектры поглощения пленок при процессе электровосстановления и электроокисления,

соответственно. Пленки дисперсий ПВ/ПСС перестают быть прозрачными при потенциале  $-0.4$  В аналогично пленке ПВ (см. рис. 61). Однако, из-за возникающих затруднений для транспорта зарядов, электровосстановление ПВ в комплексе происходит при более отрицательном потенциале. Как видно из ЦВА для пленок дисперсий ПВ/ПСС (см. рис. 62), процесс электровосстановления завершается при потенциале  $-1.2$  В. Соответственно, оптическое поглощение катион-радикала  $\text{ПВ}^{\bullet+}$  будет увеличиваться вплоть до потенциала  $-1.2$  В.



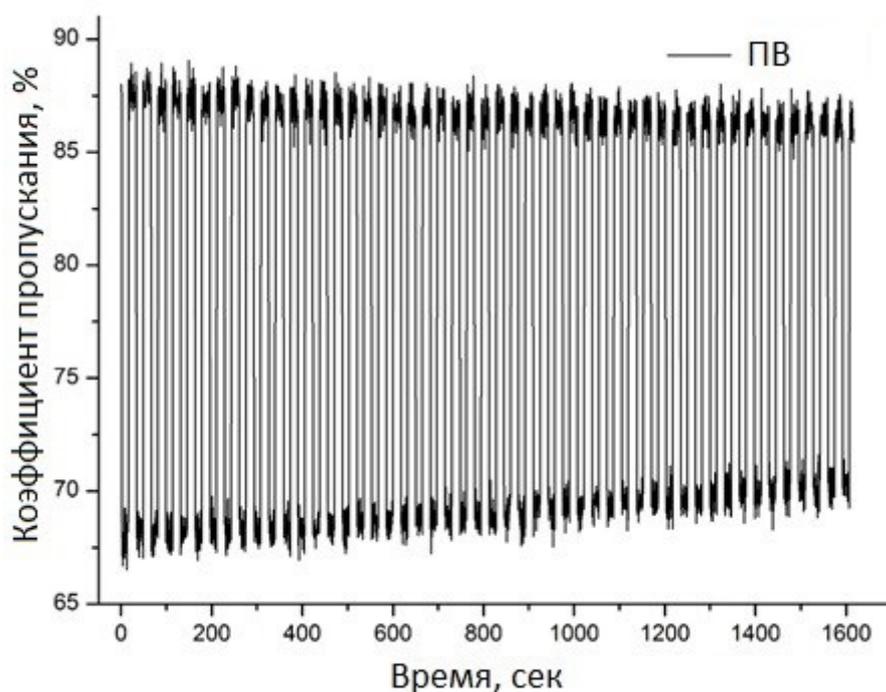
*Рис. 61 – Спектры поглощения пленки дисперсии ПВ/ПСС 1/3 при спектроэлектрохимических измерениях в 0.1 М водном КСl. Процесс электровосстановления (окрашивание материала). Спектры регистрируются при различных окислительно-восстановительных потенциалах от  $-0.4$  В до  $-1.2$  В с шагом 0.1 В и при потенциале 0 В. Вертикальная стрелка указывает на развитие реакции электровосстановления.*



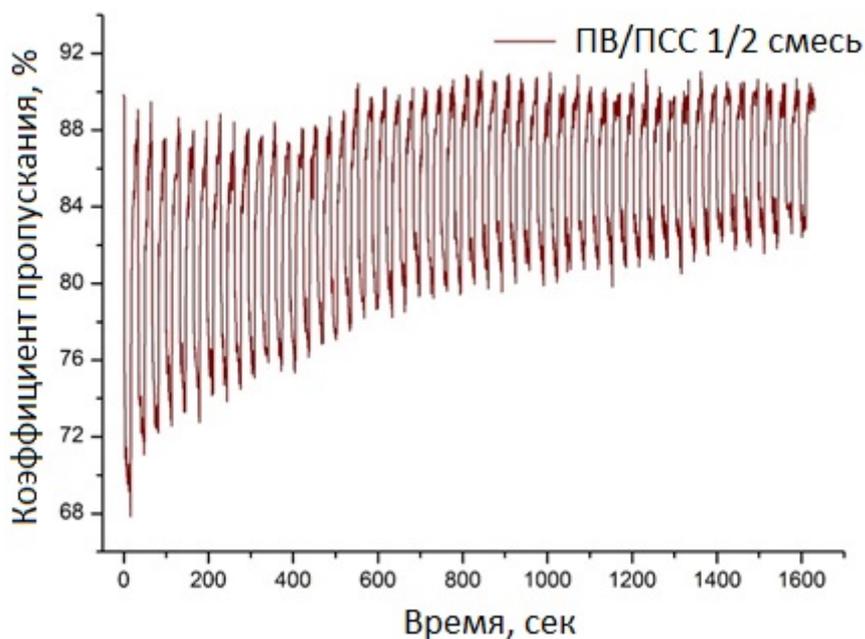
*Рис. 62 – Спектры поглощения пленки дисперсии ПВ/ПСС 1/3 при спектроэлектрохимических измерениях в 0.1 М водном КСl. Процесс обесцвечивания. Спектры регистрируются при различных окислительно-восстановительных потенциалах от -1.2 В до -0.4 В с шагом 0.1 В и при потенциале 0.3 В. Вертикальная стрелка указывает на развитие реакции электроокисления.*

Обратный процесс электроокисления происходит частично необратимо. Даже при наложении положительного потенциала 0.3 В пленка ИПЭК ПВ/ПСС не возвращается в исходное неокрашенное состояние (см. рис. 62). Уровень остаточного поглощения пленки дисперсии ПВ/ПСС соответствует приложенному потенциалу окрашивания 500 мВ, т.е. пленка дисперсии ПВ/ПСС остается частично окрашенной. Следующий цикл переключения между редокс-состояниями происходит между сформированным частично окрашенным состоянием и полностью окрашенным состоянием. На рисунках 63 и 64

представлены зависимости коэффициента пропускания на длине волны 700 нм в течение 45 циклов переключения потенциала для пленки ПВ и пленки дисперсии ПВ/ПСС. Пленка ПВ возвращается в исходное состояние и в течение всего времени испытания, сохраняет величину коэффициента пропускания в неокрашенном состоянии на том же уровне (см. рис. 63) и сохраняет более 90 % начального контраста после 45 циклических переключений между окрашивающим (-1.0 В) и обесцвечивающим потенциалом (+0.3 В). Пленка ИПЭК ПВ/ПСС (см. рис. 64) помимо того, что не полностью возвращается в прозрачное состояние, быстро теряет электрохромный контраст, воспроизводя лишь около 30 % начального контраста после 45 циклических переключений.



*Рис. 63 – Изменение коэффициента пропускания на длине волны 700 нм в зависимости от времени для пленки ПВ в течение 45 циклических переключений потенциала. Длительность каждого цикла составляла 35 секунд.*



*Рис. 64 – Изменение коэффициента пропускания на длине волны 700 нм зависимости от времени для пленки дисперсии ПВ/ПСС 1/2 в течение 45 циклов циклических переключений. Длительность каждого цикла составляла 35 секунд.*

В таблице 11 представлены электрохромные свойства пленок дисперсий ПВ/ПСС в сравнении с пленками ПВ при соответствующих концентрациях. Стабильность ( $S_{45}$ ) в данной таблице означает процентное уменьшение оптического контраста после 45 циклов переключений между редокс-состояниями. Из таблицы видно, что, во-первых, электрохромный контраст у пленок дисперсий ПВ/ПСС меньше по сравнению с пленками ПВ. Во-вторых, времена переключения для пленок дисперсий ПВ/ПСС существенно увеличиваются по сравнению с пленками ПВ. Время окрашивания возрастает в несколько раз по сравнению с пленками ПВ и увеличивается с ростом доли ПСС в составе дисперсии. Аналогично происходит и с временами обесцвечивания, при этом по сравнению с пленками ПВ они ухудшаются на порядок.

Таблица 11 – Электрохромные свойства пленок дисперсий ПВ/ПСС и ПВ.

Состав	$C_{пл}$ , мг/мл	$dT$ , %	$t_{окр}$ , с	$t_{обесцв}$ , с	$S_{45}$ , %
ПВ/ПСС 1/1	5	$18.3 \pm 0.8$	$2.3 \pm 0.9$	>15	$85 \pm 10$
ПВ	5	$38.0 \pm 3.9$	$0.40 \pm 0.06$	$0.54 \pm 0.12$	$88 \pm 5$
ПВ/ПСС 1/2	3.5	$21.3 \pm 4.8$	$2.93 \pm 1.3$	>15	$31 \pm 12$
ПВ	4	$26.7 \pm 4.6$	$0.39 \pm 0.04$	$0.34 \pm 0.03$	$82 \pm 5$
ПВ/ПСС 1/3	2.5	$21.9 \pm 5.9$	$4.5 \pm 1.7$	>15	0
ПВ	3	$18.3 \pm 5.1$	$0.42 \pm 0.11$	$0.20 \pm 0.04$	$77 \pm 7$

На ЦВА пленок ПВ/ПСС видно, что характерные редокс-пики электровосстановления ПВ смещаются в более отрицательную область, свидетельствуя об увеличении сопротивления к переносу зарядов. Это приводит к тому, что электрохимическая реакция перестает определяться диффузией носителей заряда, и по данным хроноамперометрии наблюдаются области смешанной кинетики, свидетельствуя о появлении массопереноса в системе. По всей видимости, сформированная при комплексообразовании морфология, где редокс-активный центра связывается с противоположно заряженной молекулой ПСС, не способствует развитию транспорта носителей заряда: диффузия носителей заряда в ИПЭК на три порядка меньше по сравнению с пленками ПВ.

Меньший контраст также свидетельствует о затруднении транспорта носителей зарядов, т.е. часть редокс-активных групп становится недоступной для электрохимической реакции. При этом после однократного окрашивания пленки дисперсий не полностью возвращаются в прозрачное состояние, т.е. пленка обладает замкнутой морфологией, в которой образуются зарядовые ловушки [80, 151]. Закрытая для электронного и ионного транспорта структура

выражается существенным увеличением времен переключения и приводит к резкой деградации электрохромных свойств. Пленки дисперсий ПВ/ПСС теряют 70 % электрохромного контраста уже после 45 циклов переключений.

Как показано на примере ПЭДОТ/ПСС [152] интерполимерные комплексы могут формировать на поверхности плёнки структуры подобные «лазанье». Слои, составленные из «ядер» (core) комплексов (переплетённые молекулы ПВ и ПСС) чередуются со слоями, составленными из оболочек (shell) (заряженные хвосты молекул ПСС с нескомпенсированными избыточными зарядами). При этом если ядра комплексов характеризуются как хорошей ионной, так и хорошей электронной проводимостью, то оболочки обладают только ионной проводимостью (молекулы ПСС не являются электропроводящими). Возможно, нерастворимые ИПЭК ПВ/ПСС комплексы с избытком ПСС (по таблице 10 осново-мольное соотношение в осадке составляет 4/5) обладают схожей структурой, что и приводит к увеличению сопротивления к переносу зарядов и как, следствие, ухудшению времён переключения и электрохромного контраста.

Таким образом, взаимодействие между противоположно заряженными трифлат поли[(1,4-фенилен)-4,4'-бис-(2,6-дифенилпиридинием)] и поли(стиролсульфонатом) натрия в ДМФА/Н<sub>2</sub>О 5/1 привело к формированию ИПЭК. Обнаружено, что независимо от первоначального мольного соотношения компонентов состав осадка был постоянным. Осново-мольное соотношение между компонентами составляло 4/5.

Образование нерастворимого ИПЭК ПВ/ПСС приводит к значительному затруднению транспорта носителей заряда. Характерные окислительно-восстановительные пики смещаются в отрицательную область на ~0.25 В. Сформированная при комплексообразовании структура, где редокс-активный центра связывается с противоположно заряженной молекулой ПСС, затрудняет транспорт носителей заряда: коэффициент диффузии носителей заряда в ИПЭК на три порядка меньше по сравнению с пленками ПВ. Это отрицательно сказывается на электрохромных свойствах и их стабильности. Пленки дисперсий

ПВ/ПСС демонстрируют уменьшение электрохромного контраста, при этом времена переключения многократно увеличиваются по сравнению с пленками ПВ. Происходит быстрая деградация электрохромной стабильности и времени отклика. Образцы ПВ теряют около 10-15% контраста после 45 циклов переключения в то время, как пленки дисперсий ПВ/ПСС теряют до 70%. Уменьшение электрохромного контраста пленок ПВ/ПСС можно связать с уменьшением доступных редокс-активных групп.

## Заключение

1. Разработана методика получения стабильных дисперсий МУНТ. Показано, что ПВ является стабилизирующим агентом для МУНТ в полярном растворителе.
2. Установлено, что введение МУНТ способствует улучшению транспорта носителей зарядов в пленках ПВ/МУНТ по сравнению с пленками ПВ, что выражается уменьшением гистерезиса между редокс-пиками и ростом коэффициента диффузии носителей заряда. Это приводит к сокращению времен переключения при сохранении других электрохромных характеристик.
3. Установлено, что условием улучшения электрохромных свойств композитов ПВ/МУНТ является образование перколяционной сетки МУНТ. При образовании перколяционной сетки МУНТ электропроводность пленок композитов ПВ/МУНТ увеличивается на 5 порядков по сравнению с пленками ПВ.
4. Разработана методика получения интерполиэлектролитных комплексов на основе ПВ/ПСС. Установлено, что независимо от первоначального мольного соотношения компонентов состав нерастворимого ИПЭК постоянный, осново-мольное соотношение между компонентами 4/5.
5. Показано, что образование нерастворимых ИПЭК ПВ/ПСС приводит к значительному затруднению транспорта носителей заряда: коэффициент диффузии носителей заряда в ИПЭК на три порядка меньше по сравнению с пленками ПВ. Электрохромные пленки дисперсий ПВ/ПСС демонстрируют уменьшение электрохромного контраста, многократное увеличение времен переключения и быструю деградацию электрохромных свойств по сравнению с пленками ПВ. Уменьшение электрохромного контраста пленок дисперсий ПВ/ПСС можно связать с уменьшением доступных редокс-активных групп.

## Список литературы

- [1] Mortimer, R. J. (2011). Electrochromic materials. *Annual Review of Materials Research*, 41(1), 241–268.
- [2] Mortimer, R. J., Dyer, A. L., Reynolds, J. R. (2006). Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. *Displays*, 27(1), 2–18.
- [3] Petrov, M. M., Pichugov, R. D., Keshtov, M. L., Makhaeva, E. E. (2016). Electrochromism of interpolyelectrolyte poly(pyridinium) - Poly(styrene sulfonate) complexes. *Organic Electronics: Physics, Materials, Applications*, 34, 1-11.
- [4] Pichugov, R. D., Makhaeva, E. E., Keshtov, M. L. (2018). Fast switching electrochromic nanocomposite based on Poly(pyridinium salt) and multiwalled carbon nanotubes. *Electrochimica Acta*, 260, 139-149.
- [5] Pichugov, R. D., Malyshkina, I. A., Makhaeva, E. E. (2018). Electrochromic behavior and electrical percolation threshold of carbon nanotube/poly(pyridinium triflate) composites. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 823, 601–609.
- [6] Monk P. M. S., Mortimer R. J., Rosseinsky D. R. (2007). Electrochromism and electrochromic devices. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- [7] Welsh D.M., Kumar A., Meijer E.W., Reynolds E.R. (1999). Enhanced contrast ratios and rapid switching in electrochromics based on poly(3,4-propylenedioxythiophene) derivatives. *Advanced Materials*, 11, 1379-1382.
- [8] Fei, J., Lim, K.G., Palmore, G.T.R. (2008). Polymer composite with three electrochromic states, *Chemistry of Materials*, 20(12), 3832-3839.
- [9] Bird, C.L., Kunh, A.T., Electrochemistry of the viologens. (1981). *Chemical Society Reviews*, 10, 49-82.
- [10] Akanoshi, H., Toshima, S., Itaya, K. (1981). Electrochemical and spectroelectrochemical properties of polyviologen complex modified electrodes. *Journal of Physical Chemistry*, 85, 818-822.

- [11] Deb S.K., Chopoorian J.A. (1966). Optical properties and color-center formation in thin films of molybdenum trioxide. *Journal of Applied Physics*, 37, 4818-4825.
- [12] Argun, A. A., Aubert, P.-H., Thompson, B. C. (2004). Multicolored electrochromism in polymers: Structures and Devices, *Chemistry of Materials*, 16, 4401-4412.
- [13] Roncali, J. (1992). Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications, *Chemical Reviews* 92(4), 711–738.
- [14] Groenendaal, L., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H., Reynolds, JR. (2000). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future. *Advanced Materials*, 12(7), 481–494.
- [15] Ding, Y., Invernale, M.A., Mamangun, D.M.D., Kumar, A., Sotzing, G.A. (2011). A simple, low waste and versatile procedure to make polymer electrochromic devices. *Journal of Materials Chemistry*, 21(32), 11873-11878.
- [16] Mecerreyes, D., Marcilla, R., Ochoteco, E., Grane, H., Pomposo, J.A., Vergaz, R., Pena, J.M. S. (2004). Simplified all-polymer flexible electrochromic device, *Electrochimica Acta*, 49(21), 3555–3559.
- [17] Watanabe, A., Mori, K., Iwasaki, Y., Nakamura, Y., Niizuma, S. (1987). Electrochromism of polyaniline film prepared by electrochemical polymerization. *Macromolecules*, 20(8), 1793–1796.
- [18] Genies, E.M., Bidan, G., Diaz, A.F. (1983). Spectroelectrochemical study of polypyrrole films, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 149(1-2), 101–113.
- [19] Diaz, A.F., Castillo, J.I., Logan, J.A., Lee, W-Y. (1981). Electrochemistry of conducting polypyrrole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 129(1-2) 115–132.
- [20] Monk, P. M. S. (1998). The Viologens: physicochemical properties, synthesis, and applications of the salts of 4,4'-bipyridine; John Wiley & Sons Ltd.: West Sussex, U.K.

- [21] Van Dam, H. T., Ponjeé, J. J. (1974). Electrochemically Generated Colored Films of Insoluble Viologen Radical Compounds. *Journal of the Electrochemical Society*, 121(12), 1555–1558.
- [22] Bruinink, J., Kregting, C. G. A., Ponjeé, J. J. (1977). Modified Viologens with Improved Electrochemical Properties for Display Applications. *Journal of the Electrochemical Society*, 124(12), 1854–1858.
- [23] Kato, M., Oki, N., Ohno, H., Tsuchida, E., Oyama, N. (1983). Adsorption and desorption of complex metal ions in polyviologen or its polyion complexes with poly (sulphonate) s by the control of a given potential. *Polymer* 24(7), 846–850.
- [24] Bar, G., Strum, G., Gvishi, R., Larina, N., Lokshin, V., Khodorkovsky, V., Grinis, L., Zaban, A., Kiryushev, I. (2009). A new approach for design of organic electrochromic devices with inter-digitated electrode structure. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93(12), 2118–2124.
- [25] Malti, A., Edberg, J., Granberg, H., Khan, Z.U., Andreasen, J.W., Liu, X., Zhao, D., Zhang, H., Yao, Y., Brill, J.W., Engquist, I., Fahlman, M., Wagberg, L., Crispin, X., Berggren, M. (2016). An organic mixed ion-electron conductor for power electronics. *Advanced Science*, 3(2), 150035 (1-9).
- [26] Gea, D., Yangb, L., Tonga, Z., Dingc, Y., Xina, W., Zhaoc, J., Lia, Y. (2013). Ion diffusion and optical switching performance of 3D ordered nanostructured polyaniline films for advanced electrochemical/electrochromic devices. *Electrochimica Acta*, 104, 191–197.
- [27] Nossol, E., Zarbin, A. (2013). Electrochromic properties of carbon nanotubes/Prussian blue nanocomposite films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 109, 40-46.
- [28] Granqvist, C. G. (2014). Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices. *Thin Solid Films*, 564, 1–38.
- [29] Ma, D., Shi, G., Wang, H., Zhang, Q., Li, Y. (2014). Controllable growth of high-quality metal oxide/conducting polymer hierarchical nanoarrays with outstanding electrochromic properties and solar-heat shielding ability. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(33), 13541-13549.

- [30] Shen, P. K., Huang, H. T., Tseung, A.C.C. (1992). A Study of tungsten trioxide and polyaniline composite films I. Electrochemical and electrochromic behavior. *Journal of Electrochemical Society*, 139(7), 1840–1845.
- [31] Zhu, J. H., Wei, S. Y., Zhang, L., Mao, Y.B., Ryu, J., Karki, A.B., Younge, D.P., Guo, Z.H. (2011). Polyaniline-tungsten oxide metacomposites with tunable electronic properties, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 342–348.
- [32] Wei, H. G., Yan, X. R., Wu, S.J., Luo, Z.P., Wei, S.Y., Guo, Z. H. (2012). Electropolymerized polyaniline stabilized tungsten oxide nanocomposite films: electrochromic behavior and electrochemical energy storage. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(47), 25052-25064.
- [33] Ma, L.J., Li, Y.X., Yu, X.F., Yang, Q.B., Noh, C.H. (2008). Using room temperature ionic liquid to fabricate PEDOT/TiO<sub>2</sub> nanocomposite electrode-based electrochromic devices with enhanced long-term stability. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(10), 1253–1259.
- [34] Zhu, J. H., Wei, S.Y., Zhang, L., Mao, Y.B., Ryu, J., Mavinakuli, P., Karki, A.B., Young, D.P., Guo, Z.H. (2010). Conductive polypyrrole/tungsten oxide metacomposites with negative permittivity, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(39), 16335-16342.
- [35] Lee, D.S., Lee, D.D., Hwang, H.R., Paik, J.H., Huh, J. S. (2001). Characteristics of electrochromic device with polypyrrole and WO<sub>3</sub>. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 12(1), 41–44.
- [36] Svegl, F., Vuk, A.S., Hajzeri, M., Perse L. S., Orel, B. (2012). Electrochromic properties of Ni(1-x)O and composite Ni(1-x)O-polyaniline thin films prepared by the peroxo soft chemistry route. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 99, 14–25.
- [37] Xia, X.H., Tu, J.P., Zhang, J., Wang, X.L., Zhang, W.K., Huang, H. (2008). A highly porous NiO/polyaniline composite film prepared by combining chemical bath deposition and electro-polymerization and its electrochromic performance. *Nanotechnology*, 19(46), 465701.

- [38] Aleahmad, M., Taleghani, H.G., Eisazadeh, H. (2011). Preparation and characterization of PAn/NiO nanocomposite using various surfactants. *Synthetic Metals*, 161 (11-12), 990–995.
- [39] Baughman, R., Zakhidov, A., Heer, W.D., (2002). Carbon nanotubes - The route toward applications. *Science*, 297(5582), 787–792.
- [40] Baibarac, M., Baltog, I., Lefrant, S. (2010). Composites based on conducting polymers and carbon nanotubes, Nanostructured conductive polymers, Ch.5, John Wiley & Sons.
- [41] Volder, M. D., Tawfick, S., Baughman, R., Hart, A. (2013). Carbon nanotubes: Present and future commercial applications. *Science*, 339 (6119), 535–539.
- [42] Szleifer, I., Yerushalmi-Rozen, R. (2005). Polymers and carbon nanotubes—dimensionality, interactions and nanotechnology. *Polymer*, 46(19), 7803-7818.
- [43] Tasis, D., Tagmatarchis, N., Bianco, A., Prato, M. (2006). Chemistry of carbon nanotubes. *Chemical Reviews*, 106 (3), 1105–1136.
- [44] Baibarac, M., Gómez-Romero, P. (2006). Nanocomposites based on conducting polymers and carbon nanotubes: From fancy materials to functional applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6(2), 289–302.
- [45] Tuncel, D. (2011). Non-covalent interactions between carbon nanotubes and conjugated polymers. *Nanoscale* 3(9), 3545–3554.
- [46] Gopal, N., Rana, S., Whan, J., Li, L., Hwa, S. (2010). Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in Polymer Science*, 35(7), 837–867.
- [47] Bhandari, S., Deepa, M., Kumar, A., Joshi, A., Kant, R. (2009). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-multiwalled carbon nanotube composite films: structure-directed amplified electrochromic response and improved redox activity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(28), 9416–9428.
- [48] Bhandari, S., Deepa, M., Srivastava, A. K., Lal, C., Kant, R. (2008). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)-coated MWCNTs tethered to conducting substrates: Facile electrochemistry and enhanced coloring efficiency. *Macromolecular Rapid Communications*, 29(24), 1959–1964.

- [49] Wang, Q., Qian, X., Wang, S., Zhou, W., Guo, H., Wu, X., Li, J., Wang, X. (2015). Conductive polyaniline composite films from aqueous dispersion: Performance enhancement by multi-walled carbon nanotube. *Synthetic Metals*, 199, 1-7.
- [50] Zhang, D., Ryu, K., Liu, L., Polikarpov, E., Tompson, M., Zhou, C. (2006). Transparent, Conductive, and Flexible Carbon Nanotube Films and Their Application in Organic Light-Emitting Diodes, *Nano Letters*, 6(9), 1880-1886.
- [51] Deng, J., Ding, X., Zhang, W., Peng, Y., Wang, J., Long, X., Chan, P., Li, A. S.C. (2002). Carbon nanotube–polyaniline hybrid materials. *European Polymer Journal*, 38(12), 2497–2501.
- [52] Xiong, S., Wei, J., Jia, P., Yang, L., Ma, J., Lu, X. (2011). Water-Processable Polyaniline with Covalently Bonded Single-Walled Carbon Nanotubes: Enhanced Electrochromic Properties and Impedance Analysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(3), 782–788.
- [53] Dhand, C., Solanki, P., Datta, M., Malhotra, B. (2010). Polyaniline/Single-Walled Carbon Nanotubes Composite Based Triglyceride Biosensor. *Electroanalysis*, 22(22), 2683–2693.
- [54] Wu, T., Lin, Y. (2006). Doped polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites: Preparation, characterization and properties, *Polymer*, 47(10), 3576–3582.
- [55] Imin, P., Cheng, F., Adronov, A. (2011). Supramolecular complexes of single walled carbon nanotubes with conjugated polymers. *Polymer Chemistry*, 2, 411–416.
- [56] Star, A., Stoddart, J. F., Steuerman, D., Diehl, M., Boukai, A., Wong, E.W., Yang, X., Chung, S.-W., Choi, H., Heath, J. R. (2001). Preparation and properties of polymer-wrapped single-walled carbon nanotubes. *Angewandte Chemie-International Edition*, 40(9), 1721–1725.
- [57] Ezzeddine, A., Chen, Z., Schanze, K., Khashab, N. (2015). Surface modification of multiwalled carbon nanotubes with cationic conjugated polyelectrolytes: fundamental interactions and intercalation into conductive poly(methyl

- methacrylate) composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(23), 12903–12913.
- [58] Byrne, M.T, Gunko, Y.K. (2010). Recent advances in research on carbon nanotube-polymer composites. *Advanced Materials*, 22(15), 1672–1688.
- [59] Kang, Y., Lee, O., Deria, P., Kim, S., Park, T., Bonnell, D., Saven, J., Therien, M. (2009). Helical wrapping of single-walled carbon nanotubes by water soluble poly(p-phenyleneethynylene). *Nano Letters*, 9(4), 1414-1418.
- [60] Goh, R., Bell, J., Motta, N., Waclawik, E. (2006). Microscopic and spectroscopic study of self-ordering in poly(3-hexylthiophene)/carbon nanotubes nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6(12), 3929–3933.
- [61] Geng, J., Kong, B., Yang, S., Youn, S., Park, S., Joo, T., Jung, H. (2008). Effect of SWNT defects on the electron transfer properties in P3HT/SWNT hybrid materials. *Advanced Functional Materials*, 18(18), 2659–2665.
- [62] Coleman, J., Curran, S., Dalton, A., Davey, A., McCarthy, B., Blau, W., Barklie, R. (1998). Percolation-dominated conductivity in a conjugated polymer carbon nanotube composite. *Physical Review*, 58(12), 7492–7495.
- [63] Ramamurthy, P. C., Harrell, W. R., Gregory, R. V., Sadanadan, B., & Rao, A. M. (2004). Mechanical and electrical properties of solution-processed polyaniline/multiwalled carbon nanotube composite films. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(8), G502-G506.
- [64] Zhou, J., Lubineau, G. (2013). Improving electrical conductivity in polycarbonate nanocomposites using highly conductive PEDOT/ PSS coated MWCNTs. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(13), 6189–6200.
- [65] Giulianini, M., Waclawik, E.R., Bell, J.M., Scarselli, M., Castrucci, P., Crescenzi, M.D., Motta, M. (2011). Microscopic and spectroscopic investigation of poly(3-hexylthiophene) interaction with carbon nanotubes. *Polymer*, 52(3), 1433–1446.
- [66] Choi, W., Ohtani, S., Oyaizu, K., Nishide, H., Geckeler, K.E. (2011). Radical polymer wrapped SWNTs at a molecular level: high-rate redox mediation through

- a percolation network for a transparent charge-storage material. *Advanced Materials*, 23(38), 4440–4443.
- [67] Huang, L., Sadaf, S., Beladi-Mousavi, S. M., & Walder, L. (2013). PolyTEMPO and polyviologen on carbon nanotubes: Syntheses, structures and organic battery applications. *European Polymer Journal*, 49(8), 1923–1934.
- [68] Burgess, M., Hernández-Burgos, K., Schuh, J. K., Davila, J., Montoto, E. C., Ewoldt, R. H., & Rodríguez-López, J. (2018). Modulation of the Electrochemical Reactivity of Solubilized Redox Active Polymers via Polyelectrolyte Dynamics. *Journal of the American Chemical Society*, 140(6), 2093–2104.
- [69] Ohno, H., Hosoda, N., Tsuchida, E. (1983). Electron transfer process in the microdomains of poly(sodium styrenesulfonate)-poly(alkylene viologen) complexes. *Die Makromolekulare Chemie*, 184(5), 1061–1070.
- [70] Huang, L.-M., Chen, C.-H., Wen, T.-C., Gopalan, A. (2006). Effect of secondary dopants on electrochemical and spectroelectrochemical properties of polyaniline. *Electrochimica Acta*, 51(13), 2756–2764.
- [71] Kang, Y., Lee, M. H., & Rhee, S. B. (1992). Electrochemical properties of polyaniline doped with poly(styrenesulfonic acid). *Synthetic Metals*, 52(3), 319–328.
- [72] Huang, L. M., Chen, C. H., & Wen, T. C. (2006). Development and characterization of flexible electrochromic devices based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonic acid). *Electrochimica Acta*, 51(26), 5858–5863.
- [73] Iler, R. K. (1966). Multilayers of Colloidal Particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 59(4), 569–594.
- [74] Decher, G., Hong, J.-D. (1991). Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: II. Consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles and polyelectrolytes on charged surfaces. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 95(11), 1430–1434.

- [75] Schmitt, J., Decher, G., Hong, G. (1992). Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. *Thin Solid Films*, 210/211(I), 831–835.
- [76] Laurent, D., Schlenoff, J.B. (1997). Multilayer Assemblies of Redox Polyelectrolytes. *Langmuir*, 13(6), 1552-1557.
- [77] Kim, H., Pyo, M. (2000). Electrochemical preparation and properties of composite films with polypyrrole/poly(styrene sulfonate): polyviologen multilayers. *Journal of Applied Electrochemistry*, 30, 49-53.
- [78] John, R., Wallace, G.G. (1993). Doping-dedoping of polypyrrole: a study using current-measuring and resistance-measuring techniques. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 354(1–2), 145–160.
- [79] Kosower, E.M., Cotter, J.L., Cotter, J.L. (1964). Stable Free Radicals. II. Methylviologen Cation Radical. *Journal of the American Chemical Society*, 86(24), 5524–5527.
- [80] DeLongchamp, D.M., Kastantin, M., Hammond, P.T. (2003). High-Contrast Electrochromism from Layer-By-Layer Polymer Films, *Chemistry of Materials*, 15(8), 1575–1586.
- [81] Mortimer, R. J., Rosseinsky, D.R., Monk, P.M.S. (2015). *Electrochromic materials and devices*. Wiley-VCH, Weinheim.
- [82] Mortimer, R. J. (1999). Organic electrochromic materials. *Electrochimica Acta*, 44(18), 2971–2981.
- [83] Somani, P. R., Radhakrishnan, S. (2003). Electrochromic materials and devices: Present and future. *Materials Chemistry and Physics*, 77(1), 117–133.
- [84] Krossing, I., Raabe, I. (2004). Noncoordinating anions—fact or fiction? A survey of likely candidates. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(16), 2066–2090.
- [85] Sydam, R., Ghosh, A., Deepa, M. (2015). Enhanced electrochromic write-erase efficiency of a device with a novel viologen: 1,1'-bis(2-(1H-indol-3-yl)ethyl)-4,4'-

- bipyridinium diperchlorate. *Organic Electronics: Physics, Materials, Applications*, 17, 33–43.
- [86] Calvert, J.M., Manuccia, T.J., Nowak, R.J. (1986). A polymeric solid-state electrochromic cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 133(5), 951–953.
- [87] Sammells, A.F., Pujare, N.U. (1986). Electrochromic effects on heptyl viologen incorporated within a solid polymer electrolyte cell, *Journal of The Electrochemical Society*, 133(6), 1270–1271.
- [88] Mortimer, R.J., Dillingham, J.L. (1997). Electrochromic 1,10-dialkyl-4,40-ipyridilium-incorporated Nafion electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(5) 1549–1553.
- [89] Sato, K., Mizukami, R., Mizuma, T., Nishide, H., Oyaizu, K. (2017). Synthesis of Dimethyl-Substituted Polyviologen and Control of Charge Transport in Electrodes for High-Resolution Electrochromic Displays. *Polymers*, 9(3), 26–31.
- [90] Raymo, F. M., Alvarado, R.J. (2004). Electron transport in bipyridinium films. *The Chemical Record*, 4 (3), 204–218.
- [91] Huang, S.A.X., Chuang, K.C., Cheng, S.Z.D., Harris, F.W., (2000). Aromatic poly(pyridinium salt)s part 2. Synthesis and properties of organo- soluble, rigid-rod poly(pyridinium triflate)s. *Polymer*, 41(13), 5001–5009.
- [92] Karpushkin, E.A., Berkovich, A.K., Sergeyev, V.G. (2016). Composites based on acrylic polymers and carbon nanotubes as precursors of carbon materials. *Polymer Science - Series C*, 58(1), 85–92.
- [93] Kubarkov, A.V., Pyshkina, O.A., Karpushkin, E.A., Stevenson, K.J., Sergeyev, V.G. (2017). Electrically conducting polymeric microspheres comprised of sulfonated polystyrene cores coated with poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Colloid and Polymer Science*, 295(6), 1049–1058.
- [94] Neghmouche, N. S. (2007). Analytical Electrochemistry: The Basic Concepts. *Analytical Electrochemistry*, 2(D), 2–4.
- [95] Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., Dempsey, J. L. (2018). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197–206.

- [96] Aikens, D.A. (2009). Electrochemical methods, fundamentals and applications. *Journal of Chemical Education*, 60(1), A25.
- [97] Wang, J. (2001). Analytical Electrochemistry, 2nd Edition, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- [98] Schanda, J. (2007). Colorimetry: Understanding the CIE System, Wiley, Hoboken, New Jersey.
- [99] Heinze, J., Frontana-Urbe, B. a, Ludwigs, S. (2010). Electrochemistry of conducting polymers--persistent models and new concepts. *Chemical Reviews*, 110(8), 4724–4771.
- [100] Bard, A., Faulkner, L. (2000). Electrochemical methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition, Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.
- [101] Schubert, D. W., Dunkel, T. (2003). Spin coating from a molecular point of view: Its concentration regimes, influence of molar mass and distribution. *Materials Research Innovations*, 7(5), 314–321.
- [102] Schwartz, B. J. (2003). Conjugated polymers as molecular materials: How Chain Conformation and Film Morphology Influence Energy Transfer and Interchain Interactions. *Annual Review of Physical Chemistry*, 54(1), 141–172.
- [103] DeLongchamp, D. M., Vogel, B. M., Jung, Y., Gurau, M. C., Richter, C.A., Kirillov, O.A., Obrzut, J., Fischer, D.A., Sambasivan, S., Richter, L.J., Lin, E. K. (2005). Variations in semiconducting polymer microstructure and hole mobility with spin-coating speed. *Chemistry of Materials*, 17(23), 5610–5612.
- [104] Mabbott, G. A. (1983). An introduction to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9), 697.
- [105] Nicholson, R.S. (1965). Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics. *Analytical Chemistry*, 37(11), 1351–1355.
- [106] Bobacka, J., Grzeszczuk, M., & Ivaska, A. (1997). Electron transfer at conducting polymer film electrodes: mechanism and kinetics of ferrocene oxidation at poly(3-octylthiophene). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 427(1), 63–69.

- [107] Klingler, R.J., Kochi, J.K. (1981). Electron-transfer kinetics from cyclic voltammetry. Quantitative description of electrochemical reversibility. *The Journal of Physical Chemistry*, 85(12), 1731–1741.
- [108] Dettlaff, A., Wilamowska, M. (2016). Electrochemical synthesis and characterization of nanocomposites based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and functionalized carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 212, 31–43.
- [109] Brownson, D.A.C., Banks, C.E. (2014). *The Handbook of Graphene Electrochemistry*, Springer-Verlag London Ltd.
- [110] Matsuda, H., Ayabe, Y. (1955). Zeitschrift für Elektrochemie. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 59, 494–503.
- [111] Striepe, L., & Baumgartner, T. (2017). Viologens and Their Application as Functional Materials. *Chemistry: A European Journal*, 23(67), 16924–16940.
- [112] Nie, G., Zhou, L., Guo, Q., & Zhang, S. (2010). A new electrochromic material from an indole derivative and its application in high-quality electrochromic devices. *Electrochemistry Communications*, 12(1), 160–163.
- [113] Caddeo, C., Melis, C., Colombo, L., Mattoni, A. (2010). Understanding the helical wrapping of poly(3-hexylthiophene) on carbon nanotube. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(49), 21109–21113.
- [114] Tallury, S., Pasquinelli, M. (2010). Molecular dynamics simulations of flexible polymer chains wrapping single-walled carbon nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(12), 4122–4129.
- [115] Chen, J., Liu, H., Weimer, W., Halls, M., Waldeck, D., Walker, G. (2002). Noncovalent engineering of carbon nanotube surfaces by rigid, functional conjugated polymers, *Journal of the American Chemical Society*, 124(31) 9034–9035.
- [116] Koren, A., Curtis, M., Francis, A., Kampf, J., Intermolecular interactions in  $\pi$ -stacked conjugated, *Journal of the American Chemical Society*, 125(17), 5040–5050.

- [117] Shahzad, M., Shahzad, N., Tagliaferro, A. (2016). Optical Absorption Cross Section of Individual Multi-Walled Carbon Nanotubes in the Visible Region, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(1), 457–464.
- [118] Mandal, A., Nandi, A. (2012). Noncovalent functionalization of multiwalled carbon nanotube by a polythiophene-based compatibilizer: reinforcement and conductivity improvement in poly(vinylidene fluoride) films, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(16), 9360–9371.
- [119] Ikeda, A., Nobusawa, K., Hamano, T., Kikuchi, J. (2006). Single-Walled Carbon Nanotubes Template the One-Dimensional Ordering of a Polythiophene Derivative. *Organic Letters*, 8(24), 5489–5492.
- [120] Cohen, E., Dodiuk, H., Ophir, A., Kenig, S., Barry, C., Mead, J. (2013). Evidences for  $\pi$ -interactions between pyridine modified copolymer and carbon nanotubes and its role as a compatibilizer in poly(methyl methacrylate) composites. *Composites Science and Technology*, 79, 133–139.
- [121] Skotheim, T., Reynolds, J. (2007). *Conjugated polymers: theory, synthesis, properties, and characterization*, CRC Press, New York.
- [122] Clerc, J. P., Giraud, G., Laugier, J. M., Luck, J. M. (1990). The electrical conductivity of binary disordered systems, percolation clusters, fractals and related models. *Advances in Physics*, 39(3), 191–309.
- [123] Abu-Abdeen, M., Ayesh, A.S., Al Jaafi, A.A. (2012). Physical characterizations of semi-conducting conjugated polymer-CNTs nanocomposites, *Journal of Polymer Research*, 19(3), 9839–9848.
- [124] Ponomarenko, A., Shevchenko, V., Enikolopyan, N. (1990). Formation processes and properties of conducting polymer composites. *Advances in Polymer Science*, 96, 125–147.
- [125] Balberg, I., Binenbaum, N. (1983). Computer study of the percolation threshold in a two-dimensional anisotropic system of conducting sticks. *Physical Review B*, 28, 3799–3812.

- [126] Celzard, A., McRae, E., Deleuze, C., Dufort, M., Furdin, G., Marêché J. (1996). Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler. *Physical Review B*, 53, 6209–6214.
- [127] Musumeci, A., Silva, G., Liu, J.-W., Martens, W., Waclawik, E. (2007). Structure and conductivity of multi-walled carbon nanotube/poly(3-hexylthiophene) composite films. *Polymer*, 48(6), 1667–1678.
- [128] Ram, R., Rahaman, M., Khastgir, D. (2015). Electrical properties of polyvinylidene fluoride (PVDF)/multi-walled carbon nanotube (MWCNT) semi-transparent composites: Modelling of DC conductivity. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 69, 30–39.
- [129] Singh, I., Bhatnagar, P.K., Mathur, P.C., Kaur, I., Bharadwaj, L.M., Pandey, R. (2008). Optical and electrical characterization of conducting polymer-single walled carbon nanotube composite films. *Carbon*, 46(8), 1141–1144.
- [130] Singh, I., Verma, A., Kaur, I., Bharadwaj, L.M., Bhatia, V., Jain, V.K., Bhatia, C.S., Bhatnagar, P.K., Mathur, P.C. (2010). The effect of length of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) on electrical properties of conducting polymer/SWNT composites. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 48(1), 89–95.
- [131] Barrau, S., Demont, P., Peigney, A., Laurent, C., Lacabanne, C. (2003). DC and AC conductivity of carbon nanotubes-polyepoxy composites. *Macromolecules*, 36(14), 5187–5194.
- [132] Ameli, A., Nofar, M., Park, C.B., Potschke, P., Rizvi, G. (2014). Polypropylene/carbon nanotube nano/microcellular structures with high dielectric permittivity, low dielectric loss, and low percolation threshold. *Carbon*, 71, 206–217.
- [133] Kilbride, B., Coleman, J., Fraysse, J., Fournet, P., Cadek, M., Drury, A., Hutzler, S., Roth, S., Blau, W. (2002). Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films. *Journal of Applied Physics*, 92(7), 4024–4030.
- [134] Stauffer, G. (1985). *Introduction to Percolation Theory*. Taylor & Francis: London.

- [135] Bauhofer, W., Kovacs, J.Z. (2009). A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites, *Composites Science and Technology*, 69(10), 1486–1498.
- [136] Oueiny, C., Berlioz, S., Perrin, F.-X. (2014). Carbon nanotube-polyaniline composites. *Progress in Polymer Science*, 39(4), 707–748.
- [137] McLachlan, D., Chiteme, C., Park, C., Wise, K., Lowther, S., Lillehei, P., Siochi, E., Harrison, J. (2005). AC and DC percolative conductivity of single wall carbon nanotube polymer composites. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 43(22), 3273–3287.
- [138] Flandin, L., Prasse, T., Schueler, R., Schulte, K., Bauhofer, W., Cavaille, J.-Y. (1999). Anomalous percolation transition in carbon-black–epoxy composite materials. *Physical Review B*, 59(22), 14349–14355.
- [139] Koizhaiganova, R., Kim, H., Vasudevan, T., Lee, M. (2009). Double-walled carbon nanotube (DWCNT)-poly(3-octylthiophene) (P3OT) composites: Electrical, optical and structural investigations. *Synthetic Metals*, 159(23-24), 2437–2442.
- [140] Stavrinidou, E., Leleux, P., Rajaona, H., Khodagholy, D., Rivnay, J., Lindau, M., Malliaras, G. G. (2013). Direct measurement of ion mobility in a conducting polymer. *Advanced Materials*, 25(32), 4488–4493.
- [141] Kabanov, V. A. (2005). Polyelectrolyte complexes in solution and in bulk. *Russian Chemical Reviews*, 74(1), 3–20.
- [142] Philipp, B., Dautzenberg, H., Linow, K.J., Kötzt, J., Dawydoff, W. (1989). Polyelectrolyte complexes - recent developments and open problems. *Progress in Polymer Science*, 14(1), 91–172.
- [143] Rembaum, A. (1969). Polyelectrolyte Complexes. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 3(1), 87–99.
- [144] Fu, J., Schlenoff, J.B. (2016). Driving forces for oppositely charged polyion association in aqueous solutions: enthalpic, entropic, but not electrostatic. *Journal of the American Chemical Society*, 138(3), 980–990.
- [145] Penott-Chang, E.K., Pergushov, D.V., Zezin, A.B., Müller, A.H.E. (2010). Interpolyelectrolyte complexation in chloroform. *Langmuir*, 26(11), 7813–7818.

- [146] Michaels, A.S. (1965). Polyelectrolyte Complexes. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 57(1), 32–40.
- [147] Bakeev, K.N., Shu, Y. M., Zezin, A.B., Kabanov, V. A., Lezov, A. V., Mel'nikov, A.B., Kolomiets, I.P., Rjuntsev, E.I., MacKnight, W. J. (1996). Structure and properties of polyelectrolyte-surfactant nonstoichiometric complexes in low-polarity solvents. *Macromolecules*, 29(4), 1320–1325.
- [148] Lokshin, N.A., Sergeyev, V.G., Zezin, A.B., Golubev, V.B., Levon, K., Kabanov, V.A. (2003). Polyaniline-containing interpolymer complexes synthesized in low-polar organic media. *Langmuir*, 19(18), 7564–7568.
- [149] Hayashi, Y., Ullner, M., Linse, P. (2004). Oppositely charged polyelectrolytes. Complex formation and effects of chain asymmetry. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(39), 15266–15277.
- [150] Lazutin, A. A., Semenov, A. N., Vasilevskaya, V.V. (2012). Polyelectrolyte complexes consisting of macromolecules with varied stiffness: Computer simulation. *Macromolecular Theory and Simulations*, 21(5), 328–339.
- [151] Huang, E.-H., Hsu, C.-Y., Hu, C.-W., Chu, C.-W., Ho, K.-C. (2010). The influence of charge trapping on the electrochromic performance of poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derivatives. *Applied materials and interfaces*, 2(2), 351–359.
- [152] Nardes, A.M., Kemerink, M., Janssen, R.A.J., Bastiaansen, J.A.M., Kiggen, N.M.M., Langeveld B.M.W., van Breemen, A. J. J. M., de Kok, M. M. (2007). Microscopic understanding of the anisotropic conductivity of PEDOT:PSS thin films. *Advanced Materials*, 19(9), 1196–1200.