

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ



на правах рукописи

Кубарьков Алексей Владимирович

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ ПОЛИ(3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА)
И СУЛЬФИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Сергеев Владимир Глебович

Москва – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ.....	4
2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	9
2.1. Поли(3,4-этилендиокситиофен) (ПЭДОТ).....	9
2.1.1. Методы получения ПЭДОТ.....	9
2.1.2. Физико-химические свойства ПЭДОТ.....	15
2.2. Композиты ПЭДОТ с полистиролсульфокислотой (ПЭДОТ:ПСС)	20
2.2.1. Строение и физико-химические свойства комплексов ПЭДОТ:ПСС.....	20
2.2.2. Полимерные смеси на основе ПЭДОТ:ПСС.....	24
2.2.3. Сульфированный полифениленоксид	26
2.3. Методы получения микрочастиц на основе ПЭДОТ.....	29
2.3.1. Матричная полимеризация 3,4-этилендиокситиофена.....	30
2.3.2. Композиты ПЭДОТ с полистирольными латексами	33
2.4. Связующие на основе ПЭДОТ для литий-ионных аккумуляторов.....	36
2.4.1. Структура композитных катодов литий-ионных аккумуляторов	36
2.4.2. ПЭДОТ как связующее для катодов литий-ионных аккумуляторов	39
2.4.1. Подходы к улучшению характеристик связующих на основе ПЭДОТ:ПСС...	42
2.5. Постановка задачи	44
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	47
3.1. Реагенты и растворители	47
3.2. Сульфирование полистирольного латекса	49
3.3. Изучение сорбции 3,4-этилендиокситиофена частицами полистирольного латекса.....	49
3.4. Получение композитов ПЭДОТ с полистирольным латексом.....	49
3.5. Получение композитов ПЭДОТ с полистирольным латексом в присутствии сульфоновых кислот	50
3.6. Сульфирование полифениленоксида	51
3.7. Получение композитов ПЭДОТ:ПСС	51
3.8. Изучение состава композитов ПЭДОТ:ПСС	52
3.9. Получение композитов ПЭДОТ с пленкообразующими полимерами	52
3.10. Изготовление катодов литий-ионных аккумуляторов	52
3.11. Методы исследования	53
3.11.1. Инфракрасная спектроскопия	53
3.11.2. Электронная спектроскопия.....	53
3.11.3. Потенциометрическое титрование	53
3.11.4. Измерение электронной проводимости	54
3.11.5. Термогравиметрический анализ	54
3.11.6. Измерение электрокинетических потенциалов.....	55
3.11.7. Просвечивающая электронная микроскопия.....	55
3.11.8. Сканирующая электронная микроскопия	56

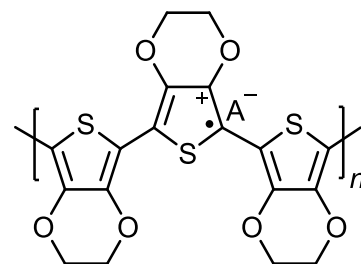
3.11.9. Оптическая микроскопия.....	56
3.11.10. Измерение ионной проводимости сПФО	56
3.11.11. Измерение адгезионной прочности композитных катодов	57
3.11.12. Исследование электрохимических свойств композитных катодов	58
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	59
4.1. Получение и свойства композитов на основе ПЭДОТ и полистирольного латекса.....	59
4.1.1. Сульфирование полистирольного латекса.....	59
4.1.2. Получение композитов на основе ПЭДОТ и полистирольного латекса.....	61
4.1.3. Морфология и свойства микрочастиц на основе ПЭДОТ и полистирольного латекса	69
4.2. Получение композитов ПЭДОТ в смеси латексных частиц и сульфокислот...	76
4.2.1. Влияние модификации полистирольного латекса сульфогруппами на строение и свойства его композитов с ПЭДОТ:ПСС	76
4.2.2. Влияние химической природы противоионов к ПЭДОТ на свойства микрочастиц полистирол-ПЭДОТ	79
4.2.3. Влияние количества ПСС на строение и свойства микрочастиц полистирол-ПЭДОТ:ПСС	84
4.3. Композиты на основе ПЭДОТ и растворимых полисульфокислот.....	89
4.3.1. Получение комплексов ПЭДОТ с полистиролсульфоновой кислотой.....	89
4.3.2. Изучение состава комплексов ПЭДОТ:ПСС	92
4.3.3. Получение и свойства сульфированного полифениленоксида (сПФО)	96
4.3.4. Получение и свойства смесей ПЭДОТ:ПСС с ПЭО и сПФО	100
4.4. Электропроводящие связующие на основе поли(3,4-этилендиокситиофена) для литий-ионных аккумуляторов.....	105
5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	114
5.1. Основные итоги выполненного исследования.....	114
5.2. Рекомендации по использованию полученных результатов	119
5.3. Перспективы дальнейшей разработки темы	119
6. ВЫВОДЫ.....	120
7. СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	121
8. БЛАГОДАРНОСТИ.....	122
9. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	123

1. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Разработка новых материалов на основе электропроводящих полимеров в последние годы является стремительно развивающимся направлением в полимерной химии. Поли(3,4-этилендиокситиофен) (ПЭДОТ) – один из наиболее перспективных электропроводящих полимеров благодаря простоте синтеза, высокой электропроводности (10^{-1} – 10^3 См/см) и химической устойчивости. Основным недостатком ПЭДОТ является сложность переработки, обусловленная его нерастворимостью, неплавкостью и плохими механическими свойствами. Улучшение свойств ПЭДОТ может быть основано на его получении в составе композитов с матрицами различного строения – растворимыми и пленкообразующими полимерами, термопластичными полимерами, латексными частицами. Наиболее перспективными матрицами являются сульфированные полимеры, которые образуют с ПЭДОТ прочные комплексы и стабилизируют его в высокопроводящей форме. В частности, полистиролсульфокислота (ПСС) позволяет синтезировать ПЭДОТ в составе интерполиэлектrolитных комплексов ПЭДОТ:ПСС, имеющих электропроводность порядка 10^{-3} – 1 См/см и образующих устойчивые дисперсии в водных средах. Такие комплексы нашли практическое применение в качестве компонентов фотоэлементов и прозрачных антистатических покрытий.

Однако для практического применения в составе электрохимических сенсоров, суперконденсаторов, электрореологических жидкостей, электропроводящих связующих и чернил актуальной задачей является получение композитных материалов с заданной морфологией, обладающих хорошей электропроводностью и диспергируемостью в различных растворителях. Перспективной матрицей для создания электропроводящих композитов заданной морфологии на основе ПЭДОТ являются полимерные латексы, что обусловлено возможностями управления размерами латексных частиц в широком диапазоне и их термопластичными свойствами.

Применение комплекса ПЭДОТ:ПСС в качестве связующего в составе электродов металл-ионных аккумуляторов существенно зависит от адгезивных, механических и пленкообразующих свойств последнего. Наиболее перспективным методом создания



поли(3,4-этилендиокситиофен)
(ПЭДОТ); A^- – анион

пленкообразующих материалов на основе ПЭДОТ представляется смешение дисперсий ПЭДОТ:ПСС с совместимыми пленкообразующими полимерами, поскольку такой подход отличается экспериментальной простотой и возможностью контроля толщины получаемых пленок в широком диапазоне.

Таким образом, разработка подходов к получению новых композитных материалов на основе ПЭДОТ, обладающих электропроводностью и диспергируемостью в различных растворителях, а также композитных пленок на основе ПЭДОТ:ПСС, одновременно обладающих электронной проводимостью, механической прочностью и адгезивными свойствами, являются несомненно актуальными задачами.

Степень разработанности темы. В качестве матриц для получения композитов на основе ПЭДОТ, как правило, используют линейные растворимые полисульфокислоты, что позволяет получать ПЭДОТ в составе диспергируемых в воде комплексов. Однако получаемые из таких комплексов пленки обладают низкими механическими характеристиками. Для получения электропроводящих частиц на основе ПЭДОТ определенного размера можно использовать матрицы заданной геометрической формы, в частности, сферические латексные частицы.

Следует отметить, что несмотря на значительный прогресс в изучении композитов ПЭДОТ с полимерными матрицами, на настоящий момент не решена задача получения электропроводящих пленкообразующих материалов и дисперсионно устойчивых микрочастиц контролируемого размера на основе ПЭДОТ, не выяснено влияние топологии полимерной матрицы и условий полимеризации на структуру получаемых композитов, не рассмотрен матричный синтез ПЭДОТ в смеси матриц различной топологии (раствора полимера и дисперсии полимерных частиц).

Цель работы состояла в получении сферических композитных микрочастиц на основе полистирольного латекса и ПЭДОТ, обладающих электропроводностью и дисперсионной устойчивостью в водной среде, а также электропроводящих пленкообразующих композитов на основе ПЭДОТ:ПСС и сульфированного полифениленоксида для применения в качестве связующих компонентов в электродах металл-ионных аккумуляторов.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие **задачи**:

1. установить влияние топологии полимерной матрицы и условий синтеза ПЭДОТ на строение, электропроводящие свойства, дисперсионную

устойчивость и пленкообразующие свойства получаемых композитов ПЭДОТ-матрица;

2. получить электропроводящие композитные пленки на основе комплекса ПЭДОТ:ПСС и сульфированного поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) (сПФО);
3. изучить возможность использования полученных композитов на основе ПЭДОТ в качестве связующих компонентов в электродах литий-ионных аккумуляторов.

Объекты исследования включают композиционные материалы, полученные окислительной полимеризацией 3,4-этилендиокситиофена в присутствии сульфированных полимерных матриц различной топологии – сульфированного полистирольного латекса (сЛ), полистиролсульфокислоты (ПСС) либо их смесей, и композиты, полученные смешением комплекса ПЭДОТ:ПСС и сульфированного полифениленоксида (сПФО).

Научная новизна. В работе впервые проведена матричная полимеризация 3,4-этилендиокситиофена в присутствии латексных частиц приводящая к образованию композитных частиц сЛ | ПЭДОТ с морфологией типа «ядро-оболочка» и исследованы их физико-химические свойства.

Впервые показана возможность синтеза ПЭДОТ в смесях матриц различной топологии (сЛ и ПСС), приводящей к образованию микрочастиц покрытых комплексом ПЭДОТ:ПСС с электропроводностью 1.2 См/см и агрегативной устойчивостью в водной среде. Выявлено влияние сульфогрупп в составе латексных частиц на процесс формирования композитных частиц сЛ | ПЭДОТ:ПСС.

Показано, что окислительная полимеризация 3,4-этилендиокситиофена в водных растворах ПСС, независимо от начального соотношения компонентов, приводит к образованию комплекса ПЭДОТ:ПСС постоянного состава. Замена несвязанной в комплекс ПСС на сульфированный полифениленоксид (сПФО) позволяет улучшить пленкообразующие и электропроводящие свойства композита. Продемонстрирована возможность использования композитов на основе ПЭДОТ:ПСС и сПФО в качестве связующих компонентов в катодах литий-ионных аккумуляторов с повышенным содержанием электрохимически активного компонента – 95 масс.% LiFePO_4 .

Теоретическая значимость работы заключается в том, что установлено влияние условий матричной полимеризации 3,4-этилендиокситиофена и топологии сульфированной полимерной матрицы на строение, электропроводность, дисперсионную устойчивость и пленкообразующие свойства композитов ПЭДОТ-матрица. Полученные результаты представляют интерес для направленного синтеза электропроводящих материалов с заданным комплексом свойств.

Практическая значимость работы. В работе предложены способы получения стабильных дисперсий микрочастиц на основе ПЭДОТ и сульфированного полистирольного латекса с контролируемым размером и электропроводностью, и композитов на основе ПЭДОТ:ПСС и сульфированного полифениленоксида, обладающих электропроводящими и пленкообразующими свойствами. Полученные композиты могут найти применение в качестве компонентов электропроводящих чернил, электрореологических жидкостей, связующих компонентов в электродах металл-ионных аккумуляторов.

Методология и методы исследования основаны на использовании комплексного подхода к решению поставленных в диссертационном исследовании задач и применении современных экспериментальных методов изучения строения и свойств полимерных материалов. В работе применяли следующие экспериментальные методы исследования: инфракрасная спектроскопия, измерение электрокинетического потенциала, четырехточечный метод измерения электропроводности, потенциометрическое титрование, термогравиметрический анализ, электронная спектроскопия, измерение адгезии методом расслаивания, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, оптическая микроскопия, измерение емкости электродов в гальваностатических условиях, статистическая обработка экспериментальных результатов.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Получение агрегативно устойчивых электропроводящих частиц на основе ПЭДОТ и сульфированного полистирольного латекса с морфологией типа «ядро-оболочка».
- 2) Возможность экстракции избытка ПСС из композита ПЭДОТ:ПСС с образованием комплекса состава $[\text{ПЭДОТ}]:[\text{ПСС}] = 1$. Увеличение электропроводности и пленкообразующих свойств композита ПЭДОТ:ПСС при замене несвязанной ПСС в его составе на сульфированный полифениленоксид.

- 3) Возможность применения композитов на основе ПЭДОТ:ПСС и сульфированного полифениленоксида в качестве связующего компонента в катодах литий-железо-фосфатных аккумуляторов с повышенным содержанием электрохимически активного компонента (95 масс.% LiFePO_4).

Личное участие автора являлось основополагающим и заключалось в участии автора во всех этапах диссертационного исследования: в планировании и постановке задач, в анализе литературных данных, в планировании и проведении экспериментов, в обработке и обсуждении полученных результатов, в подготовке публикаций по теме исследования, в представлении докладов на тематических конференциях.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обеспечена выполнением работы на высоком экспериментальном уровне с использованием современных подходов и инструментальных методов исследования. Результаты работы представлены на Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019), международной конференции по электрохимии электроактивных материалов «WEEM-2019» (Боровец, Болгария, 2019), международной конференции «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (Санкт-Петербург, 2018), международном симпозиуме по полиэлектролитам (Москва, 2016), международной школе-конференции по органической электронике «IFSOE-2014» (Москва, 2014), всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2014» (Москва, 2014), международной конференции «Балтийский полимерный симпозиум» (Лиепая, Латвия, 2012), XIX Молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2012).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и индексируемых в международных базах данных (Web of Science, Scopus), а также 9 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (217 наименований). Диссертация изложена на 139 страницах машинописного текста, содержит 56 рисунков, 11 таблиц и 14 схем.

2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

2.1. Поли(3,4-этилендиокситиофен) (ПЭДОТ)

В последние годы материалы на основе электропроводящих полимеров привлекают возрастающий интерес благодаря возможности их применения в различных областях – электрохимических источниках тока, электрохимических сенсорах, проводящих чернилах, антистатических покрытиях и др. Поли(3,4-этилендиокситиофен) относится к наиболее перспективным представителям класса проводящих полимеров благодаря сочетанию высокой электропроводности (до 8×10^3 См/см) с химической устойчивостью, а также наличию ряда функциональных свойств – термоэлектрических свойств, биосовместимости, оптической прозрачности, электрохромизма и др. [1].

2.1.1. Методы получения ПЭДОТ

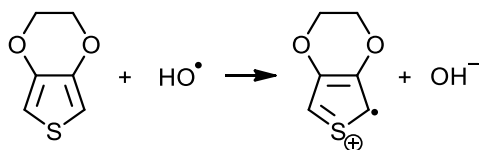
Поли(3,4-этилендиокситиофен) впервые получен в 1988 году в компании Bayer AG путем окислительной полимеризации 3,4-этилендиокситиофена (ЭДОТ) под действием хлорида железа (III) [2, 3]. На настоящий момент окислительная полимеризация ЭДОТ остается основным способом синтеза ПЭДОТ, ее проводят под действием химических окислителей [4, 5] либо путем электрохимического окисления ЭДОТ на поверхности электрода [6]. Для промышленного получения мономера (ЭДОТ) используют процесс, основанный на конденсации эфиров тиодигликолиевой кислоты [7].

Альтернативным методом синтеза ПЭДОТ служит поликонденсация 2,5-дигалоген-производных ЭДОТ, которую проводят под действием никелевого катализатора [8] либо в твердой фазе при нагревании [9]. Такой подход позволяет предотвратить окислительное допирование ПЭДОТ в процессе его синтеза, что может быть важно для получения информации о свойствах недопированного ПЭДОТ [8]. Однако данный способ синтеза ПЭДОТ требует проведения предварительной стадии галогенирования мономера, и поэтому практически не используется для препаративного получения ПЭДОТ.

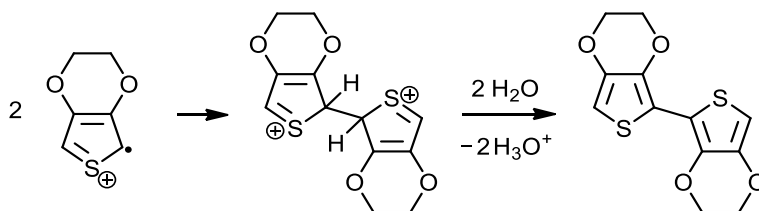
- Механизм окислительной полимеризации ЭДОТ

Механизм полимеризации ЭДОТ на данный момент детально не установлен [1]. В работе [10] изучены начальные стадии полимеризации ЭДОТ в водной среде под действием электронного излучения. Установлено, что формирование димера ЭДОТ

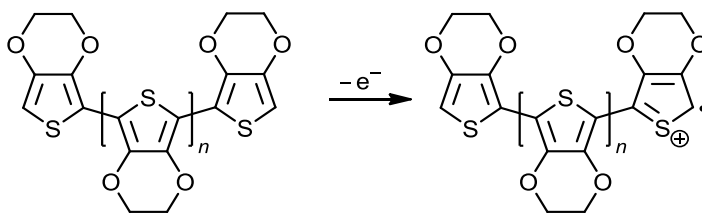
протекает в три стадии. На начальной стадии молекулы мономера подвергаются окислению с преимущественным образованием катион-радикалов ЭДОТ:



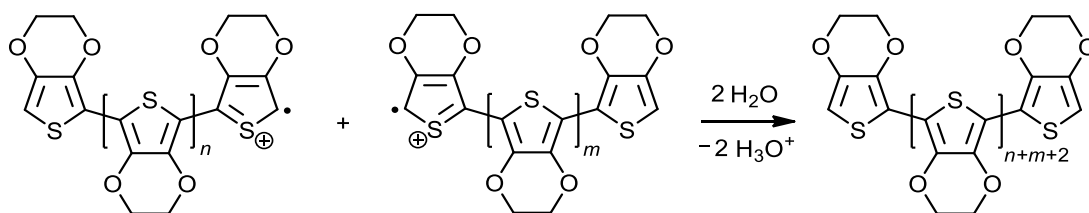
Вследствие наличия электронодонорного заместителя в тиофеновом кольце, ЭДОТ имеет более низкий окислительный потенциал по сравнению с незамещенным тиофеном, что позволяет проводить окисление ЭДОТ в водной среде под действием мягких окислителей. Димеризация образовавшихся катион-радикалов ЭДОТ, приводит к образованию дикатионов, а их последующее депротонирование – к образованию димера ЭДОТ – 2,2'-бис(3,4-этилендиокситиофена) [10]. Для протекания стадии депротонирования необходимо наличие в реакционной среде акцептора протонов, например, молекул воды [11]:



Окисление концевых звеньев олигомеров протекает с более высокой скоростью, чем окисление мономера, что обусловлено резонансной стабилизацией образующихся олигомерных катион-радикалов.



Дальнейший рост полимерных цепей, по-видимому, осуществляется путем рекомбинации олигомерных катион-радикалов [10]:



Таким образом, образование ПЭДОТ вероятно протекает по ступенчатому механизму, включающему последовательные акты окисления концевых звеньев,

рекомбинации образованных катион-радикалов, и последующего депротонирования [10]. Описанный механизм предположительно реализуется как при полимеризации ЭДОТ под действием окислителей [4, 12], так и при электрохимической полимеризации ЭДОТ [6, 13].

Реакционноспособными в полимеризации являются только α -углеродные атомы тиафенового кольца, что обеспечивает неразветвленное строение получаемого ПЭДОТ [2], отсутствие структурной и пространственной изомерии.

В процессе полимеризации ЭДОТ часть звеньев внутри растущих цепей окисляется под действием окислителя [12, 13]:

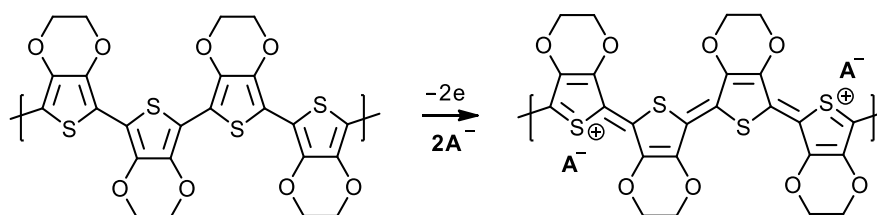


Схема 1. Схема окислительного допирования ПЭДОТ (A^- – противоион).

В окисленном ПЭДОТ один катионный центр в среднем приходится на 3–4 мономерных звена [14, 15]. Таким образом, макромолекулы ПЭДОТ наряду с электронейтральными звеньями включают около 30 % положительно заряженных звеньев.

В зависимости от метода проведения синтеза выделяют электрохимическую полимеризацию ЭДОТ (окисление ЭДОТ на поверхности электрода) и «химическую полимеризацию» ЭДОТ (под действием химических окислителей). Преимуществом электрохимического синтеза ПЭДОТ является контролируемость скорости полимеризации и чистота получаемого продукта (отсутствие продуктов распада окислителя). Однако такой подход позволяет получать ПЭДОТ только в виде тонких покрытий на поверхности электропроводящих подложек небольшой площади [16]. Полимеризация ЭДОТ под действием химических окислителей приводит к получению ПЭДОТ в виде осадка или дисперсии; достоинствами данного метода являются простота и масштабируемость.

- Условия окислительной полимеризации ЭДОТ

Выбор окислителя при полимеризации ЭДОТ оказывает существенное влияние на выход, морфологию и физико-химические свойства продукта. В качестве окислителей обычно используют соли Fe(III) – $FeCl_3$, $Fe(OTs)_3$ и др. [5, 17–19], персульфаты аммония

или щелочных металлов [4, 20], а также перекись водорода в присутствии неорганических катализаторов или пероксидаз [21, 22]. Соли Fe(III) являются более мягким окислителем по сравнению с персульфатами и приводят к получению продукта с меньшим содержанием переокисленных фрагментов и более высокой электропроводностью [20, 23]. Например, в работе [20] проводимости образцов ПЭДОТ, полученных при использовании окислителей $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и FeCl_3 составили 0.03 и 2 См/см соответственно. При комнатной температуре полимеризация в присутствии солей Fe(III) протекает с более низким выходом, чем в присутствии персульфатов [20].

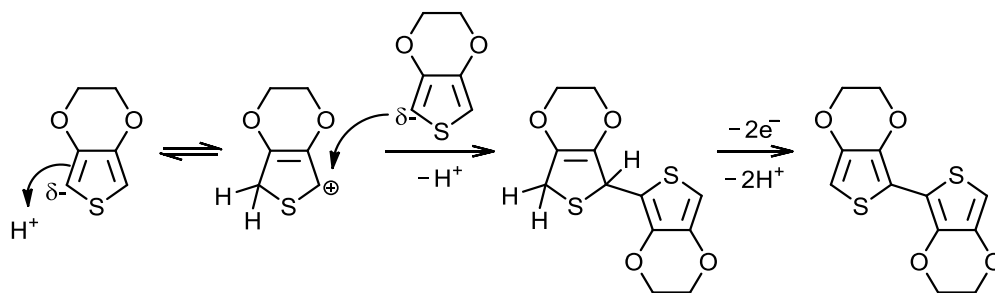
Теоретически необходимое мольное отношение окислителя и мономера составляет 1.2 при использовании двухэлектронных окислителей (например, персульфатов) и 2.3 при использовании одноэлектронных окислителей (например, солей Fe^{3+}) и [5]. При полимеризации под действием персульфатов максимальный выход продукта достигается при соотношении $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0/[\text{ЭДОТ}]_0 = 1-2$ [4, 20]. Дальнейшее увеличение концентрации персульфата вызывает переокисление ПЭДОТ, что сопровождается появлением в его составе карбонильных групп и снижению электропроводности [20]. Полимеризация ЭДОТ под действием солей Fe(III) протекает при комнатной температуре с низкой скоростью, и достижение количественного выхода ЭДОТ наблюдается только при значительных избытках окислителя $[\text{Fe}^{3+}]_0/[\text{ЭДОТ}]_0 = 20$. Однако при повышенной температуре (95 °C) реакция протекает с близким к теоретическому выходом уже при соотношении $[\text{Fe}^{3+}]_0/[\text{ЭДОТ}]_0 = 2.3$ [5].

Реакцию полимеризации ЭДОТ обычно проводят в водной среде [4, 5]. Она также может быть проведена в ацетонитриле [3, 24], низших спиртах и кетонах [14, 25] или водно-органических средах [26], однако использование органических растворителей требует повышенной температуры и приводит к снижению выхода и электропроводности продукта [26]. Кроме того, полимеризация ЭДОТ может быть проведена в отсутствие растворителя при непосредственном контакте паров ЭДОТ с окислителем и парами воды (химическое осаждение из газовой фазы) [11, 12]. Данный подход приводит к получению ПЭДОТ с высокой электропроводностью (до 10^3 См/см) [12], однако отличается экспериментальной сложностью.

Полимеризация ЭДОТ в водной среде осложняется его низкой растворимостью (0.014 М). В такой концентрации мономер проявляет низкую реакционную способность, полимеризация протекает с низким выходом [20]. Например, при полимеризации ЭДОТ

в водной среде при температуре 25–30 °С выход продукта не превышает 5–30% [5, 20]. Для ускорения полимеризации применяют различные подходы, такие как, использование избытков окислителя [5, 20, 26], проведение реакции при повышенных температурах [5, 27], понижение pH реакционной среды [20], проведение полимеризации ЭДОТ в эмульсии [4, 23]. В качестве эмульгирующих агентов используют ароматические анионные ПАВ или полистиролсульфокислоту (ПСС), которые способны стабилизировать мономер в эмульсии [23, 28] и одновременно выступать в роли противоионов для получаемого ПЭДОТ.

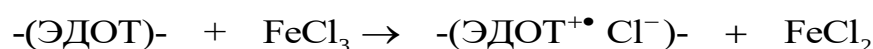
Реакция полимеризации ЭДОТ ускоряется в кислых средах. Протонирование мономера приводит к образованию активного электрофильного интермедиата [ЭДОТ–Н]⁺, способного к взаимодействию с ЭДОТ с образованием димера ЭДОТ–ЭДОТ–Н [14, 29]. Окисление последнего завершает формирование системы сопряженных связей:



Такие процессы протекают с более высокой скоростью, чем классическая димеризация через образование катион-радикалов ЭДОТ. В работе [20] путем анализа температурных профилей полимеризации ЭДОТ установлено, что максимальная скорость полимеризации соответствует pH 2.7. Однако избыточное ускорение реакции в кислых средах может приводить к снижению степени полимеризации, упорядоченности цепей ПЭДОТ и электропроводности продукта [19].

- Противоионы к ПЭДОТ

Противоионами к ПЭДОТ выступают анионы, присутствующие в реакционной среде. Например, при полимеризации ЭДОТ под действием FeCl₃ в составе получаемого ПЭДОТ входят ионы Cl⁻ или FeCl₄⁻, образующиеся в результате превращения окислителя [30, 31]:



В случае электрохимического окисления ЭДОТ в качестве противоионов к получаемому ПЭДОТ выступают анионы электролита, в растворе которого проводят электрохимическую полимеризацию [32].

Иногда в полимеризационную среду дополнительно вводят соединения, содержащие необходимые противоионы для ПЭДОТ. В случае присутствия в реакционной среде противоионов различной химической природы, состав продукта полимеризации определяется их сродством к ПЭДОТ [33]. Среди низкомолекулярных анионов наибольшим сродством к ПЭДОТ обладают ClO_4^- и Br^- , что может быть связано с их низкой энергией сольватации в водной среде [33]. В работе [12] совместимость различных анионов с ПЭДОТ объясняют в рамках принципа жестких и мягких кислот и оснований. Сульфонат-анионы (TsO^-) являются «мягким» основанием и поэтому эффективно стабилизируют ПЭДОТ, являющийся «мягкой» кислотой. Кроме того, сульфонат-анионы снижают потенциал окисления ЭДОТ и ускоряют процесс его полимеризации, что может быть обусловлено их способностью стабилизировать катион-радикалы ЭДОТ, образуя с ними ионные пары [15, 32].

При проведении полимеризации ЭДОТ в смеси низкомолекулярных и высокомолекулярных анионов, в состав ПЭДОТ преимущественно встраиваются противоионы полимерного строения [33]. При этом реализуется матричная полимеризация ЭДОТ с образованием интерполиэлектролитного комплекса. Например, при полимеризации ЭДОТ в присутствии полисульфоната натрия (ПСС) уже на начальных стадиях реакции происходит ассоциация полиионов ПСС с катион-радикалами ЭДОТ и короткими олигомерами ЭДОТ, после чего рост цепей ПЭДОТ происходит преимущественно вдоль макромолекул ПСС (схема 2) [22].

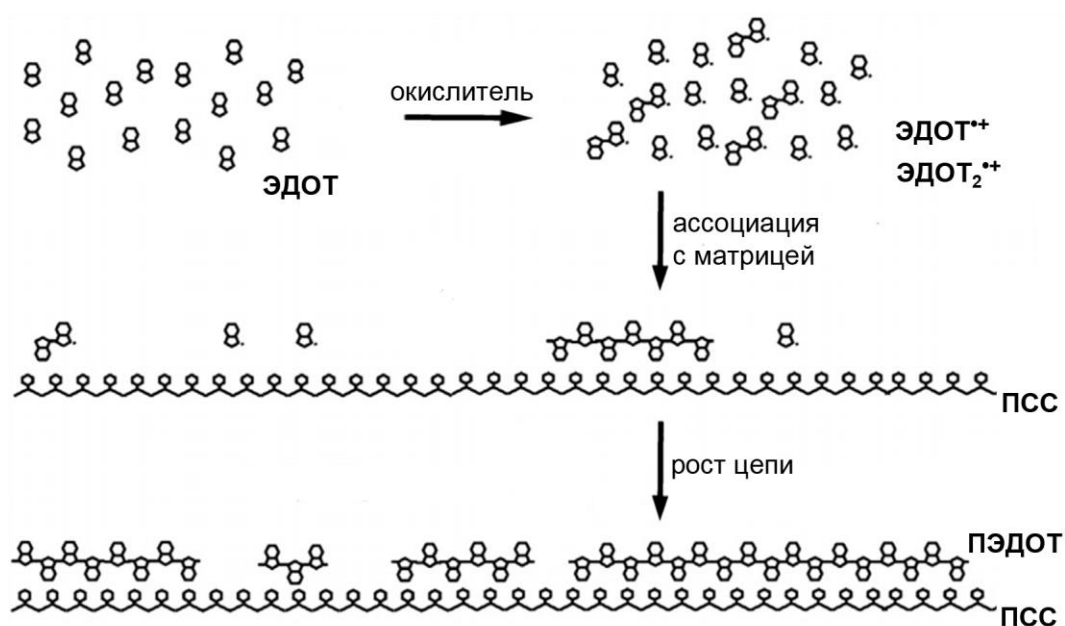


Схема 2. Схема матричной полимеризации ЭДОТ в присутствии ПСС [22].

Константа кислотности противоиона оказывает влияние на кислотность реакционной среды и, как следствие, кинетику полимеризации ЭДОТ и электропроводность продукта. Наибольшая скорость реакции достигается при использовании анионов с $pK_a < -2$ (OTs^- , OTf^-) [19].

Существенное значение имеет возможное специфическое взаимодействие окислителя и противоиона. Например, ионы Fe^{3+} образуют комплексы с сульфонатами. При эмульсионной полимеризации ЭДОТ в присутствии додецилбензолсульфокислоты такое взаимодействие способствует получению упорядоченных цепей ПЭДОТ с высокой электропроводностью [23]. Однако трехзарядные катионы Fe^{3+} вызывают ионное сшивание полимерных сульфокислот, например, ПСС. Это приводит к осаждению комплексов ПЭДОТ:ПСС из дисперсии [7, 34]. По этой причине, матричную полимеризацию ЭДОТ в присутствии полисульфокислот обычно проводят под действием других окислителей – персульфатов [35–39].

2.1.2. Физико-химические свойства ПЭДОТ

Молекулярная масса

Молекулярно-массовые характеристики ПЭДОТ слабо изучены по причине его нерастворимости во всех известных растворителях. Для обеспечения диспергируемости ПЭДОТ в растворителях могут быть приготовлены его интерполиэлектролитные комплексы с поли(4-стиролсульфокислотой) (ПЭДОТ:ПСС). Однако определение молекулярной массы ПЭДОТ в составе таких комплексов традиционными методами невозможно, поскольку степень полимеризации ПСС многократно превышает степень полимеризации ПЭДОТ [37].

Для определения молекулярной массы ПЭДОТ может быть использован метод масс-спектрометрии [8, 14]. Результаты указывают на олигомерное строение ПЭДОТ, получаемого окислительной полимеризацией ЭДОТ ($M_w = 1000\text{--}2500$, 6–18 мономерных звеньев) [14]. Близкие значения молекулярных масс ($M_n = 1700$, $M_w = 2400$) определены для ПЭДОТ, полученного поликонденсацией 2,5-дихлор-3,4-этилендиокситиофена [8].

В работе [15] степень полимеризации ПЭДОТ оценена в 10 на основе измерения его ширины запрещенной зоны. В работе [29] степень полимеризации ПЭДОТ оценивали методом гель-проникающей хроматографии с использованием тетрагидрофурана в качестве элюента по полистирольным стандартам, среднее значение составило 11.

В работе [37] разбавленные водные дисперсии ПЭДОТ:ПСС исследовали методом динамического светорассеяния; авторы предполагают, что величина молекулярной массы ПЭДОТ оказывает влияние на распределение частиц ПЭДОТ:ПСС по размерам. Также предполагается корреляция между величиной молекулярной массы ПЭДОТ и положением полос поглощения в его спектрах комбинационного рассеяния, поскольку последнее зависит от степени сопряжения связей в цепях ПЭДОТ [37].

По-видимому, увеличение степени полимеризации ПЭДОТ приводит к увеличению степени сопряжения связей в его цепях и увеличению электропроводности [37], однако нахождение таких зависимостей требует дополнительных исследований.

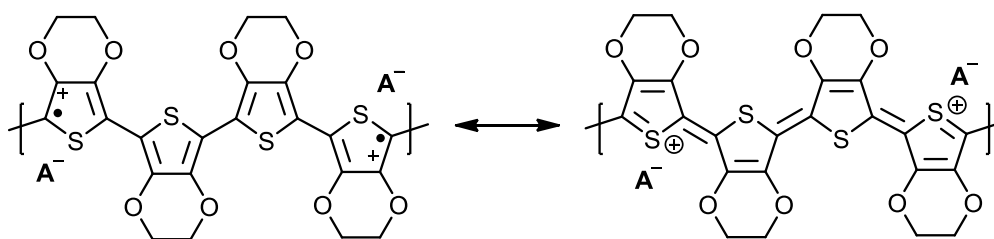
Электропроводность

В общем случае проводимость материала определяется произведением концентрации (n) и подвижности (μ) носителей электрического заряда:

$$\sigma = \mu n e,$$

где e – элементарный электрический заряд.

Образование носителей заряда в цепях ПЭДОТ происходит в результате их окисления (p -допирования). При получении ПЭДОТ методом окислительной полимеризации, допирование протекает непосредственно в процессе синтеза (схема 1), что приводит к получению электропроводящего продукта. Окислительное допирование приводит к образованию в цепях ПЭДОТ электронных вакансий, способных к делокализации по системе сопряженных связей (электропроводность p -типа). В цепях ПЭДОТ одновременно присутствуют носители заряда двух типов – поляроны (катион-радикалы) и биполяроны (дикатионы) [40, 41]:



Допированная форма ПЭДОТ отличается высокой химической устойчивостью. В отличие от других электропроводящих полимеров (полианилина, полипиррола), ПЭДОТ сохраняет электропроводящие свойства при продолжительном воздействии концентрированных растворов кислот, разбавленных растворов щелочей, высоких температур (100 °C) [2]. Однако под действием восстановителей происходит дедопирование ПЭДОТ, что приводит к образованию его электронейтральной формы, не

обладающей электропроводящими свойствами. Восстановление ПЭДОТ является обратимым процессом [15] и может быть проведено обработкой ПЭДОТ сильными восстановителями (например, фенилгидразином [19]) либо электрохимически на поверхности электрода при потенциале около -0.55 В отн. Ag/Ag^+ [15].

Таким образом, проводимость ПЭДОТ зависит от степени его окисления (допирования), поскольку она определяет концентрацию носителей заряда. Степень допирования ПЭДОТ характеризуется отношением заряженных звеньев ЭДОТ к их общему количеству. В полностью окисленном состоянии степень допирования ПЭДОТ обычно составляет от 20 до 40% в зависимости от условий синтеза [19].

Подвижность носителей заряда в ПЭДОТ в значительной степени определяется соотношением поляронов и биполяронов в его структуре. Биполяроны являются плоскими фрагментами, имеют линейную конформацию и характеризуются более высокой подвижностью по сравнению с поляронами, что отвечает более высокой электропроводности ПЭДОТ [40]. Однако образование большого числа биполяронов возможно только в случае развернутой конформации ПЭДОТ с преимущественной ориентацией мономерных звеньев в одной плоскости. Изменение соотношения поляронов и биполяронов в структуре ПЭДОТ может осуществляться в результате конформационных переходов под действием различных внешних факторов – природы противоионов [19], состава растворителя [41], кислотности среды [42].

Электропроводность ПЭДОТ зависит от эффективности не только внутримолекулярного, но и межмолекулярного транспорта носителей заряда. Последний определяется надмолекулярной структурой ПЭДОТ. Развернутая конформация ПЭДОТ обеспечивает наиболее эффективный контакт между его цепями [41], который осуществляется за счет стэкинг взаимодействий и формирования кристаллитов ПЭДОТ [43], что приводит к возрастанию электропроводности.

Влияние противоионов на свойства ПЭДОТ

Химическая природа противоионов к ПЭДОТ оказывает значительное влияние на его свойства – электропроводность, морфологию, кристалличность и диспергируемость в растворителях.

В работе [44] влияние природы противоиона на электропроводность ПЭДОТ связывают с изменением конформации полимерных цепей. Молекулы ПЭДОТ, стабилизированные бис(трифторметилсульфонил)имид-ионами, имеет более

выпрямленную конформацию по сравнению с перхлоратом ПЭДОТ, что приводит к увеличению проводимости в 3 раза [44].

При полимеризации ЭДОТ в присутствии низкомолекулярных противоионов, количество анионов в составе продукта эквивалентно количеству заряженных звеньев ЭДОТ [15]. При использовании полимерных противоионов в состав продукта также могут входить свободные анионные группы, не задействованные во взаимодействии с ПЭДОТ [15]. Это обусловлено тем, что плотность заряда на полианионе-матрице, как правило, выше, чем на ПЭДОТ.

ПЭДОТ, стабилизированный высокомолекулярными противоионами (ПСС^{n-}), характеризуется на несколько порядков меньшей электропроводностью по сравнению с ПЭДОТ, стабилизированным низкомолекулярными ионами (TsO^-), что можно связать с электроизолирующими свойствами ПСС [15].

Химическое строение противоиона оказывает влияние на надмолекулярную организацию цепей ПЭДОТ. Образцы ПЭДОТ, стабилизированные противоионами Cl^- , TsO^- и ClO_4^- образуют ленточные структуры, в которых цепи ПЭДОТ локально ориентированы параллельно друг другу в плоскости. Подобная ориентация не характерна для ПЭДОТ, полученного в присутствии высокомолекулярных противоионов [16].

Комплексы ПЭДОТ с макромолекулярными противоионами представляют интерес, в первую очередь, по причине их дисперсионной устойчивости в растворителях. Получение ПЭДОТ и других проводящих полимеров в форме стабильных дисперсий лежит в основе большинства методов их технологической переработки [7], и поэтому представляет собой чрезвычайно важную задачу. Наиболее известным полимерным противоионом для ПЭДОТ является поли(4-стиролсульфонат) (ПСС), которая образует с ПЭДОТ комплексы, формирующие стабильные дисперсии в водной среде. Дисперсии ПЭДОТ:ПСС были впервые описаны в 1995 году [45] и в настоящее время выпускаются в промышленных масштабах. Также описаны комплексы ПЭДОТ с целым рядом других полианионов, среди которых наиболее распространены полисульфонаты и полисульфаты: сульфированным полифениленоксидом [35], сульфированными блок-сополимерами стирола [38, 46], сульфированным полиимидом [47], перфторированными полисульфокислотами [26], поливинилсульфатом [26], сульфосодержащими полисахаридами [16, 39, 48] и др. Такие комплексы получают

окислительной полимеризации ЭДОТ в присутствии соответствующих полианионов, выполняющих роль полимерных матриц (схема 2). Для получаемых комплексов ПЭДОТ:матрица часто характерна диспергируемость в водной среде [35, 37, 39, 46–48], которая обеспечивается свободными ионогенными группами матрицы. В отсутствие дополнительной обработки электропроводность композитов ПЭДОТ:матрица обычно составляет от 10^{-4} до 2 См/см [35–37]. Ключевым фактором, влияющими на их проводимость, является количественный состав композита – увеличение содержания матрицы приводит к снижению проводимости продукта, что связано с электроизолирующими свойствами матриц [35, 36, 39]. Кроме того, на электропроводность может оказывать влияние содержание анионных групп в матрице. Например, в работе [37] наблюдали увеличение электропроводности комплекса ПЭДОТ с сульфированным сополимером бутадиена с 0.0003 до 0.05 См/см при увеличении степени сульфирования последнего с 44 до 65 мол.%.

Ионная проводимость

Для ПЭДОТ характерно наличие не только электронной, но и ионной проводимости. Образцы ПЭДОТ, стабилизированные низкомолекулярными противоионами характеризуются анионной проводимостью, обусловленной подвижностью противоионов [16]. Для нестехиометричных комплексов ПЭДОТ с высокомолекулярными противоионами характерна катионная проводимость, которая обусловлена подвижностью коионов (низкомолекулярных противоионов к полимерной матрице) [26, 49].

Пленкообразующие свойства

Переработка ПЭДОТ в виде пленок затруднена по причине его нерастворимости в известных растворителях, а также неплавкости и механической хрупкости, обусловленной жесткостью цепей ПЭДОТ. Пленки ПЭДОТ могут быть получены методом электрополимеризации ЭДОТ [16], однако этот способ требует использования электропроводящих подложек и приводит к получению пленок небольшой толщины (~1 мкм). Пленки ПЭДОТ толщиной до 2 мкм могут быть получены методом полимеризации ЭДОТ в тонких слоях раствора окислителя. При этом для получения пленок с удовлетворительной электропроводностью необходимо тщательно контролировать скорость полимеризации, что достигается путем использования летучего ингибитора с контролируемой скоростью испарения, например, пиридина [19].

Одним из способов улучшения механических свойств ПЭДОТ является получение покрытий ПЭДОТ на гибких пленках, например, полиэтилентерефталата. Такие покрытия могут быть получены химическим осаждением ПЭДОТ из газовой фазы на поверхность пленки-подложки; полученные пленки обладают устойчивостью к многократным деформациям изгиба [12]. В работе [50] проводили окислительную полимеризацию ЭДОТ в тонких пленках полиуретана. Полученные пленки обладали электропроводящими свойствами и способностью к высокоэластической деформации. Недостатком данного подхода является его экспериментальная сложность и небольшая толщина получаемых пленок (< 1 мкм).

Получение комплексов ПЭДОТ с высокомолекулярными противоионами также может способствовать улучшению его механических свойств. Так, замена низкомолекулярных противоионов на ПСС улучшает пленкообразующие свойства ПЭДОТ в тонких слоях [51]. Кроме того, диспергируемость ПЭДОТ:ПСС в водных средах обеспечивает возможность получения пленок из дисперсий. В основе получения пленок ПЭДОТ:ПСС может лежать нанесение покрытий ПЭДОТ:ПСС из водных дисперсий на гибкие подложки [52] и получение смесей ПЭДОТ:ПСС с пленкообразующими полимерами с последующим поливом пленок [53–55].

2.2. Композиты ПЭДОТ с полистиролсульфокислотой (ПЭДОТ:ПСС)

2.2.1. Строение и физико-химические свойства комплексов ПЭДОТ:ПСС

Комплексы ПЭДОТ:ПСС получают путем окислительной полимеризации ЭДОТ в водных растворах ПСС, соотношение концентраций $[ПСС] / [ЭДОТ]_0$ обычно составляет от 1 до 20 [36]. Получаемый ПЭДОТ:ПСС представляет собой нестехиометричный интерполиэлектrolитный комплекс (схема 3) [14, 56], плотность заряда на цепях ПЭДОТ ниже, чем на ПСС (степень ионизации ПЭДОТ составляет около 30% [14, 15]). ПЭДОТ в составе комплекса ПЭДОТ:ПСС имеет олигомерное строение ($M_w \sim 10^3$ [14]), в то время как используемые при синтезе молекулы ПСС, как правило, содержат на 1–2 порядка больше мономерных звеньев ($M_w \sim 10^4$ – 10^5 [15, 51, 57]). Это обуславливает значительную разницу в длине цепей ПЭДОТ и ПСС. В составе комплекса ПЭДОТ:ПСС цепь ПСС имеет конформацию статистического клубка и образует полиэлектролитный комплекс с несколькими олигомерами ПЭДОТ меньшей длины [51, 57]. Цепи ПЭДОТ, в свою очередь, имеют стержнеобразную конформацию, что обусловлено жесткоцепным строением ПЭДОТ [58].

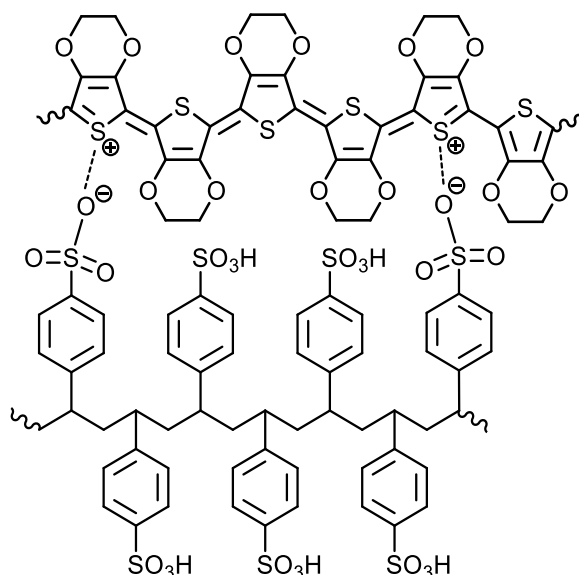


Схема 3. Химическая структура комплекса ПЭДОТ:ПСС.

ПСС выступает в роли противоиона к цепям ПЭДОТ, а также обеспечивает дисперсионную устойчивость комплекса в водных средах. Диспергируемость ПЭДОТ:ПСС обеспечивается свободными сегментами ПСС, не принимающими участие во взаимодействии с ПЭДОТ. Отрицательный заряд частиц ПЭДОТ:ПСС подтверждается данными электрокинетических измерений [51, 56]. ПЭДОТ:ПСС формируется в полимеризационной среде в виде коллоидных частиц, имеющих близкую к сферической форму и размер от 20 до 200 нм [57]. Частица ПЭДОТ:ПСС представляет собой агрегат макромолекулярных клубков ПЭДОТ:ПСС, размер каждого из которых составляет порядка 4 нм [57]. Коллоидные частицы ПЭДОТ:ПСС имеют химически неоднородное строение и включают в себя гидрофобное ядро, обогащенное ПЭДОТ, и гидрофильную оболочку толщиной 5–10 нм, обогащенную ПСС [57, 59] (рис. 1).

Продукт полимеризации ЭДОТ в присутствии ПСС помимо комплекса ПЭДОТ:ПСС содержит также свободные молекулы ПСС, не вовлеченные во взаимодействие с ПЭДОТ. Количество свободной ПСС увеличивается с ростом начального соотношения концентраций $[ПСС]/[ЭДОТ]$ в полимеризационной среде [51]. Разделение фаз ПЭДОТ:ПСС и ПСС возможно методами капиллярного электрофореза [51] и ультрафильтрации [60]. Кроме того, возможно экстрагирование свободной ПСС из продукта полимеризации некоторыми растворителями, например, низшими спиртами [22, 61] или этиленгликолем [43].

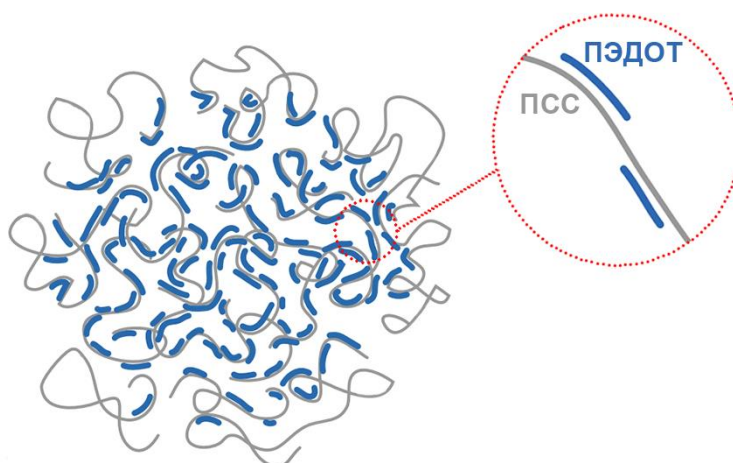


Рисунок 1. Строение коллоидной частицы ПЭДОТ:ПСС в водной дисперсии [57, 59].

Из водных дисперсий ПЭДОТ:ПСС могут быть получены тонкие пленки. В процессе формирования пленки происходит уменьшение размера частиц ПЭДОТ:ПСС за счет дегидратации, а также их латеральное сжатие за счет адгезии к подложке. В результате композит в твердой фазе состоит из дискообразных доменов ПЭДОТ:ПСС диаметром 10–50 нм, окруженных оболочками ПСС толщиной 3–10 нм [57, 59, 62] (рис. 2).

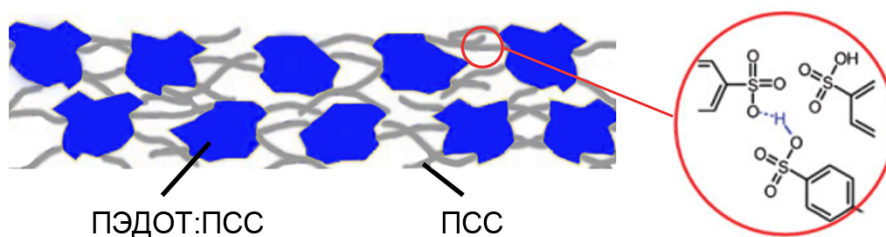


Рисунок 2. Модель строения пленок ПЭДОТ:ПСС [57].

Данные рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии указывают на равномерное распределение ПЭДОТ в объеме доменов [57]. Механическая целостность пленки ПЭДОТ:ПСС обеспечивается силами когезии между отдельными частицами за счет образования водородных связей между сульфогруппами их оболочек [57, 63] (рис. 2).

Электропроводность ПЭДОТ:ПСС, полученного в различных условиях, варьируется в широких пределах от 10^{-5} до 5 См/см [36, 51]. Значительное влияние на проводимость оказывает соотношение количеств ПЭДОТ и ПСС. Микрофазы ПЭДОТ:ПСС и ПСС в структуре пленок (рис. 2) обладают различной электропроводностью. Суммарная проводимость пленки лимитируется переносом заряда между доменами, обогащенными ПЭДОТ, через слои, обогащенные ПСС [62]. В

работе [36] предложена перколяционная модель проводимости в пленках ПЭДОТ:ПСС. Предполагается, что высокопроводящие гранулы ПЭДОТ:ПСС ($\sigma = 2 \text{ См/см}$) диспергированы в низкопроводящей матрице, обогащенной ПСС ($\sigma = 10^{-3} \text{ См/см}$). При увеличении содержания ПСС изменяется соотношение между количествами указанных фаз, а их состав предполагается неизменным. Перколяция высокопроводящей фазы достигается при массовом соотношении $w(\text{ПЭДОТ}):w(\text{ПСС}) > 1:6$ [36].

Электропроводность пленок ПЭДОТ:ПСС может быть повышена до значений порядка $10^1\text{--}10^3 \text{ См/см}$ в результате вторичного допирования, его проводят путем обработки ПЭДОТ:ПСС небольшими количествами полярных растворителей (вторичных допантов) с последующим отжигом пленок при $100\text{--}140^\circ\text{C}$. В роли вторичных допантов могут выступать NMPI [53], ДМСО [54], глицерин [43], этиленгликоль [59], сильные кислоты (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl) [64] и ионные жидкости [65]. В результате обработки пленок ПЭДОТ:ПСС полярным растворителем происходит экранирование зарядов ПЭДОТ и ПСС, усиление сегрегации микрофаз ПЭДОТ:ПСС и ПСС и вымывание избытка ПСС из их состава. Последующая термическая обработка пленок приводит к увеличению структурной упорядоченности композита [43, 59] за счет π -стэкинг взаимодействий между цепями ПЭДОТ [64, 65] и образования ламеллярных структур цепями ПСС [64]. Подобные структурные изменения облегчают перенос заряда между доменами ПЭДОТ:ПСС в составе композита, способствуя увеличению электропроводности.

Композит ПЭДОТ:ПСС также характеризуется ионной проводимостью по катионам. В работе [66] изучали ионный транспорт в пленках ПЭДОТ:ПСС, набухших в водных растворах электролитов. Авторы предполагают, что ионная проводимость обеспечивается низкомолекулярным электролитом, проникающим в поры пленок ПЭДОТ:ПСС. В отсутствие внешнего электролита ионная проводимость ПЭДОТ:ПСС не превышала 10^{-4} См/см [66]. Протонная проводимость пленок ПЭДОТ:ПСС, измеренная в растворах серной кислоты, составила порядка 10^{-5} См/см [67]. Дальнейшие исследования показали, что ионная проводимость в пленках ПЭДОТ:ПСС осуществляется преимущественно в микрофазе, обогащенной ПСС, между доменами, обогащенными ПЭДОТ (рис. 2) [36, 59, 68]. Вероятным механизмом ионного транспорта является электроосмотическое движение ионов в сольватированных ионных каналах, образованных микрофазой ПСС [68]. Увеличение количества ПСС в композите

ПЭДОТ:ПСС приводит к увеличению ионной проводимости [60]. Вторичное допирование ПЭДОТ:ПСС приводит к увеличению электронной, но снижению ионной проводимости [59].

Проводимость ПЭДОТ:ПСС по ионам Li^+ имеет практическое значение для применения ПЭДОТ:ПСС в электрохимических устройствах (металл-ионных аккумуляторах [49], суперконденсаторах [69] и др.). Наличие электропроводности осложняет изучение ионопроводящих свойств ПЭДОТ:ПСС по отношению к ионам конкретного типа [68]. В работе [68] изучали продольный переноса однозарядных ионов H^+ , Na^+ , K^+ и холина в тонких пленках ПЭДОТ:ПСС. Подвижность катионов в ПЭДОТ:ПСС убывала в ряду $\mu(\text{H}^+) > \mu(\text{K}^+) > \mu(\text{Na}^+) > \mu(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NO}^+)$ и оказалась близка к их подвижности в водной среде [68]. Проводимость ПЭДОТ:ПСС по ионам Li^+ составляет порядка 1×10^{-5} См/см [49]. Низкая степень набухания ПЭДОТ:ПСС в органических электролитах существенно ограничивает подвижность ионов Li^+ в его структуре [69].

Для получения пленок ПЭДОТ:ПСС применяют метод ротационного отложения (spin-coating) из водных дисперсий на различные подложки [59, 62, 70]. Недостатками данного метода является сложность получения равномерных покрытий большой толщины и значительная анизотропия электропроводности получаемых пленок [62]. Для нанесения покрытий ПЭДОТ:ПСС также используют методы полива, напыления, струйной печати [63, 70]. При этом для получения равномерных покрытий необходимо дополнительно вводить в состав ПЭДОТ:ПСС пленкообразующие полимеры.

Для пленок ПЭДОТ:ПСС характерна хрупкость и неустойчивость к деформациям растяжения и изгиба [55, 71]. Для улучшения механических характеристик пленок ПЭДОТ:ПСС получают композиты ПЭДОТ:ПСС с полимерами, обладающими пленкообразующими свойствами, гибкостью и эластичностью (полиуретаны и др.) [53–55, 71].

2.2.2. Полимерные смеси на основе ПЭДОТ:ПСС

Одним из способов модификации свойств ПЭДОТ является получение смесей ПЭДОТ:ПСС с различными полимерами. Для этого дисперсию ПЭДОТ:ПСС смешивают с раствором необходимого полимера в воде или водно-органическом растворителе, после чего из полученной смеси получают пленки [72]. ПЭДОТ:ПСС образует смеси со многими водорастворимыми полимерами – полиэтиленгликолями

[73] и полиэтиленоксидами (ПЭО) [54], поливиниловым спиртом [53], поли-N-винилпирролидоном (ПВП) [56], полистирольными латексами [55]. Совместимости водорастворимых полимеров с ПЭДОТ:ПСС способствует образование ими водородных связей с сульфогруппами ПСС [54]. С менее полярными полимерами ПЭДОТ:ПСС проявляет плохую совместимость. Так, ПЭДОТ:ПСС не смешивается в водно-органических растворах с поливинилхлоридом, полистиролом, поликарбонатом [72].

Смешение ПЭДОТ:ПСС с пленкообразующими полимерами может быть использовано для улучшения его механических свойств и получения пленок ПЭДОТ:ПСС, устойчивых в отсутствии подложки. Например, добавление к ПЭДОТ:ПСС поливинилового спирта приводит к уменьшению хрупкости его пленок [53], увеличению их прочности на разрыв [54] и появлению эластических свойств (относительное удлинение до 55%) [54]. Смешение ПЭДОТ:ПСС с полиэтиленоксидами [54] или латексами на основе сополимера стирола и н-бутилакрилата [55] также приводило к увеличению эластичности его пленок.

Смешение ПЭДОТ:ПСС с полиэтиленоксидом (ПЭО) приводит к увеличению ионной проводимости. Кислородные атомы ПЭО способны координировать ионы Li^+ и осуществлять их транспорт в аморфных областях полимера за счет сегментальной подвижности [74]. Введение 25–50 масс.% ПЭО в электроды на основе ПЭДОТ:ПСС приводило к повышению подвижности ионов Li^+ в процессе заряда и разряда [69]. Увеличение ионной проводимости было вызвано в том числе высокой степенью набухания пленок ПЭДОТ:ПСС–ПЭО в органическом электролите, что пространственно облегчает ионный транспорт [69]. В работе [49] показано, что литий-ионная проводимость смеси 36 масс.% ПЭДОТ:ПСС и 64 масс.% ПЭО, составляет 8×10^{-5} См/см, что превосходит проводимости обоих индивидуальных компонентов – ПЭДОТ:ПСС и ПЭО. Синергетическое увеличение ионной проводимости связано с частичным подавлением кристаллизации ПЭО при его взаимодействии с ПСС [49, 69].

Добавление непроводящего полимера к ПЭДОТ:ПСС обычно вызывает снижение его электронной проводимости. Так, электропроводности смесей ПЭДОТ:ПСС с ПВП [56] и поливиниловым спиртом [54, 75] экспоненциально снижаются с уменьшением массового содержания ПЭДОТ:ПСС. Электропроводность смесей зависит не только от их количественного состава, но и от характера фазового разделения компонентов. Например, обработка смесей ПЭДОТ:ПСС и ПВП солями Mg(II) приводила к

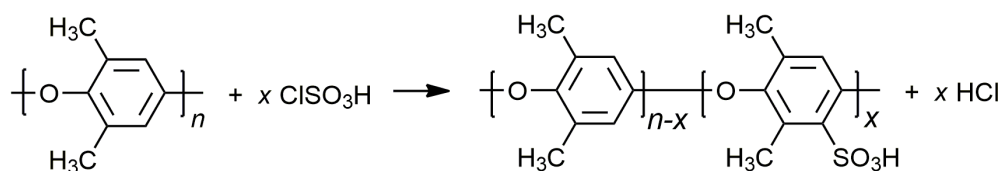
улучшению фазового разделения в структуре композита, что сопровождалось возрастанием электропроводности на 3 порядка [56].

Электропроводность смесей ПЭДОТ:ПСС с полиэтиленгликолями и полиэтиленоксидами может превосходить проводимость индивидуального ПЭДОТ:ПСС на 1–3 порядка [49, 73]. Предполагается, что образование водородных связей между макромолекулами ПСС и ПЭО вызывает экранирование зарядов ПЭДОТ и ПСС, что приводит к сегрегации ПЭДОТ в отдельную электропроводящую фазу. Такие процессы сопровождаются увеличением размеров доменов ПЭДОТ в структуре ПЭДОТ:ПСС и улучшением контакта между ними [54, 73]. Максимальная электропроводность смеси ПЭДОТ:ПСС-ПЭО наблюдается при массовом содержании ПЭДОТ:ПСС в ее составе от 35 до 50% [49, 54, 73]. Эффект увеличения проводимости снижается по мере увеличения молекулярной массы ПЭО [54, 73]. В процессе получения пленки возможна частичная кристаллизация ПЭО; при этом ПЭДОТ:ПСС концентрируется вне сферолитов ПЭО, образуя непрерывную сеть проводящих путей [75].

Таким образом, смешение ПЭДОТ:ПСС с ПЭО позволяет одновременно улучшить его электронную и ионную проводимость. Однако немодифицированный ПЭО обладает относительно низкой литий-ионной проводимостью при комнатной температуре (10^{-8} – 10^{-5} См/см) по причине высокой степени кристалличности [74]. К недостаткам ПЭО также относится его растворимость в алкиленкарбонатах [76], которые являются распространенными электролитами в электрохимических устройствах. Кроме того, ионная проводимость мембран на основе ПЭО отличается низкой селективностью (диффузия ионов Li^+ в их структуре сопровождается током противоионов [74]). Более селективными проводниками являются мембраны на основе литиевых солей полианионов [74], в частности, сульфированный поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид) (сПФО), который также отличается хорошими пленкообразующими свойствами [77] и механической прочностью (модуль упругости ~ 1 ГПа [78]).

2.2.3. Сульфированный полифениленоксид

Методом получения сПФО является сульфирование поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) (ПФО). Сульфирование ПФО проводят хлорсульфоновой кислотой или ацетилсульфатом в хлорированных углеводородных растворителях [79–81]:



Степень сульфирования получаемого сПФО обычно не превышает 50%, поскольку осаждение частично сульфированного продукта препятствует дальнейшему сульфированию [79, 82–84]. Сульфирование ПФО триметилсилил хлорсульфонатом в жестких условиях позволяет получать образцы сПФО со степенями сульфирования до 75–88% [35, 85]. Сульфогруппы в макромолекулах сПФО распределены статистически равномерно [86, 87].

Пленки сПФО получают из растворов сПФО в полярных растворителях методом полива. В гидратированных образцах сПФО наблюдается микрофазовое разделение за счет сегрегации сульфогрупп в ионные кластеры [88]. Возможность образования таких кластеров подтверждается данными молекулярно-динамического моделирования [89]. При увеличении степени сульфирования сПФО ионные кластеры объединяются в непрерывную сетку гидратированных ионных каналов (схема 4), способных к макроскопическому транспорту протонов.

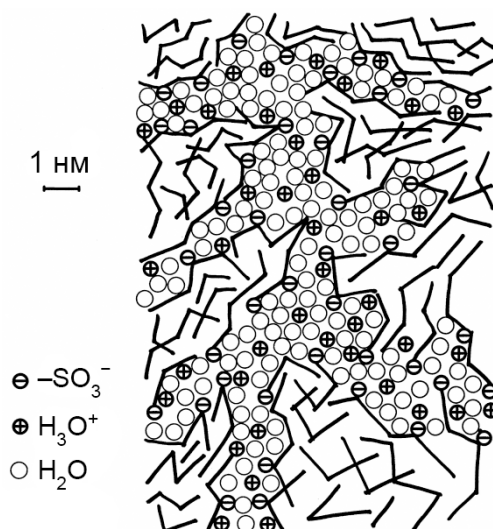


Схема 4. Микроструктура гидратированных мембран на основе сульфированных полиариленов [90].

Образование сетки ионных каналов наблюдается при степенях сульфирования сПФО 15–20% [84, 88] и носит характер перколяционного перехода [88]. Подвижность протонов в ионных каналах обусловлена высокой кислотностью сульфогрупп сПФО ($pK_a \approx -1.2$ [84]). Несульфированные фрагменты в структуре сПФО образуют

гидрофобный каркас, обеспечивающий механическую прочность пленок сПФО и их устойчивость к избыточному набуханию в полярных растворителях [78].

На рис. 3 показано влияние степени сульфирования сПФО на протонную проводимость мембран на его основе по данным работ [35, 78, 81, 83–85, 91].

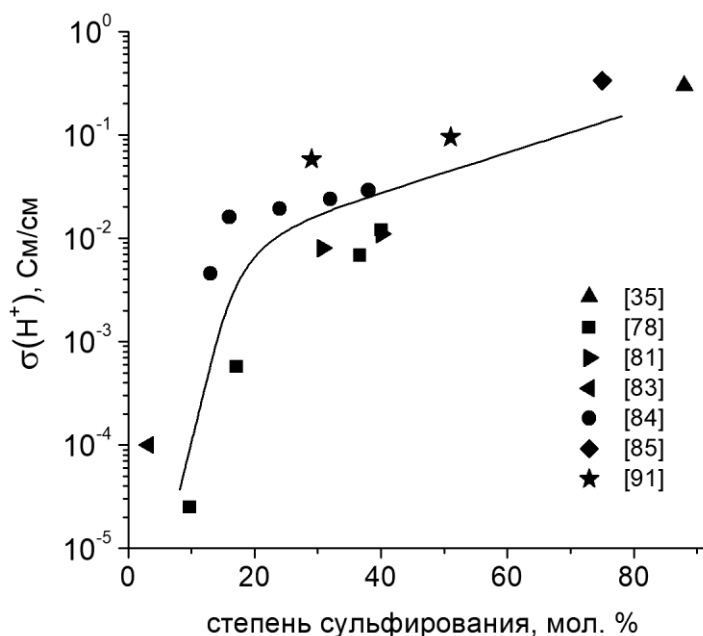


Рисунок 3. Зависимость протонной проводимости сульфированного полифениленоксида от степени сульфирования по данным работ [35, 78, 81, 83–85, 91].

Пленки сПФО со степенями сульфирования менее 10% характеризуются низкими значениями ионной проводимости ($< 10^{-4}$ См/см). Увеличение степени сульфирования до 30–40% приводит к возрастанию ионной проводимости на несколько порядков (рис. 3) за возникновения непрерывной сетки ионных каналов. Протонная проводимость таких мембран сПФО (10^{-2} – 10^{-1} См/см) соизмерима с проводимостью коммерческих протонопроводящих мембран Nafion [78]. Образцы сПФО со степенями сульфирования более 70% растворимы в водной среде [85].

Ионные каналы мембран сПФО способны обеспечивать проводимость не только протонов, но и катионов Na^+ [88, 91] и Li^+ [35, 92], а также диффузию некоторых незаряженных молекул, например, метанола [84]. В работе [92] показано, что мембраны литиевой соли сПФО обеспечивают избирательный транспорт катионов Li^+ (катионное число переноса составляет $t^+ = 0.99$). Мембраны сПФО характеризуются большим коэффициентом диффузии по ионам Li^+ по сравнению с несulfированным ПФО [93]. Увеличение степени сульфирования сПФО с 29 до 52% также приводит к увеличению

литий-ионной проводимости [92]. Зависимость литий-ионной проводимости от степени сульфирования сПФО почти не изучена.

Таким образом, использование ПСС в качестве противоиона к ПЭДОТ позволяет обеспечить дисперсионную устойчивость ПЭДОТ в водной среде. К недостаткам ПЭДОТ:ПСС относятся плохие пленкообразующие свойства и механическая хрупкость. Механические свойства ПЭДОТ:ПСС могут быть улучшены путем его смешения с водорастворимым пленкообразующими полимерами. Однако ПЭДОТ:ПСС не совместим в смесях с большинством термопластичных полимеров [72]. Получение композитов ПЭДОТ с неполярными полимерами и неорганическими материалами может быть основано на совмещении этих компонентов в составе композитных микрочастиц, их получение рассмотрено в следующем разделе.

2.3. Методы получения микрочастиц на основе ПЭДОТ

Получение композитов ПЭДОТ с контролируемой микроструктурой лежит в основе создания материалов на основе ПЭДОТ с большой удельной поверхностью, которые перспективны для применения в качестве электродных материалов в электрохимических источниках тока [94] и сенсорах [95, 96]. Кроме того, ПЭДОТ можно совместить с другими компонентами в составе композитных микрочастиц контролируемой формы и размера; такие композитные частицы могут быть использованы в качестве структурных элементов при создании материалов для различных применений – для электрохимических источников тока [97, 98], электрореологических жидкостей [99, 100], электропроводящих чернил [101].

ПЭДОТ менее склонен к образованию упорядоченных микроструктур по сравнению с другими проводящими полимерами (полианилином и полипирролом) [27, 101–103]. Среди структурированных систем на основе ПЭДОТ наибольший интерес привлекают дисперсии микрочастиц ПЭДОТ в различных растворителях благодаря простоте их переработки [101]. При этом ключевой задачей является управление формой и размерами микрочастиц ПЭДОТ, а также обеспечение их дисперсионной устойчивости в растворителях [79].

Для получения частиц ПЭДОТ контролируемой морфологии используют как классическую окислительную полимеризацию ЭДОТ, так и матричную полимеризацию ЭДОТ в присутствии структурообразующих матриц.

Окислительная полимеризация ЭДОТ в водной среде, как правило, не позволяет контролировать морфологию получаемого ПЭДОТ. Например, полимеризация ЭДОТ под действием персульфата аммония приводит к получению агрегированных частиц ПЭДОТ неправильной формы [5]. Варьирование состава реакционной среды в ряде случаев позволяет получать ПЭДОТ с частично упорядоченной морфологией [17, 104, 105]. Предполагается, что морфология ПЭДОТ определяется кинетикой накопления и роста его олигомеров, которые представляют собой нановолокна и могут служить матрицей для полимеризации ЭДОТ [17, 105]. При этом на морфологию продукта оказывают влияние различные параметры реакционной среды, такие как состав растворителя [17, 104], природа и концентрация окислителя [17, 105], природа противоионов к ПЭДОТ [44, 104, 106]. Например, полимеризацией ЭДОТ в водно-спиртовой среде под действием FeCl_3 может быть получен ПЭДОТ с коралловидной микроструктурой [17].

Более широкие возможности контроля формы и размера частиц ПЭДОТ обеспечиваются при введении в полимеризационную среду структурообразующих матриц, которые локализуют получаемый ПЭДОТ в определенных областях реакционной среды. В качестве таких компонентов могут выступать мицеллярные системы («мягкие» матрицы) и твердые микрочастицы различной химической природы («жесткие» матрицы) [101].

2.3.1. Матричная полимеризация 3,4-этилендиокситиофена

В качестве «мягких» матриц для полимеризации ЭДОТ применяют анионные ПАВ (додецилбензолсульфокислоту и др.), которые стабилизируют эмульсию ЭДОТ в водной среде [4, 23]. Последующее добавление водорастворимого окислителя приводит к образованию дисперсионно устойчивых наночастиц ПЭДОТ размером от 35 до 120 нм [4, 23].

Эмульсионная полимеризация широко используется для получения моодисперсных нано- и микрочастиц на основе различных полимеров [107], однако в случае полимеризации ЭДОТ такой подход не позволяет полностью контролировать морфологию получаемых частиц ПЭДОТ, они принимают геометрически неправильную форму и имеют широкое, как правило, бимодальное распределение по размерам [4, 23, 101]. В работе [108] показано, что ультразвуковая обработка реакционной среды в процессе эмульсионной полимеризации ЭДОТ приводит к

получению частиц ПЭДОТ близкой к сферической формы с более узким унимодальным распределением по размерам в диапазоне 50–100 нм.

В качестве мягких матриц также могут быть использованы амфифильные полимеры – поли(N-винилпирролидон), ПЭО и их производные, которые позволяют получать микрочастицы ПЭДОТ, имеющие близкую к сферической форму [109–111]. В частности, везикулы на основе поли(N-винилпирролидона) в водной среде способны концентрировать растущие олигомеры ЭДОТ [109]. Это приводит к образованию полых микросфер ПЭДОТ, которые, однако, характеризуются широким распределением по размерам [109, 110]. Использование в качестве матрицы везикул на основе цетилтриметиламмоний бромид и додецилбензолсульфоната натрия также приводит к образованию полых сфер ПЭДОТ с широким распределением по размерам (от 50 до 950 нм) [111]. Монодисперсные микрочастицы ПЭДОТ удастся получить при использовании в качестве стабилизаторов производных ПЭО, содержащих реакционноспособные функциональные группы, которые образуют химические связи с поверхностью растущих микрочастиц ПЭДОТ [112].

Более гибким подходом к получению микрочастиц ПЭДОТ контролируемой морфологии служит полимеризация ЭДОТ в присутствии механически жестких микрочастиц матрицы, сохраняющих геометрическую форму и размеры. Полимеризация ЭДОТ на поверхности «жестких» матриц приводит к образованию двухкомпонентных композитов с морфологией типа «ядро-оболочка». Частица матрицы (ядро) определяет размер и форму композитной частицы и окружена оболочкой ПЭДОТ. При этом возможно объединить в получаемых композитных частицах функциональные свойства ПЭДОТ и матрицы, например, электропроводность ПЭДОТ и термопластичность [55, 113] или механическую гибкость [114] матрицы. Кроме того, растворение частицы матрицы после нанесения на нее покрытия ПЭДОТ позволяет получать полые микрокапсулы ПЭДОТ [115].

Важной задачей является управление толщиной оболочки ПЭДОТ на поверхности частиц матрицы. Во-первых, это является способом контроля содержания ПЭДОТ в получаемом композите [27]. Во-вторых, толщина оболочек ПЭДОТ оказывает влияние на их механическую устойчивость. Так, оболочки ПЭДОТ толщиной 5–15 нм после удаления частиц матрицы коллапсируют в дискообразные наночастицы [115, 116], в то

время как оболочки ПЭДОТ толщиной более 15 нм способны сохранять сферическую форму и в отсутствие частицы-подложки [109, 115].

Нанесение ПЭДОТ на поверхность частиц матрицы проводят методом адсорбции ПЭДОТ либо матричной полимеризации ЭДОТ.

При проведении адсорбции ПЭДОТ на жесткие матрицы используют модифицированные формы ПЭДОТ, обладающие дисперсионной устойчивостью в водной среде, например, дисперсии ПЭДОТ:ПСС [117] или ПЭДОТ, содержащий гидрофильные функциональные группы [115]. Адсорбция приводит к образованию нанослоев ПЭДОТ толщиной 3–20 нм на поверхности частиц матрицы [115, 117]. Недостатком описанного подхода является обратимость адсорбции ПЭДОТ, а также сложность контроля толщины оболочки ПЭДОТ, поскольку она ограничена толщиной адсорбционного слоя (5–20 нм [115, 117]).

Полимеризацию ЭДОТ в присутствии жестких матриц проводят под действием окислителей либо электрохимически. В случае электрохимической полимеризации микрочастицы матрицы создают на поверхности анода исключенный объем, в котором образование ПЭДОТ невозможно, рост проводящего полимера происходит в полостях между частицами матрицы [118–120]. При последующем вымывании частиц матрицы органическим растворителем возможно получение пористых пленок ПЭДОТ с развитой поверхностью [118–120].

Полимеризация ЭДОТ на жестких матрицах под действием химических окислителей позволяет получать композитные микрочастицы ПЭДОТ с морфологией типа «ядро-оболочка». Функцию жестких матриц могут выполнять микрочастицы различной химической природы, в частности, сферические микрочастицы диоксида кремния [115, 116, 121], углерода [122], магнетита [123], а также полимерные микрочастицы [27, 55, 95, 102, 115]. Среди них особый интерес представляют полистирольные латексные частицы (Л) по причине простоты их получения и возможности контроля размера частиц в широком диапазоне (10^{-2} – 10^1 мкм) [107, 124]. К достоинствам полистирольных частиц относится их растворимость в органических растворителях, что позволяет при необходимости удалять полистирольные ядра из композитных частиц Л|ПЭДОТ [95, 115].

2.3.2. Композиты ПЭДОТ с полистирольными латексами

При проведении полимеризации ЭДОТ в дисперсии полистирольного латекса необходимо обеспечить агрегативную устойчивость латексных частиц в реакционной среде, чтобы сделать их поверхность доступной для формирования оболочек ПЭДОТ. Кроме того, полимеризация ЭДОТ может протекать не только на поверхностях латексных частиц с образованием оболочек ПЭДОТ, но и вне частиц с образованием побочного продукта – частиц ПЭДОТ геометрически неправильной формы [27]. Поэтому важной задачей является локализация получаемого ПЭДОТ на поверхности частиц матрицы.

Одним из способов решения указанных задач является предварительная адсорбция ионного ПАВ на поверхность частиц матрицы [102]. Адсорбция ПАВ повышает агрегативную устойчивость латексных частиц в реакционной среде за счет их электростатической стабилизации. При этом ЭДОТ, являясь гидрофобным и малорастворимым соединением, концентрируется на поверхности полистирольных частиц в адсорбционном слое ПАВ (схема 5).

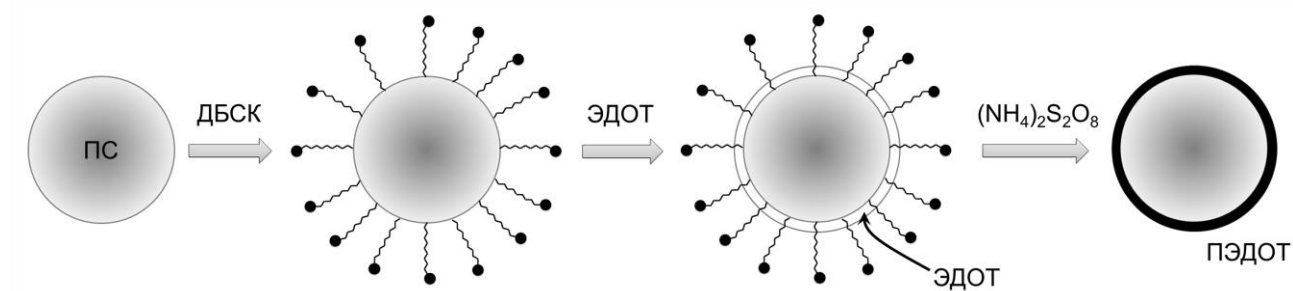


Схема 5. Схема получения оболочек ПЭДОТ на поверхности полистирольного латекса, стабилизированного додецилбензолсульфоновой кислотой [102].

Полимеризация ЭДОТ преимущественно протекает на поверхностях частиц матрицы, где концентрация мономера повышена по сравнению с его концентрацией в дисперсионной среде, что и приводит к образованию сферических оболочек ПЭДОТ толщиной около 7 нм [102].

Аналогичный результат достигается при использовании вместо ПАВ поли(N-винилпирролидона) (ПВП) [27, 125, 126]. В этом случае реализуется стерическая стабилизация полистирольных частиц в дисперсии. На поверхностях полистирольных частиц образуются адсорбционные слои ПВП толщиной около 20 нм [27], в которых концентрируется ЭДОТ, что в дальнейшем способствует образованию сферических оболочек ПЭДОТ:ПВП при полимеризации. Указанный подход может быть использован

для получения наноразмерных оболочек ПЭДОТ:ПВП толщиной 7–23 нм [27, 126]. Однако попытки увеличения толщины оболочки ПЭДОТ приводят к образованию крайне неоднородных покрытий и фазы ПЭДОТ вне латексных частиц [27] (рис. 4). Таким образом, оболочки ПЭДОТ однородны только в том случае, если их толщина не превышает толщину адсорбционного слоя ПВП.

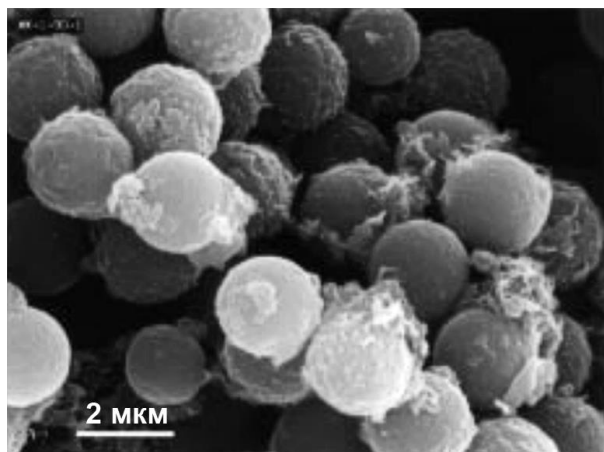


Рисунок 4. СЭМ-изображение микрочастиц Л|ПЭДОТ, полученных в присутствии ПВП; содержание ПЭДОТ в композите составляет 17.3 масс.% [27].

Одним из наиболее эффективных способов получения оболочек проводящих полимеров на частицах полистирольного латекса является подход «набухание-диффузия-межфазная полимеризация» (SDIPM) [100, 127, 128]. Данный подход основан на способности латексных частиц набухать в ЭДОТ [100, 129] и других мономеров проводящих полимеров (анилине [127] и пирроле [128]). Полистирольные частицы предварительно насыщают мономером, после чего помещают в водный раствор, содержащий окислитель. Мономер диффундирует из объема латексных частиц в дисперсионную среду, где полимеризуется под действием окислителя. В результате процесс полимеризации локализуется на границе раздела фаз, что приводит к образованию сферических оболочек проводящего полимера (схема 6).

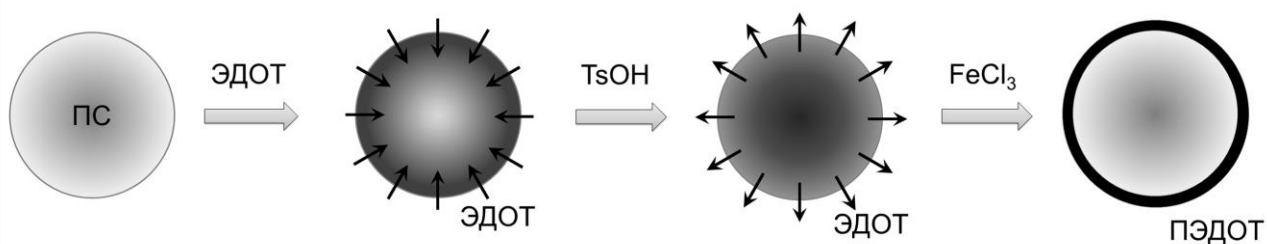


Схема 6. Схема получения оболочек ПЭДОТ на поверхности полистирольного латекса методом полимеризации на границе раздела фаз [100, 129].

Температура реакционной среды, концентрация ЭДОТ и скорость добавления TsOH оказывают влияние на скорость диффузии ЭДОТ из латексных частиц в водную фазу, скорость его полимеризации и степень конверсии [129]. Оптимизация этих условий позволяет получать частицы с оболочками ПЭДОТ толщиной 10–50 нм [100, 129]. Полученные покрытия ПЭДОТ характеризуются выраженной шероховатостью [100, 129] (рис. 5), при этом неравномерность оболочек ПЭДОТ нарастает с увеличением их толщины [129].

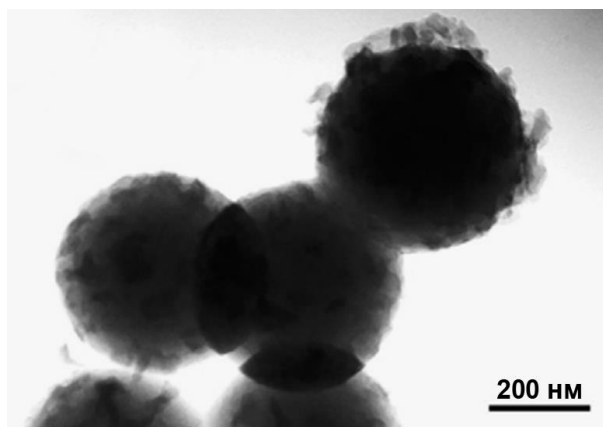


Рисунок 5. ПЭМ-изображение микрочастиц Л|ПЭДОТ с морфологией типа «ядро-оболочка», полученных полимеризацией ЭДОТ на границе раздела фаз [129].

Для частиц Л|ПЭДОТ, также как и для индивидуального ПЭДОТ, характерна низкая дисперсионная устойчивость в водной среде и органических растворителях. Дисперсионная устойчивость исходных латексных частиц Л обеспечивается введением в реакционную среду ПАВ или стерических стабилизаторов [27, 102]. Однако образование оболочек ПЭДОТ на поверхности частиц Л может приводить к разрушению дисперсий. Например, частицы Л|ПЭДОТ:ПВП обладают агрегативной устойчивостью только в том случае, если слой ПЭДОТ находится в пределах слоя стерического стабилизатора ПВП толщиной 13 нм [27, 130]. Кроме того, присутствие стерического стабилизатора негативно влияет на проводящие свойства микрочастиц Л|ПЭДОТ, поскольку нарушает целостность оболочек ПЭДОТ [125] и обладает электроизоляционными свойствами. Так, электропроводность композитов Л|ПЭДОТ:ПВП составляет 0.005 См/см [27, 126], что на 3 порядка ниже проводимости индивидуального ПЭДОТ (2 См/см [27]).

Альтернативным подходом к обеспечению дисперсионной устойчивости микрочастиц Л|ПЭДОТ может являться внедрение в их оболочки высокомолекулярных противоионов PSS^{n-} , поскольку комплексы ПЭДОТ:ПСС обладают высокой

агрегативной устойчивостью. Однако в литературе представлено небольшое число исследований, направленных на получение частиц ПЭДОТ:ПСС с контролируемой микроструктурой. Так, показана возможность получения нанослоев ПЭДОТ:ПСС на поверхности полистирольных латексных частиц путем адсорбции [117], а также путем эмульсионной полимеризации стирола в присутствии ПЭДОТ:ПСС в качестве стабилизатора эмульсии [114, 131].

Таким образом, получение микрочастиц ПЭДОТ контролируемой формы и размера является сложной и не до конца решенной задачей. Полимеризация ЭДОТ на мягких матрицах не позволяет контролировать форму и размер получаемых частиц, в то время как полимеризация на жестких матрицах позволяет получать только тонкие ($h < 20$ нм) и механически нестабильные покрытия ПЭДОТ. Наиболее перспективным подходом к получению микрочастиц ПЭДОТ заданной морфологии является полимеризация ЭДОТ на поверхности предварительно набухших в ЭДОТ полистирольных латексных частицах. Общим недостатком описанных в литературе микрочастиц Л|ПЭДОТ является низкая дисперсионная устойчивость. Возможность получения дисперсионно устойчивых микрочастиц состава Л|ПЭДОТ:ПСС практически не рассмотрена в литературе.

2.4. Связующие на основе ПЭДОТ для литий-ионных аккумуляторов

2.4.1. Структура композитных катодов литий-ионных аккумуляторов

Литий-ионные аккумуляторы являются химическими источниками тока, имеющими большое практическое значение в различных областях промышленности, в частности, для создания портативных электронных устройств, электротранспорта и систем хранения возобновляемой энергии [132]. Основными составляющими элементами аккумулятора являются катод и анод, разделенные сепаратором и слоем органического электролита, сольватирующего ионы Li^+ . Анод и катод представляют собой материалы, способные к (де)интеркаляции ионов Li^+ . Катодный и анодный материал наносят на токосъемник – металлическую фольгу, соединенную с электрической цепью аккумулятора (схема 7).

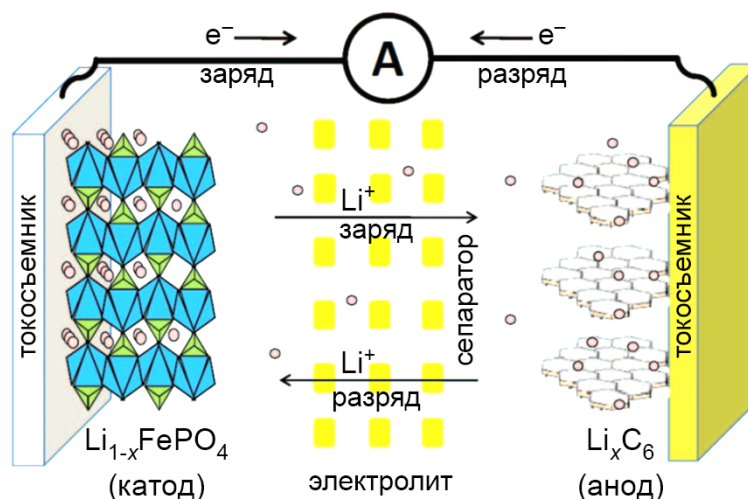


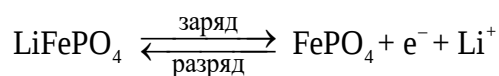
Схема 7. Устройство литий-железо-фосфатного аккумулятора [133].

Ключевой характеристикой электродов аккумулятора является удельная емкость – количество запасаемого заряда, отнесенное к массе электрода или массе электрохимически активного компонента в его составе. Теоретическая емкость активного компонента определяется по формуле [134]:

$$Q = nF/M ,$$

где n – число электронов, принимающих участие в токообразующей реакции, F – постоянная Фарадея, M – эквивалентная масса активного компонента. Известные на настоящий момент катодные материалы характеризуются более низкой удельной емкостью по сравнению с анодными [132], поэтому повышение емкости катодов является важной задачей. Одним из перспективных катодных материалов является феррофосфат лития (LiFePO_4), к его преимуществам относится низкая стоимость, относительно высокая теоретическая емкость (170 мА·ч/г) и постоянное значение напряжения (~3.2 В отн. Li/Li^+), слабо зависящее от степени заряда [132, 135].

При заряде литий-железо-фосфатного аккумулятора под действием разности потенциалов происходит окисление Fe(II) , что сопровождается деинтеркаляцией ионов Li^+ из кристаллической решетки LiFePO_4 , их диффузией через электролит и последующей интеркаляцией в материал анода (схема 7). При разряде катода протекает обратный процесс:



Таким образом, LiFePO_4 обменивается ионами Li^+ с электролитом и электронами с токосъемником. Однако для LiFePO_4 характерна низкая скорость диффузии ионов Li^+ [136] и крайне низкая электропроводность (~ 10^{-9} См/см) [135]. Для обеспечения

удовлетворительных характеристик аккумулятора электропроводность катода должна составлять не менее 10^{-2} См/см [137]. Для облегчения ионного транспорта активный компонент вводят в структуру катода в виде микрочастиц LiFePO_4 размером порядка 200 нм; малый размер частиц позволяет сократить диффузионный путь ионов Li^+ в кристаллической структуре LiFePO_4 . Для повышения электропроводности частицы LiFePO_4 покрывают тонкими слоями электропроводящего материала – как правило, углеродом [138] или проводящим полимером [139]. Нанесение электропроводящего покрытия обеспечивает электронный транспорт к участкам (де)интеркаляция ионов лития на поверхности частиц LiFePO_4 .

Для получения катода к частицам LiFePO_4 добавляют полимерное связующее, которое обеспечивает механическую целостность получаемого композитного катода и его адгезию к токосъемнику. Традиционным связующим для LiFePO_4 является поливинилиденфторид (ПВДФ). Поскольку ПВДФ не обладает электропроводящими свойствами, в его состав необходимо дополнительно вводить электропроводящий компонент (как правило, мелкодисперсную ацетиленовую сажу) с целью обеспечения электронного транспорта между отдельными частицами активного материала в составе катода [140]. Получаемый катод смачивают органическим электролитом на основе соли Li , который заполняет поры катода, обеспечивая транспорт ионов Li^+ между частицами LiFePO_4 . Таким образом, катод представляет собой многокомпонентный пористый композит (рис. 6).

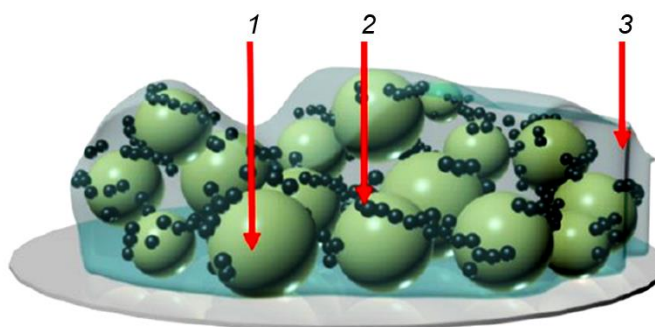


Рисунок 6. Строение электрода литий-ионного аккумулятора; 1 – частицы активного материала, 2 – частицы сажи, 3 – полимерное связующее [141].

Входящие в состав катода вспомогательные компоненты – полимерное связующее и электропроводящий компонент – составляют значительную долю в композитном катоде (15–20 масс.% [142]), однако не вносят вклад в его емкость. В то же время важной задачей является максимизация запасаемой энергии, приходящейся на единицу массы, площади и объема электрода [143–145], что делает необходимым разработку

новых композитных катодов с повышенным содержанием LiFePO_4 . Это позволит увеличить емкость аккумуляторов, а также снизить стоимость их производства за счет сокращения количеств используемых материалов – площадей сепараторов и токосъемников, объема электролита [146].

Нанесение композитного катода на токосъемник производят из суспензии в растворителе. Традиционным растворителем для приготовления композитных катодов является N-метил-2-пирролидон (НМП), что обусловлено его способностью растворять связующее – ПВДФ. Однако высокая стоимость, токсичность и горючесть НМП обуславливает необходимость отказа от ПВДФ и разработки альтернативных полимерных связующих, перерабатываемых из водной среды [147].

Многократный перезаряд электрода в процессе эксплуатации сопровождается циклическим изменением объема частиц активного материала (на 7% в случае LiFePO_4), возникающее при этом механическое напряжение приводит к постепенному разрушению проводящих контактов между частицами электропроводящей сажи, что сопровождается снижением емкости электрода [141, 148]. Снижение емкости также обусловлено присутствием связующего ПВДФ, которое обладает электроизоляционными свойствами и блокирует часть проводящих путей в электроде [149]. Таким образом, многокомпонентное строение является недостатком традиционных электродов литий-ионных аккумуляторов.

2.4.2. ПЭДОТ как связующее для катодов литий-ионных аккумуляторов

Перспективным подходом к улучшению эксплуатационных характеристик металл-ионных аккумуляторов является разработка электропроводящих полимерных связующих в качестве альтернативы традиционным компонентам – ПВДФ и электропроводящей саже. Обладая электропроводностью и адгезивными свойствами, проводящие полимеры могут одновременно выполнять функции проводящего компонента и связующего [150]. Это позволяет использовать проводящий полимер в качестве единственного вспомогательного компонента в составе электрода и за счет этого повысить содержание электрохимически активного компонента. Например, в работе [137] показано, что введение 0.4 масс.% связующего ПЭДОТ:ПСС достаточно для обеспечения электропроводности и механической целостности катода на основе LiCoO_2 (99.6 масс.%). Возможность использования настолько низких количеств

связующего обусловлена образованием ПЭДОТ:ПСС электропроводящих нанослоев толщиной около 10 нм на поверхности частиц LiCoO_2 [137].

К достоинствам электропроводящих полимеров также относится относительно высокая эластичность. Например, эластичные свойства связующего на основе ПЭДОТ и альгината натрия [148] позволяют ему адаптироваться к изменению объема частиц LiFePO_4 , что повышает стабильность емкости электрода по сравнению с электродами, содержащими в качестве электропроводящего компонента сажу [148]. Еще одним преимуществом ПЭДОТ:ПСС перед частицами сажи является его меньшая склонность к агрегации в процессе приготовления и эксплуатации электрода, что повышает однородность строения композитного катода [151]. Для ПЭДОТ:ПСС также характерна более высокая плотность упаковки по сравнению с электропроводящей сажей, что способствует получению электродов с повышенным содержанием LiFePO_4 в единице объема и высокой объемной емкостью [137, 152].

Среди электропроводящих полимеров ПЭДОТ является наиболее перспективным связующим для электродов литий-ионных аккумуляторов [153], что обусловлено высокой электропроводностью и электрохимической устойчивостью этого полимера в широком диапазоне потенциалов от 2.5 до 4.2 В отн. Li/Li^+ [154]. Замена традиционных компонентов – ПВДФ и сажи – на ПЭДОТ увеличивает емкость катодов литий-ионных аккумуляторов при высоких плотностях тока [155–157].

В работах [156, 158] композитные катоды на основе LiFePO_4 и ПЭДОТ получали путем *in situ* электрохимической полимеризации 3,4-этилендиокситиофена в присутствии LiFePO_4 . Однако полученные электроды характеризовались рядом недостатков: высоким содержанием связующего ПЭДОТ (30–70 масс.% [156, 158]) и загрязненностью непрореагировавшим мономером [156]. По этой причине, более распространенной методикой приготовления катодов является смешение LiFePO_4 с дисперсией связующего ПЭДОТ [142, 159, 160].

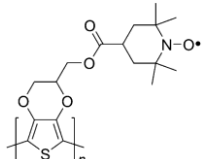
В табл. 1 приведены характеристики литий-железо-фосфатных катодов, полученных со связующими на основе ПЭДОТ и его производных. Емкость, нормированная на массу активного материала (C), зависит от глубины протекания электрохимической реакции (степени (де)интеркаляции Li^+ в LiFePO_4) и ограничена теоретической емкостью LiFePO_4 – 170 мА·ч/г. Емкость, нормированная на общую

массу катода (C_K), характеризует энергоёмкость конечного композитного катода и зависит не только от степени превращения LiFePO_4 , но и от его содержания в катоде:

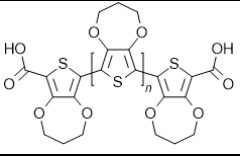
$$C_K = wC,$$

где w – массовая доля активного материала в катоде.

Таблица 1. Состав и ёмкость литий-железо-фосфатных катодов со связующими на основе ПЭДОТ и его производных; C – удельная ёмкость при скорости $C/5$ (разряд за 5 ч)¹, нормированная на массу активного материала; C_K – удельная ёмкость при скорости $C/5$, нормированная на общую массу композитного катода.

Содержание активного материала*	Проводящий полимер	Дополнительные компоненты	Растворитель связующего	C , мА·ч/г	C_K , мА·ч/г	Ссылка
99.5% LiFePO_4	0.5% ПЭДОТ:ПСС	–	H_2O	147	146	[142]
96% $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$	1% ПЭДОТ:ПСС	2% сажи, 1% карбокси-метилцеллюлозы	H_2O	146	140	[161]
94% LiFePO_4	2% ПЭДОТ:ПСС	2% сажи, 2% LA-133 (сополимер акрилонитрила)	H_2O	145	136	[162]
92% LiFePO_4	4% ПЭДОТ:ПСС	4% карбокси-метилцеллюлозы	H_2O	161	148	[163]
92% LiFePO_4	8% ПЭДОТ:ПСС	–	H_2O	128	118	[155, 159]
90% LiFePO_4	6% ПЭДОТ:ПСС	4% карбоксиметил-хитозана	H_2O	150	135	[152]
85% LiFePO_4	10% 	5% сажи	CH_3CN	111	94	[164]
84% LiFePO_4	5.5% ПЭДОТ-ОТs	10% сажи, 0.5% карбокси-метилцеллюлозы	H_2O	135	113	[165]
80% LiFePO_4	20% ПЭДОТ-BF4	–	NMP	140	112	[156]

¹ Скорости (силы тока) гальваностатического заряда и разряда обозначают в единицах «С». Сила тока « C/n » соответствует теоретическому времени заряда или разряда n часов. Учитывая, что теоретическая ёмкость LiFePO_4 составляет 170 мАч/г, плотность тока « $C/5$ » равна 34.0 мА/г.

Содержание активного материала*	Проводящий полимер	Дополнительные компоненты	Растворитель связующего	C, мА·ч/г	C _к , мА·ч/г	Ссылка
80% LiFePO ₄		альгинат натрия	NMP	163	130	[148]
79% LiFePO ₄	7% ПЭДОТ:ПСС	7% сажи 7% ПВДФ	NMP– H ₂ O	140	110	[160]
33.5% LiFePO ₄	66.5% ПЭДОТ-BF ₄	–	CH ₂ Cl ₂	160	54	[158]

* Общее содержание активного материала, включая массу электропроводящего углеродного покрытия на поверхности его частиц, которая составляет около 2 масс.% от массы LiFePO₄.

Как следует из табл. 1, использование связующего ПЭДОТ:ПСС позволяет получать композитные катоды с более высокими нагрузками активного компонента (>90% LiFePO₄) и более высокими значениями емкостей катодов (C_к > 130 мА·ч/г) по сравнению с другими связующими на основе политиофенов. По-видимому, это связано с хорошей диспергируемостью комплексов ПЭДОТ:ПСС, что снижает их порог перколяции в электроде. Достоинством использования ПЭДОТ:ПСС также является возможность переработки электрода из водной среды без использования токсичных органических растворителей (табл. 1).

2.4.1. Подходы к улучшению характеристик связующих на основе ПЭДОТ:ПСС

Механические свойства являются одной из важнейших характеристик электродов литий-ионных аккумуляторов, оказывающей значительное влияние на срок их службы. Электрод подвергается механическому воздействию в процессе изготовления (на стадиях каландрования, нарезки и набухания в электролите), а также в процессе работы вследствие циклического изменения объема частиц активного материала при (де)интеркаляции ионов Li⁺ [166]. Механические напряжения могут вызывать растрескивание электрода и его отслаивание от токосъемника, что приводит к нарушению электрического контакта частиц активного материала с электрической цепью, и вызывает снижение емкости аккумулятора [167].

Механические свойства электродных композитов определяются механической прочностью полимерного связующего и его адгезией к компонентам электродного композита и металлическому токосъемнику. Кроме того, на механические свойства

электродных композитов оказывает влияние содержание полимерного связующего в композите – при уменьшении массовой доли связующего сила адгезии композита к токосъемнику снижается [166, 168]. Поскольку разработка высокеемких электродов подразумевает минимизацию содержания полимерного связующего, важность его адгезионных свойств возрастает. Массовое содержание связующих в таких электродах должно быть сбалансировано с учетом емкостных и механических характеристик получаемого композитного электрода [167]. В меньшей степени на механические свойства электродов оказывают другие факторы – толщина углеродного покрытия [166–167], шероховатость фольги-токосъемника [167], методика смешения компонентов электрода [166], условия его каландрования [167].

Недостатком связующего ПЭДОТ:ПСС является его хрупкость и более низкая адгезия к металлическому токосъемнику по сравнению с традиционным связующим ПВДФ [137]. Возможным объяснением низкой адгезионной способности ПЭДОТ:ПСС могут служить его гидрофильные свойства, обуславливающие низкое сродство к гидрофобной поверхности металла [137]. Для улучшения механических и адгезионных свойств связующих ПЭДОТ:ПСС в их состав вводят совместимые пленкообразующие полимеры – полисахариды [148, 152], полиэтиленоксид [49], полиакриловую кислоту [169], бутадиен-стирольный каучук [33].

Важной характеристикой электродного материала является его проводимость по ионам Li^+ . При использовании связующего ПВДФ его высокая пористость обеспечивает эффективный контакт между поверхностью частиц активного материала и электролитом. Связующие на основе ПЭДОТ:ПСС обеспечивают меньшую пористость катода, чем частицы электропроводящей сажи [137], что ограничивает доступность электролита к частицам активного материала [149]. По этой причине необходимо обеспечить достаточную ионную проводимость связующего, что позволит создать альтернативу ионному транспорту в порах [149]. Например, связующие на основе поликарбоновых кислот обеспечивают перенос ионов лития карбоксильными группами, что вносит вклад в общую ионную проводимость электрода [170].

Таким образом, важной задачей является разработка полимерных связующих, обладающих как электронной, так и ионной проводимостью. В работе [171] в качестве связующего использовали сополимер поли(3-гексилтиофен)-блок-полиэтиленоксид, политиофеновый блок в состав сополимера обеспечивал электропроводность, а

полиэтиленоксидный - ионную проводимость. К недостаткам данного подхода можно отнести сложность синтеза сополимера и низкое значение его электропроводности (7×10^{-6} См/см [171]). Полимерные связующие со смешанной проводимостью также могут быть получены путем смешения электропроводящих и ионопроводящих полимеров. В качестве электропроводящих полимеров предложено использовать производные политиофенов, в качестве ионопроводящих – полиэтиленгликоль [149], ПЭО [49] или полиакриловую кислоту [169].

На основе приведенных данных можно сделать вывод, что ПЭДОТ:ПСС является перспективным связующим для применения в составе катодных материалов на основе LiFePO_4 , однако его использование предпочтительно в виде смесей с пленкообразующими и ионопроводящими компонентами. Можно предположить, что в качестве таких компонентов могут быть использованы ПЭО или сПФО. Перспективность использования указанных полимеров обусловлена их пленкообразующими и ионопроводящими свойствами, возможностью переработки из растворителей на водной основе, а также электрохимической устойчивостью [49, 172]. Кроме того, для сПФО характерна совместимость с ПЭДОТ и с ПСС. Так, сПФО образует с ПЭДОТ растворимые интерполиэлектrolитные комплексы [35], а также смешивается с сульфированным полистиролом во всех соотношениях, что обусловлено взаимодействием между ними за счет образования водородных связей [84, 173]. Это позволяет ожидать совместимость сПФО и с комплексом ПЭДОТ:ПСС.

2.5. Постановка задачи

Анализ литературных данных показал, что матричная полимеризация ЭДОТ является одним из основных подходов к получению материалов на основе ПЭДОТ. В литературе подробно описана матричная полимеризация ЭДОТ в растворах ПСС и других полисульфокилот, приводящая к получению интерполиэлектrolитных комплексов ПЭДОТ:матрица, обладающих дисперсионной устойчивостью в водной среде. Недавние исследования позволили продвинуться в понимании структуры композитных пленок ПЭДОТ:ПСС и разработать методы увеличения их электропроводности на несколько порядков.

Однако классическая матричная полимеризация не позволяет контролировать форму и размер частиц ПЭДОТ:ПСС в дисперсии, что является важным для ряда практических применений. Для получения частиц ПЭДОТ заданной морфологии перспективно использовать «жесткие» матрицы, сохраняющие форму в процессе синтеза ПЭДОТ и позволяющие привносить в ПЭДОТ новые функциональные свойства. Простейшим примером таких матриц являются сферические полистирольные микрочастицы. Выбор данного объекта исследования обусловлен простотой получения полистирольных латексных частиц различных размеров, а также их термопластичными свойствами. Кроме того, поверхность полистирольных частиц может быть модифицирована сульфогруппами, что будет способствовать улучшению их совместимости с ПЭДОТ за счет образования солевых связей. Сульфированные полистирольные частицы являются коллоидным аналогом известной из литературы матрицы ПСС, что делает их особенно удобным объектом для изучения влияния топологии полимерной матрицы на строение продуктов матричной полимеризации ЭДОТ.

На момент постановки данной работы в литературе были представлены лишь отдельные примеры получения композитов ПЭДОТ с полистирольными латексами. Полученные композиты характеризовались либо крайне небольшой толщиной (~10 нм) оболочек ПЭДОТ, либо выраженной неравномерностью оболочек по толщине и склонностью к агрегации. Композиты ПЭДОТ с сульфированными полистирольными латексами описаны не были.

Интерес представляет возможность полимеризации ЭДОТ в смеси латексных частиц и раствора ПСС. Такой подход может позволить решить проблему низкой дисперсионной устойчивости микрочастиц латекс-ПЭДОТ. Совместное использование матриц различной топологии (ПСС и латексных частиц) может привести к объединению в составе продукта диспергируемости, характерной для ПЭДОТ:ПСС, и правильной сферической формы, характерной для латексных частиц. Однако данный подход не был рассмотрен в литературе.

К недостаткам композитов ПЭДОТ:ПСС относятся плохие пленкообразующие свойства и механическая хрупкость. Для получения пленок на основе ПЭДОТ:ПСС используют методы ротационного отложения и химического осаждения ПЭДОТ из газовой фазы. Однако наиболее доступным методом представляется полив пленок из

смесей ПЭДОТ:ПСС с водорастворимыми пленкообразующими полимерами. Один из наиболее ярких представителей таких полимеров – полиэтиленоксид – позволяет одновременно улучшить пленкообразующие свойства, электронную и ионную проводимость ПЭДОТ:ПСС. Однако с точки зрения практического применения в электрохимических устройствах более перспективным пленкообразующим компонентом представляется сульфированный полифениленоксид (сПФО), для которого характерны высокая механическая прочность, устойчивость к органическим электролитам, высокая ионная проводимость и селективность ионного транспорта. На момент постановки работы композиты ПЭДОТ:ПСС-сПФО в литературе описаны не были.

Таким образом, цели и задачи настоящей работы заключались в получении сферических микрочастиц на основе сульфированного полистирольного латекса и ПЭДОТ, обладающих электропроводностью и дисперсионной устойчивостью в водной среде, установлении влияния топологии полимерной матрицы на строение и физико-химические свойства композитов ПЭДОТ-матрица, получении электропроводящих пленкообразующих композитов на основе ПЭДОТ:ПСС и их применении в качестве связующих компонентов в электродах металл-ионных аккумуляторов.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Реагенты и растворители

- *Мономер и окислители*

3,4-этилендиокситиофен (ЭДОТ, Sigma Aldrich), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Reanal, Венгрия) и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Panreac, Испания) использовали без дополнительной очистки.

- *Полимерные матрицы*

Сшитый полистирольный латекс (Л) предоставлен компанией LG Chem (Республика Корея). На рис. 7 приведено ПЭМ-изображение частиц Л и их распределение по размерам, средний размер частиц по данным ПЭМ составил 5.8 мкм.

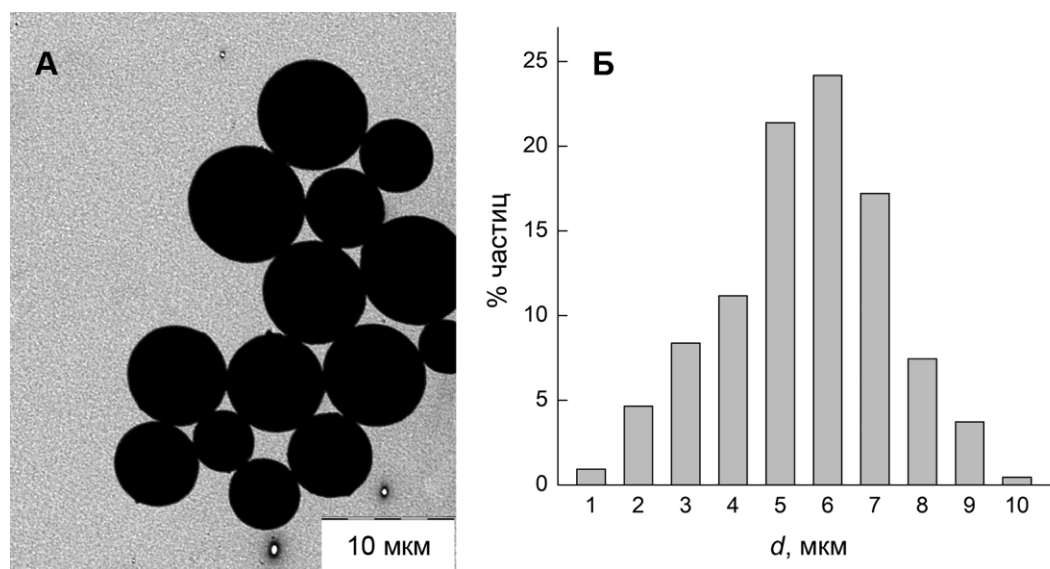


Рисунок 7. (А) Изображение ПЭМ полистирольных латексных частиц Л, (Б) распределение частиц Л по размерам.

Поли(4-стиролсульфоновую кислоту) (ПСС, $M_w = 7.5 \times 10^4$, Sigma Aldrich) и поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид) (ПФО, Sigma Aldrich) использовали без предварительной очистки. Характеристическая вязкость ПФО в хлороформе составила 0.32 дл/г при 25 °С; средневязкостная молекулярная масса ПФО, рассчитанная из соотношения $[\eta] = 4.83 \times 10^{-4} \bar{M}_\eta^{0.64}$ (дл/г) [174], составила 2.6×10^4 .

- *Сульфлирующие агенты*

Концентрированную серную кислоту (Химмед, Россия) и хлорсульфоновую кислоту (Sigma Aldrich) использовали без предварительной очистки.

- *Катодный материал*

Катодный материал LiFePO_4 , покрытый углеродом (LiFePO_4 , Dian Shi Industries, КНР), использовал без предварительной очистки. Содержание углерода в LiFePO_4 , определенное методом термогравиметрии на воздухе по методике [175], составило 3.6 масс.%, размер частиц по данным ПЭМ (рис. 8) составил ~ 400 нм.

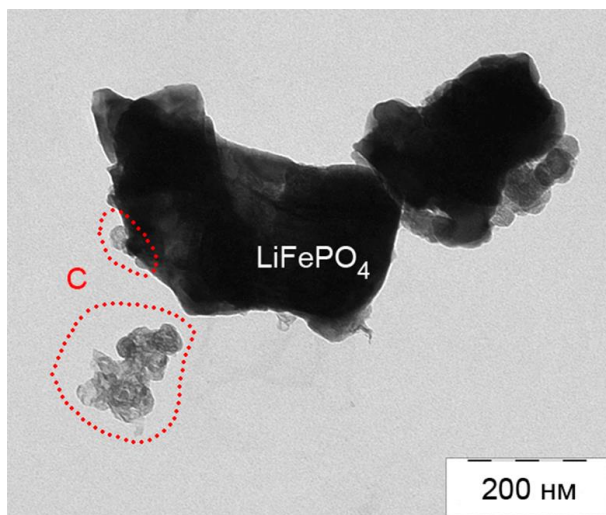


Рисунок 8. ПЭМ-изображение микрочастиц LiFePO_4 .

- *Вспомогательные реактивы*

Пара-толуолсульфоновую кислоту ($\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), гидроксид натрия (ХЧ, Химмед), гидроксид лития (ХЧ, Химмед), нитрат серебра (ХЧ, Химмед), полиэтиленоксид ($M_w = 1.0 \times 10^6$, Polysciences), углеродную сажу Timcal Super-C65 (Imerys Graphite & Carbon, Швейцария), поливинилиденфторид (Solvay S.A., Бельгия) использовали без предварительной очистки.

- *Растворители*

В работе использовали бидистиллированную воду, прошедшую дополнительную очистку системой ионообменных колонок “MilliQ” (Millipore). Метанол, этанол, 2-пропанол и хлороформ (стабилизированный 1% этилового спирта, Химмед) использовали без предварительной очистки. N-метил-2-пирролидон (НМП, Химмед, Россия) перед использованием очищали вакуумной перегонкой. В электрохимических измерениях использовали следующие электролиты: 1М раствор LiPF_6 в смеси 50 об.% этиленкарбоната и 50 об.% диметилкарбоната и 1М раствор LiBF_4 в сульфолане (Sigma Aldrich).

3.2. Сульфирование полистирольного латекса

3 г латексных частиц (Л) помещали в 100 мл конц. серной кислоты и перемешивали при температуре 21 °С в течение заданного интервала времени (20, 48 или 70 ч). Затем реакционную среду разбавляли водой в 10 раз, осадок сульфированного латекса отделяли декантированием, промывали дистиллированной водой на полиамидном фильтре с диаметром пор 0.45 мкм до нейтрального pH и высушивали в вакууме (40 °С, 20 мбар) в течение 16 ч.

3.3. Изучение сорбции 3,4-этилендиокситиофена частицами полистирольного латекса

Различные количества ЭДОТ растворяли в 12 мг/мл водных дисперсиях латексных частиц при перемешивании в течение 16 ч. Частицы отделяли центрифугированием, после чего определяли концентрацию ЭДОТ в водной фазе спектрофотометрически ($\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ нм}$, $\varepsilon = 7756 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Количество ЭДОТ, абсорбированного латексными частицами, рассчитывали по разнице общего количества ЭДОТ в дисперсии и количества ЭДОТ в водной фазе. Коэффициент распределения ЭДОТ между полистирольной и водной фазой рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{m(\text{ЭДОТ})_{\text{ПС}} V(\text{H}_2\text{O})}{m(\text{ЭДОТ})_{\text{H}_2\text{O}} V(\text{Л})},$$

где $m(\text{ЭДОТ})_{\text{ПС}}$ и $m(\text{ЭДОТ})_{\text{H}_2\text{O}}$ – концентрации ЭДОТ в полистирольной и водной фазах соответственно. Для определения объема полистирольной фазы $V(\text{Л})$ использовали значение плотности полистирольных латексных частиц 1.05 г/см^3 [176].

3.4. Получение композитов ПЭДОТ с полистирольным латексом

Навеску сульфированного полистирольного латекса (0.78 г) диспергировали в 62 мл дистиллированной воды при помощи ультразвукового генератора Vibra-Cell VCX 750 (Sonics Materials Inc.). Полученную дисперсию помещали в двугорлую колбу, оснащенную термометром и обратным холодильником. Дисперсию нагревали до 85 °С, после чего добавляли рассчитанный объем ЭДОТ, растворенный в 1 мл метанола. Полученную смесь перемешивали в течение 30 мин, затем добавляли рассчитанную навеску окислителя (FeCl_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), растворенную в 2 мл воды. Начальную концентрацию мономера $[\text{ЭДОТ}]_0$ варьировали от 0.01 М (1.4 мг/мл) до 0.07 М (10 мг/мл) при постоянном соотношений концентраций $[\text{FeCl}_3]_0 / [\text{ЭДОТ}]_0 = 2.50$ или

$[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]_0 / [\text{ЭДОТ}]_0 = 1.25$. Реакционную смесь перемешивали при температуре $85 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. Полученный темно-синий осадок отделяли центрифугированием в течение 10 мин при скорости вращения 5000 об/мин и промывали водой. Удаление непрореагировавшего мономера подтверждали исчезновением полосы поглощения при 254 нм в УФ-спектре промывочных вод. Продукт высушивали при 60°C .

Для сравнения получали ПЭДОТ в отсутствие латексных частиц в аналогичных условиях при $[\text{ЭДОТ}]_0 = 0.03 \text{ M}$, используя вместо дисперсии сЛ дистиллированную воду.

Конверсию мономера (x) оценивали спектрофотометрически по изменению его концентрации в водной фазе по формуле:

$$x = (A - A_0) / A_0,$$

где A_0 и A – оптические плотности дисперсионной среды при 254 нм до добавления окислителя и после завершения полимеризации соответственно. Перед измерением оптических плотностей латексные частицы удаляли из анализируемой аликвоты центрифугированием.

3.5. Получение композитов ПЭДОТ с полистирольным латексом в присутствии сульфоновых кислот

0.24 г частиц сЛ диспергировали в 18.5 мл дистиллированной воды либо 0.03 M водного раствора TsOH либо 0.01–0.06 M водного раствора ПСС. К полученной дисперсии добавляли 64 мкл ЭДОТ ($[\text{ЭДОТ}]_0 = 0.03 \text{ M}$) и перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч. Затем к полученной дисперсии приливали раствор 0.164 г персульфата аммония в 1.5 мл воды ($[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]_0 = 0.036 \text{ M}$), после чего реакционную смесь перемешивали в течение 16 ч. Продукт реакции выделяли, как описано в разделе 3.4.

Для получения электропроводящей пленки, частицы сЛ|ПЭДОТ:ПСС диспергировали в водной среде (80 мг/мл) в течение 3 мин при ультразвуковой обработке. Полученную дисперсию наносили поливом (250 мкл/см^2) на подложку из полиэтилентерефталата толщиной 15 мкм и высушивали при 60°C . Полученную пленку нагревали до 95°C в течение 30 мин, прокатывали на вальцах, после чего отделяли от подложки полиэтилентерефталата. Толщина пленки сЛ|ПЭДОТ:ПСС составила 80 мкм.

3.6. Сульфирование полифениленоксида

Навеску ПФО (0.70 г.) растворяли в заданном объеме хлороформа (табл. 2) в течение 16 ч. К полученному раствору по каплям добавляли хлорсульфоновую кислоту в течение 30 мин при перемешивании, после чего продолжали перемешивать реакционную смесь еще в течение 15 мин. Реакцию проводили при различных избытках хлорсульфоновой кислоты (табл. 2).

Таблица 2. Условия сульфирования ПФО

Условное обозначение	$V(\text{CHCl}_3)$, мл	$V(\text{ClSO}_3\text{H})$, мл	$[\text{ClSO}_3\text{H}]_0/[\text{ПФО}]_0$
сПФО-13	13	0.375	1.0
сПФО-43	13	0.500	1.3
сПФО-59	20	1.000	2.6

При получении образца сПФО-13 к продукту реакции добавляли 1 мл метанола для нейтрализации избытка хлорсульфоновой кислоты. Из полученного раствора отливали пленку сПФО на чашке Петри при комнатной температуре. Пленку промывали дистиллированной водой в течение 16 ч до установления нейтрального pH промывочных вод, после чего высушивали в вакууме (40 °C, 20 мбар) в течение 16 ч.

При получении образцов сПФО-43 и сПФО-59 в реакционной среде наблюдали образование вязких осадков. Осадки декантировали и растворяли в 10 мл метанола. Из полученных растворов отливали пленки сПФО на чашках Петри при комнатной температуре. Дальнейшая очистка была аналогична описанной выше для образца сПФО-13.

3.7. Получение композитов ПЭДОТ:ПСС

Рассчитанный объем ЭДОТ (от 53 до 427 мкл) приливали к 18.5 мл 0.11 М раствора ПСС и перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч, после чего добавляли раствор рассчитанной массы персульфата аммония (от 0.136 до 1.095 г) в 1.5 мл воды. Концентрации компонентов в реакционной среде составляли: $[\text{ПСС}] = 0.10 \text{ М}$, $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] / [\text{ЭДОТ}] = 1.2$, соотношение концентраций $[\text{ЭДОТ}] / [\text{ПСС}]$ варьировали от 0.25 до 2.0. Реакционную смесь перемешивали в течение 16 ч при комнатной температуре. Продукт полимеризации отделяли центрифугированием (10 000 об/мин, 5 мин), промывали смесью 2-пропанола и воды (1:1) до исчезновения поглощения при 250

нм в УФ-спектре промывочной жидкости и высушивали при 50 °С до постоянной массы.

3.8. Изучение состава композитов ПЭДОТ:ПСС

ПЭДОТ:ПСС (100 мг) предварительно выдерживали в 1 мл 1 М раствора HCl в течение 16 ч, после чего отделяли ПЭДОТ:ПСС центрифугированием, промывали водой и высушивали при 50 °С до постоянной массы. После этого 30 мг ПЭДОТ:ПСС диспергировали в 3 мл воды с использованием ультразвукового зонда в течение 2 мин. Полученную дисперсию титровали 0.05 М раствором HCl. Из полученного значения ионообменной емкости рассчитывали соотношение количеств мономерных звеньев ЭДОТ и ПСС в композите ПЭДОТ:ПСС по формуле:

$$Z = [\text{ПЭДОТ}]:[\text{ПСС}] = (\beta + E_K M_{\text{ЭДОТ}}) / (1 - E_K M_{\text{ПСС}}),$$

где $\beta \approx 0.3$ – доля заряженных звеньев в цепях ЭДОТ [15, 137], E_K – ионообменная емкость ПЭДОТ:ПСС по данным титрования, $M_{\text{ЭДОТ}}$ и $M_{\text{ПСС}}$ – молярные массы звеньев ЭДОТ и ПСС, соответственно.

3.9. Получение композитов ПЭДОТ с пленкообразующими полимерами

Предварительно готовили 20 мг/мл растворы ПЭО, сПФО и 20 мг/мл дисперсию ПЭДОТ:ПСС. Растворение ПЭО проводили в водной среде в течение трех суток. Раствор сПФО готовили в 50 об.% водном этаноле в течение 16 ч. ПЭДОТ:ПСС диспергировали ультразвуковым зондом в течение 5 мин в водной среде либо в 50 об.% водном этаноле. Для получения смесей ПЭДОТ:ПСС-ПЭО смешивали рассчитанные объемы вводной дисперсии ПЭДОТ:ПСС и раствора ПЭО. Для получения смесей ПЭДОТ:ПСС-сПФО смешивали рассчитанные объемы дисперсии ПЭДОТ:ПСС и раствора сПФО в 50 об.% водном этаноле. Полученные растворы обрабатывали ультразвуковым зондом в течение 1 мин.

Для измерения электропроводности смесей ПЭДОТ:ПСС-ПЭО и ПЭДОТ:ПСС-сПФО готовили пленки диаметром 15 мм поливом на поверхность силикатного стекла, пленки высушивали на воздухе, затем в вакууме при 90 °С, 20 мбар.

3.10. Изготовление катодов литий-ионных аккумуляторов

Навеску электрохимически активного компонента (190 мг LiFePO_4) смешивали с 0.5 мл 20 мг/мл дисперсии электропроводящего связующего (ПЭДОТ:ПСС, ПЭДОТ:ПСС-ПЭО или ПЭДОТ:ПСС-сПФО), приготовленной как описано в разделе 3.9

Полученную вязкую суспензию наносили на алюминиевую фольгу толщиной 12 мкм, выполняющую роль токосъемника, в виде равномерного слоя толщиной 150 мкм при помощи аппликатора Neurtek (Испания), после чего высушивали при комнатной температуре. Полученный лист прокатывали на вальцах, после чего вырезали из него дискообразные электроды диаметром 16 мм (2 см²) при помощи дырокола. Полученные электроды взвешивали с точностью до 0.01 мг и высушивали при 110 °С в динамическом вакууме ($p(\text{O}_2) < 0.01$ бар) в течение 10 ч. Содержание активного компонента (LiFePO_4) в полученных электродах составляло 95 масс.%, а их толщина составляла (35 ± 4) мкм (без учета толщины токосъемника).

Для сравнения получали композитные катоды с традиционными компонентами – связующим ПВДФ и электропроводящей углеродной сажей, – с традиционным (80 масс.%) либо повышенным (95 масс.%) содержанием электрохимически активного компонента (LiFePO_4). С этой целью LiFePO_4 , ПВДФ и углеродную сажу смешивали в массовом соотношении 80 : 10 : 10 либо 95 : 2.5 : 2.5 соответственно (общие массы смесей составляли 100 мг) в 400 мкл N-метилпирролидона. Из полученной суспензии готовили композитные катоды по методике, аналогичной описанной выше.

3.11. Методы исследования

3.11.1. Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасные спектры регистрировали на спектрометре Nicolet IR200 (Thermo Fisher) с разрешением 4 см⁻¹ в режиме пропускания. ИК-спектры пленок сПФО регистрировали непосредственно с высушенных пленок толщиной ~8 мкм. Спектры остальных образцов перед измерением перетирали с бромидом калия и прессовали в таблетки при давлении 250 кг/см².

3.11.2. Электронная спектроскопия

Электронные спектры дисперсий образцов регистрировали в кварцевых кюветах толщиной 10 мм на спектрофотометре Helios α (Thermo Fisher Scientific) в диапазоне длин волн 220–1000 нм при скорости сканирования 1200 нм/мин и разрешении 2 нм.

3.11.3. Потенциометрическое титрование

Содержание анионных групп в латексных частицах Л и сЛ определяли методом потенциометрического титрования их 1 масс.% водных дисперсий 0.01 М раствором NaOH с использованием pH-метра Mettler delta 350 (Mettler Toledo). Перед проведением

титрования латексные частицы выдерживали в 0.2 М растворе HCl для обмена катионов на их поверхности на ионы H_3O^+ , после чего промывали дистиллированной водой до нейтрального pH и высушивали в вакууме (40 °C, 20 мбар) в течение 16 ч.

Содержание сульфогрупп в образцах сПФО определяли методом обратного кислотно-основного титрования. Для этого навеску образца (~50 мг) выдерживали в 10 мл 0.01 М растворе NaOH в течение суток, после чего определяли концентрацию непрореагировавшей щелочи путем потенциометрического титрования 0.05 М раствором HCl. Степень сульфирования сПФО (число сульфогрупп приходящееся на одно ароматическое кольцо полимерной цепи) определяли по формуле [78]:

$$\alpha = 3E_{\text{к}} / (25 - 2E_{\text{к}}),$$

где α – степень сульфирования сПФО, $E_{\text{к}}$ – катионообменная емкость сПФО по данным потенциометрического титрования.

3.11.4. Измерение электронной проводимости

Измерения электронной проводимости образцов проводили стандартным четырехточечным методом на приборе Loresta-GP MCP-T610 (Mitsubishi Chem., Япония). Электропроводность латексных частиц определяли после удаления растворителя и прессования в таблетки под давлением 10 МПа; электропроводность полимерных пленок определяли без дополнительной пробоподготовки. Перед определением электропроводности литий-железо-фосфатных катодов их предварительно отслаивали от токосъемника.

3.11.5. Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ образцов выполняли на приборе 449F3 Jupiter (Netzsch Gerätebau, Германия) при скорости нагрева 10 °C/мин в атмосфере аргона в температурном диапазоне 25–750 °C. Массовое содержание ПЭДОТ в композите сЛ|ПЭДОТ определяли по формуле:

$$w(\text{ПЭДОТ}) = \frac{m_{\text{сЛ|ПЭДОТ}} - m_{\text{сЛ}}}{m_{\text{ПЭДОТ}} - m_{\text{сЛ}}},$$

где $m_{\text{сЛ|ПЭДОТ}}$, $m_{\text{сЛ}}$ и $m_{\text{ПЭДОТ}}$ – остаточные массы при 700 °C для образцов сЛ|ПЭДОТ, сЛ и ПЭДОТ соответственно. Для сравнения начальное массовое содержание мономера (ЭДОТ) в смеси с сЛ рассчитывали по формуле:

$$w_0(\text{ЭДОТ}) = m_0(\text{ЭДОТ}) / [m_0(\text{ЭДОТ}) + m_0(\text{сЛ})],$$

где $m_0(\text{ЭДОТ})$ и $m_0(\text{сЛ})$ – начальные массы ЭДОТ и сЛ, введенные в полимеризационную среду, соответственно. Теоретическую толщину оболочки ПЭДОТ оценивали по формуле [27, 100, 117]:

$$h_{\text{теор.}} = \frac{\bar{d}_{\text{сПС}}}{2} \left(\sqrt[3]{\frac{w(\text{ПЭДОТ})\rho_{\text{ПС}}}{(1-w(\text{ПЭДОТ}))\rho_{\text{ПЭДОТ}}} + 1} - 1 \right),$$

где $\bar{d}_{\text{сПС}}$ – средний диаметр частиц сЛ (5.8 мкм), $\rho_{\text{ПС}}$ и $\rho_{\text{ПЭДОТ}}$ – плотности полистирола и ПЭДОТ (1.05 г/см³ [176] и 1.6 г/см³ [177]) соответственно. При этом пренебрегали полидисперсностью частиц сЛ.

3.11.6. Измерение электрокинетических потенциалов

ζ -потенциалы полимерных микрочастиц ПС, сЛ и сЛ|ПЭДОТ в их водных дисперсиях с концентрацией 1 масс.% измеряли на приборе NanoBrook Omni Zeta Potential Analyzer (Brookhaven Instruments).

3.11.7. Просвечивающая электронная микроскопия

Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполняли с помощью микроскопа Leo 912AB Omega (Carl Zeiss, Германия).

Ионные каналы в мембранах сПФО предварительно контрастировали ионами Ag^+ . Для этого пленки выдерживали в 0.5 М водном растворе нитрата серебра в течение 20 ч, после чего промывали дистиллированной водой до исчезновения ионов Ag^+ в промывочных водах (определяли по качественной реакции с хлоридом калия) и высушивали при 40 °С. Поперечные срезы полученных пленок толщиной 100 нм изготавливали микротомом Reichert-Jung (Ultracut, Австрия).

Распределения по размерам для частиц ПС, сЛ и сЛ|ПЭДОТ определяли по их ПЭМ-изображениям для выборок из 150–200 частиц. Средний размер частиц рассчитывали с доверительной вероятностью 95%. Ширину распределения частиц по размерам характеризовали коэффициентом полидисперсности $P = (\sigma/\bar{d})^2$, где σ – стандартное отклонение диаметра частиц, $\bar{d}$ – средний диаметр частиц [178, 179]. Удельную поверхность частиц сЛ оценивали из их ПЭМ-изображений по формуле:

$$S = \frac{6}{\rho_{\text{ПС}}} \left(\frac{\sum_{i=1}^N d_i^2}{\sum_{i=1}^N d_i^3} \right),$$

где N – объем выборки частиц, d_i – диаметр частицы.

3.11.8. Сканирующая электронная микроскопия

Исследование микрочастиц сЛ|ПЭДОТ, сЛ|ПЭДОТ:ПСС и сЛ|ПЭДОТ-ТС методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили на электронном микроскопе FEI Helios G3 660 NanoLab DualBeam (Thermo Fisher Scientific). Для получения изображений сечений частиц их полушария удаляли травлением фокусируемым пучком ионов галлия при ускоряющем напряжении 30 кВ, после чего микроскопические изображения сечений регистрировали под углом 52° относительно плоскости среза. Для оценки толщины оболочки ПЭДОТ анализировали сечения трех различных частиц каждого типа, имеющих диаметр, близкий к среднему (6–7 мкм).

3.11.9. Оптическая микроскопия

Оптические микрофотографии водных дисперсий частиц Л и сЛ регистрировали при помощи оптического микроскопа «Микмед-1» (АО Ломо, Россия), используя объектив с 90-кратным увеличением.

3.11.10. Измерение ионной проводимости сПФО

Для измерения ионной проводимости получали пленки ПФО и сПФО-13 поливом из 0.25 М растворов в хлороформе на поверхность силикатного стекла. Пленки сПФО-43 и сПФО-59 получали аналогично из смешанного растворителя изопропанол-вода (80:20 по объему). Для измерения проводимости по ионам Li^+ мембраны сПФО предварительно выдерживали в 0.2 М растворе LiOH в течение 16 ч для перевода их в солевую форму, после чего промывали дистиллированной водой и высушивали при 50 °С в вакууме (15 мбар) в течение суток.

Высушенные мембраны помещали в раствор электролита и выдерживали при комнатной температуре в течение 16 ч. С поверхности набухших мембран удаляли избыток электролита фильтровальной бумагой, после чего их взвешивали и рассчитывали степень набухания (относительное увеличение массы мембраны).

Измерения поперечной ионной проводимости мембран проводили на потенциостате Autolab PGSTAT302, оборудованном частотным анализатором FRA2 (Metrohm Autolab B.V., Нидерланды) в четырехэлектродной ячейке. Измерения проводили при амплитуде 10 мВ и частоте 2.6 кГц. В качестве электролита для измерения протонной проводимости использовали 2.5 М H_2SO_4 , для измерения ионной проводимости – 1 М раствор LiPF_6 в смеси 50 об.% этиленкарбоната и 50 об.% диметилкарбоната. Значение проводимости рассчитывали по формуле:

$$\sigma(\text{Li}^+) = \frac{h}{(R - R_0)S},$$

где h – толщина мембраны, R – сопротивление, R_0 – сопротивление электролита в отсутствие мембраны, S – площадь мембраны (0.195 см^2).

3.11.11. Измерение адгезионной прочности композитных катодов

Измерение адгезии композитных катодов к токосъемнику проводили методом расслоения адгезионного соединения по стандартной методике ASTM D1876-01 (“T-peel test”) [180, 181] на разрывной машине Hounsfield H1K (Tinius Olsen, Норвегия), оснащенной динамометром. Для измерений использовали прямоугольные образцы электродов размером $2.3 \times 4 \text{ см}$. Токосъемник закрепляли при помощи клейкой ленты Scotch (3М, США) шириной 19 мм к захвату основания разрывной машины, а поверхность катода закрепляли при помощи клейкой ленты к захвату подвижной траверсы (рис. 9). Разрывное испытание проводили под углом 180° со скоростью 100 мм/мин, протяженность области разрыва составляла около 40 мм. Измеренную силу адгезии усредняли по длине образца и нормировали на ширину области разрыва (19 мм). Для электродов каждого состава проводили по 3 испытания, после чего полученные значения адгезии усредняли.

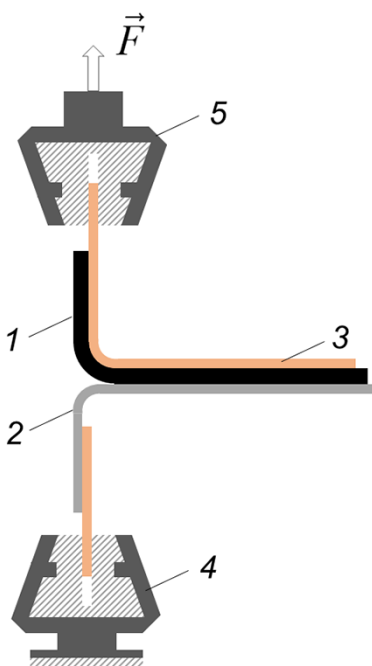


Рисунок 9. Схема измерения адгезии композитного катода к токосъемнику; 1 – композитный катод, 2 – алюминиевый токосъемник, 3 – клейкая лента, 4 – неподвижный захват разрывной машины, 5 – подвижный захват.

3.11.12. *Исследование электрохимических свойств композитных катодов*

Тестирование композитных литий-железо-фосфатных катодов проводили в герметичных двухэлектродных прижимных ячейках, сборку которых осуществляли в перчаточном боксе MBraun (Германия) в атмосфере аргона ($\geq 99.995\%$ Ar, $p(\text{O}_2) < 30$ ppm, $p(\text{H}_2\text{O}) < 0.1$ ppm). В качестве противоиэлектрода (анода) использовали фольгу металлического лития, а в качестве сепаратора – мембрану из пористого боросиликатного стекла, пропитанную в электролите. В качестве электролитов использовали 1М раствор LiPF_6 в смеси 50 об.% этиленкарбоната и 50 об.% диметилкарбоната и 1М раствор LiBF_4 в сульфолане.

Электрохимические измерения проводили на воздухе при комнатной температуре с использованием потенциостата-гальваностата Elins P-20X8 (Россия). Регистрацию кривых заряда и разряда катодных материалов проводили в гальваностатическом режиме в диапазоне потенциалов 2.0–4.0 В (отн. Li/Li^+). Скорость (плотность тока) заряда составляла C/10 (17 мА/г, заряд за 10 часов) или C/3 (56.7 мА/г, заряд за 3 часа), скорости разряда варьировали в диапазоне от C/10 (17 мА/г, разряд за 10 часов) до 50C (8.5 А/г, разряд за 1.2 мин).

Удельную емкость катодов определяли по формуле:

$$C = It/m,$$

где I – сила тока в гальваностатическом эксперименте, t – длительность полного разряда до достижения граничного потенциала 2.0 В, m – общая масса композитного катода (включает массу LiFePO_4 , массы связующего и проводящего компонента).

Для изучения электрохимической устойчивости связующих готовили электроды и собирали электрохимические ячейки в аналогичных условиях, но без добавления LiFePO_4 . Циклические вольтамперограммы записывали с использованием потенциостата-гальваностата Elins P-20X8 (Россия) со скоростью 50 мкВ/с.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Получение и свойства композитов на основе ПЭДОТ и полистирольного латекса²

Методика получения композитных частиц на основе ПЭДОТ и полистирольного латекса включала следующие этапы: предварительное сульфирование полистирольных латексных частиц, их насыщение мономером (ЭДОТ) в водном растворе и последующую полимеризацию ЭДОТ на поверхности частиц под действием окислителя (схема 8).

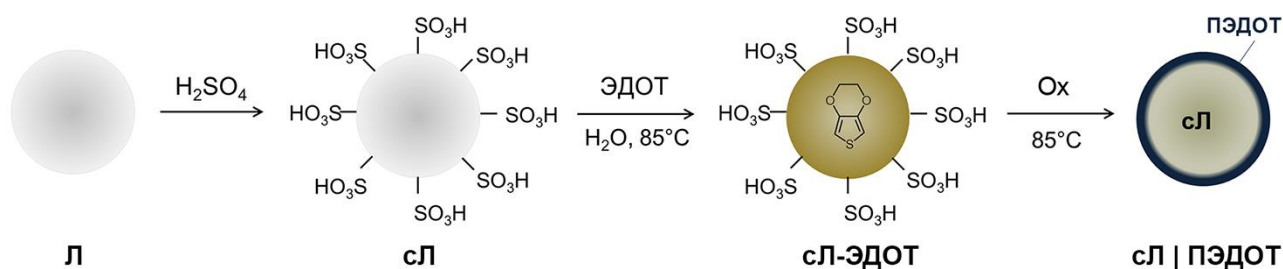


Схема 8. Схема получения композитных частиц на основе ПЭДОТ и полистирольного латекса; Ох – окислитель (FeCl_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$).

4.1.1. Сульфирование полистирольного латекса

На первой стадии проводили сульфирование латексных частиц концентрированной серной кислотой. На рис. 10 представлены ИК-спектры латексных частиц до и после сульфирования. В спектре исходного латекса (рис. 10, спектр 1) наблюдали характеристические полосы полистирола при 841, 906 и 1029 см^{-1} (деформационные колебания связей С–Н в ароматических кольцах) и 1070 см^{-1} (валентные колебания связей С–С) [183]. Обработка латексных частиц серной кислотой приводит к появлению в спектре новых полос при 3400 см^{-1} (валентные колебания О–Н в сульфогруппах и их гидратной оболочке [184]), 1057 см^{-1} (симметричные валентные колебания ионизированных сульфогрупп [185]), 1007 см^{-1} (внутриплоскостные деформационные колебания сульфозамещенных ароматических колец [185, 186]), а также плеча при 890 см^{-1} , отвечающему валентным колебаниям связей S–O(H) [185] (рис. 10, спектр 2).

² При подготовке данного раздела диссертации использована следующая публикация автора: [182] Kubarkov A.V., Pyshkina O.A., Karpushkin E.A., Stevenson K.J., Sergeyev V.G. Electrically conducting polymeric microspheres comprised of sulfonated polystyrene cores coated with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) // Colloid Polym. Sci. — 2017. — V. 295. — № 6. — P. 1049–1058.

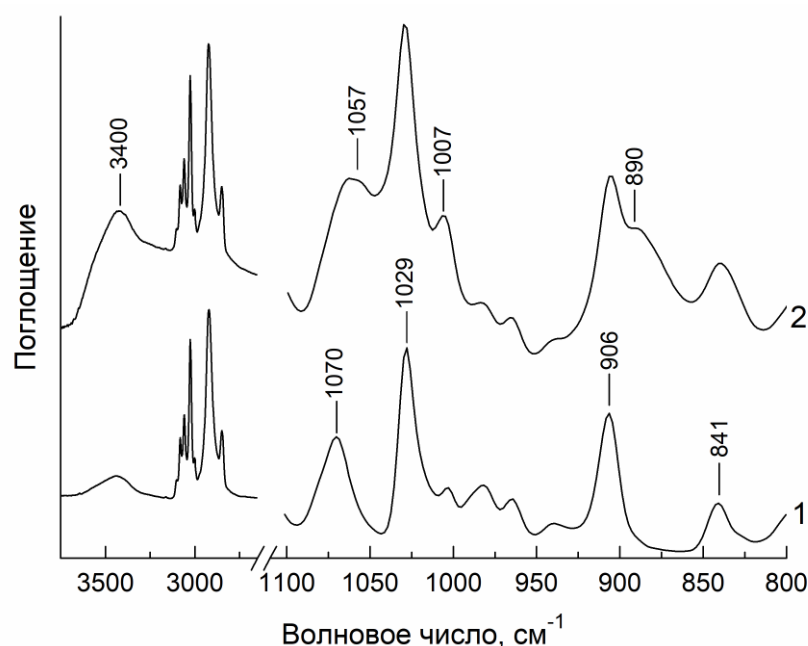


Рисунок 10. ИК-спектры частиц полистирольного латекса до (1) и после обработки концентрированной серной кислотой в течение 48 ч (2).

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают успешное сульфирование частиц полистирольного латекса.

В табл. 3 показано влияние длительности сульфирования на количественное содержание анионных групп в составе латекса по данным потенциометрического титрования, а также на электрокинетический потенциал латексных частиц в водной среде, который служит критерием их дисперсионной устойчивости [187].

Таблица 3. Характеристики частиц сЛ, сульфированных в течение различных интервалов времени; E_k – катионообменная емкость.

Длительность сульфирования, ч	E_k , ммоль/г	pH 1% дисперсии	ζ -потенциал, мВ
0	0.007	5.9	–29
20	0.034	4.2	–55
48	0.045	4.0	–62
70	0.047	4.0	–64

Как видно из табл. 3, исходные латексные частицы характеризуются катионообменной емкостью 0.007 ммоль/г, что можно объяснить наличием на поверхности частиц следов анионного ПАВ. Электрокинетический потенциал частиц составляет –29 мВ, что характерно для латексов с низкой плотностью заряда на поверхности [188]. Сульфирование латекса в течение 20 ч приводит к возрастанию

катионообменной емкости в 5 раз, снижению pH дисперсии латексных частиц и уменьшению ζ -потенциала до -55 мВ (табл. 3). При увеличении продолжительности сульфирования до 48 ч содержание анионных групп возрастает, однако практически не изменяется при дальнейшем увеличении времени сульфирования до 70 ч (табл. 3). Таким образом, насыщение поверхности латексных частиц сульфогруппами завершается в течение 48 ч. Для последующих экспериментов сульфирование латексных частиц проводили в течение данного промежутка времени.

4.1.2. Получение композитов на основе ПЭДОТ и полистирольного латекса

Важной задачей является установление характера распределения ЭДОТ между водной средой и частицами полистирольного латекса, поскольку он может оказывать влияние на строение продукта, получаемого при последующей полимеризации ЭДОТ. На рис. 11 представлены УФ-спектры водного раствора ЭДОТ до и после добавления латексных частиц.

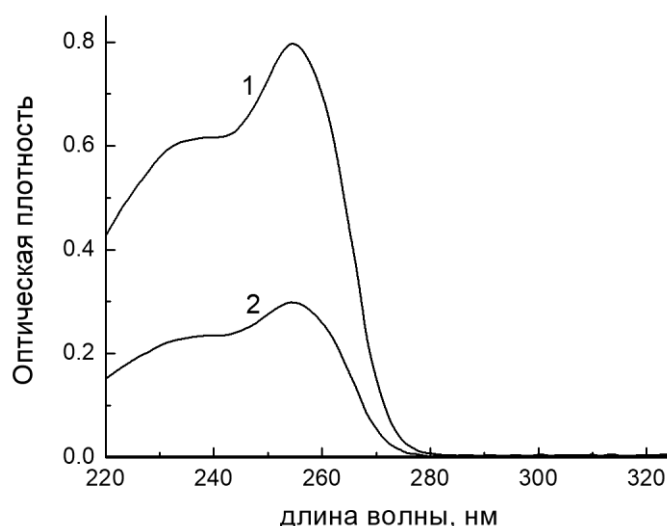


Рисунок 11. Электронные 0.01 М раствора ЭДОТ (1) и супернатанта, полученного после выдерживания частиц полистирольного латекса (12 мг/мл) в 0.01 М ЭДОТ в течение 16 ч.

Как следует из рис. 11, введение полистирольного латекса приводит к снижению концентрации ЭДОТ в водном растворе на 62%, что указывает на сорбцию ЭДОТ латексными частицами. На рис. 12 представлены изотермы сорбции ЭДОТ из водных растворов частицами исходного и сульфированного полистирольного латекса.

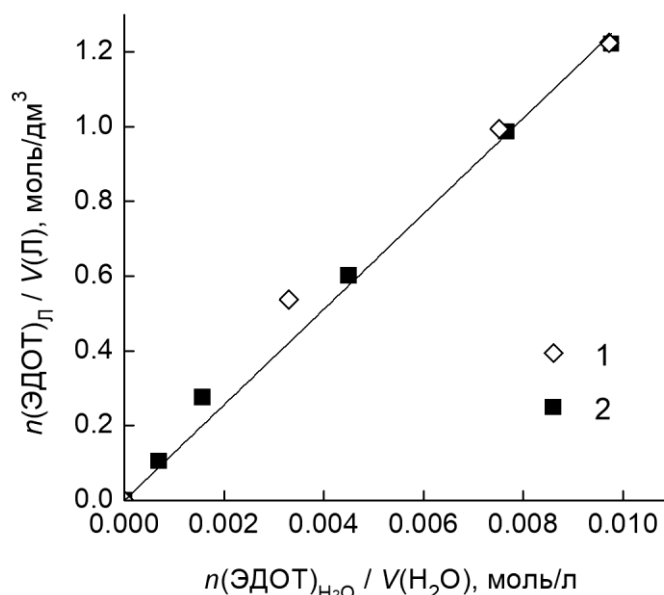


Рисунок 12. Зависимость количества ЭДОТ, сорбированного частицами исходного (1) и сульфированного (2) полистирольного латекса, от его концентрации в водной фазе.

Как следует из рис. 12, изотермы сорбции ЭДОТ частицами исходного и сульфированного латекса в рассматриваемом интервале концентраций практически совпадают и близки к линейным. Содержание ЭДОТ в полистирольной фазе на два порядка превосходит его концентрацию в дисперсионной среде, коэффициент распределения ЭДОТ между водной и полистирольной фазой составляет $D = 130 \pm 20$. Независимость коэффициента распределения от присутствия сульфогрупп на поверхности латексных частиц позволяет предположить, что концентрирование ЭДОТ преимущественно происходит в результате его абсорбции в объем полистирольных частиц, а не адсорбции на их поверхность. Учитывая, что молекулы ЭДОТ в адсорбционных слоях занимают площадь 0.8 нм^2 [189], а удельная поверхность латексных частиц по данным просвечивающей электронной микроскопии составляет $0.97 \text{ м}^2/\text{г}$, образование мономолекулярного адсорбционного слоя ЭДОТ на поверхности латекса соответствует величине сорбции $\sim 0.3 \text{ мг/мл}$. Экспериментально наблюдаемая сорбция на 2–3 порядка превосходит эту величину (рис. 12), что подтверждает предположение об абсорбции ЭДОТ в объем латексных частиц. Таким образом, частицы полистирола выступают в качестве микрорезервуаров, концентрирующих мономер.

На рис. 13 представлена зависимость концентрации ЭДОТ в водной среде от времени его адсорбции частицами полистирольного латекса.

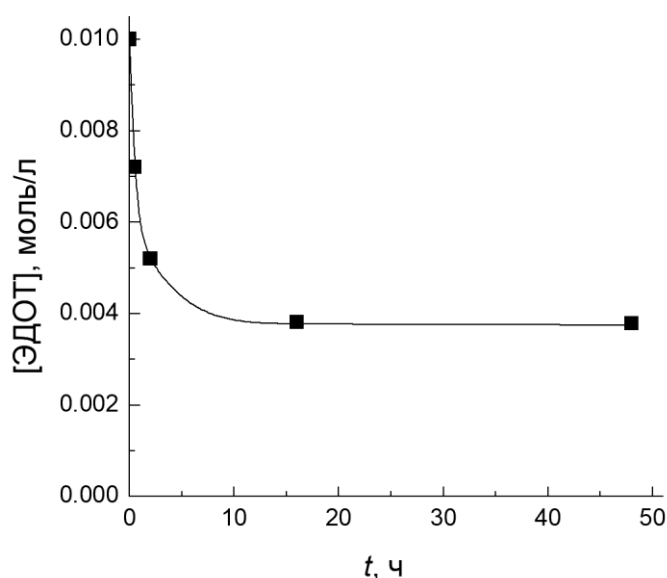


Рисунок 13. Зависимость концентрации ЭДОТ в водной среде от времени его сорбции частицами полистирольного латекса ($c(Л) = 12$ мг/мл).

Как следует из рис. 13, процесс сорбции ЭДОТ завершается в течение 16 ч. При этом уже в течение первых 2 ч латекс сорбирует большую часть ЭДОТ из водного раствора (величина сорбции составляет 77% от равновесной). Таким образом, интервал времени 2 ч достаточен для предварительного насыщения латексных частиц мономером перед проведением полимеризации.

С целью получения композитных частиц сЛ|ПЭДОТ равномерного строения важно обеспечить дисперсионную устойчивость частиц сЛ в процессе полимеризации ЭДОТ. Исходный полистирольный латекс образует агрегативно устойчивые дисперсии в растворах ЭДОТ при комнатной температуре, однако при нагревании до 85 °С наблюдали разрушение дисперсий с образованием осадка полистирола и бесцветной надосадочной жидкости. Последующее охлаждение и ультразвуковая обработка не приводили к стабилизации дисперсий, что указывает на необратимость агрегации латексных частиц. При использовании сульфированного латекса образования осадка не наблюдали.

На рис. 14 приведены оптические микрофотографии исходных и сульфированных латексных частиц, диспергированных в растворе ЭДОТ при 85 °С. Полистирольные латексные частицы образуют в растворе ЭДОТ крупные агломераты (рис. 14А), слипание частиц вызвано их набуханием в ЭДОТ, а также нагреванием дисперсии до температуры, близкой к температуре стеклования полистирола [190, 191]. Агрегация

частиц делает невозможным проведение полимеризации ЭДОТ на их поверхности в данных условиях.

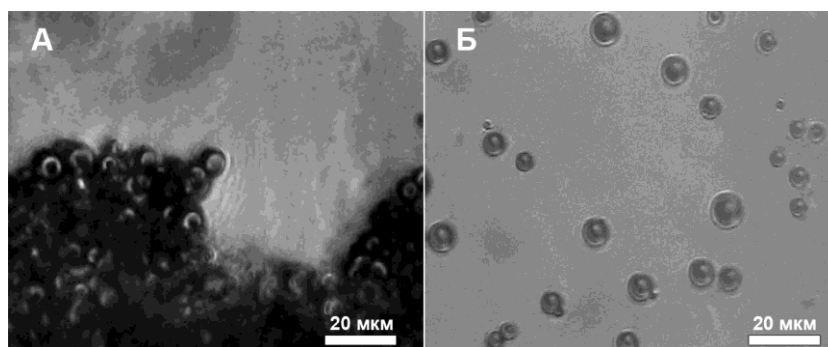


Рисунок 14. Оптические микрофотографии (А) исходного и (Б) сульфированного полистирольного латекса в 0.03 М водном растворе ЭДОТ при 85 °С.

Сульфированные латексные частицы сЛ присутствуют в дисперсии в неагрегированном состоянии (рис. 14Б), что достигается за счет их электростатической стабилизации сульфогруппами и позволяет использовать их в качестве матрицы при полимеризации ЭДОТ.

Для проведения окислительной полимеризации ЭДОТ к латексным частицам, диспергированным в водном растворе ЭДОТ, добавляли окислитель – FeCl_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. В процессе полимеризации наблюдали изменение окраски латекса с бесцветной на темно-синюю. В табл. 4 приведены значения конверсии мономера в зависимости от природы используемого окислителя и температуры реакционной среды.

Таблица 4. Влияние природы окислителя и температуры полимеризационной среды на конверсию ЭДОТ; $c(\text{сЛ}) = 12 \text{ мг/мл}$, $[\text{ЭДОТ}]_0 = 0.03 \text{ М}$.

Окислитель (Ох)	$[\text{Ох}]_0 / [\text{ЭДОТ}]_0$	$t, ^\circ\text{C}$	Конверсия, %
FeCl_3	2.50	21	< 5
FeCl_3	2.50	85	70 ± 6
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	1.25	21	64 ± 6
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	1.25	85	87 ± 7

Как видно из табл. 4, полимеризация ЭДОТ в присутствии FeCl_3 протекает с более низкой степенью конверсии, чем в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Это согласуется с литературными данными, полученными при полимеризации ЭДОТ в отсутствие латексных частиц [20]. При использовании обоих окислителей нагревание реакционной среды приводит к заметному возрастанию конверсии мономера (табл. 4). По этой

причине в данном разделе работы полимеризацию ЭДОТ проводили при температуре 85°C.

Состав продуктов полимеризации исследовали методом инфракрасной спектроскопии. На рис. 15 представлены ИК-спектры исходного латекса сЛ в сравнении со спектрами продуктов полимеризации, полученными при различных начальных концентрациях ЭДОТ – 0.03 и 0.07 М.

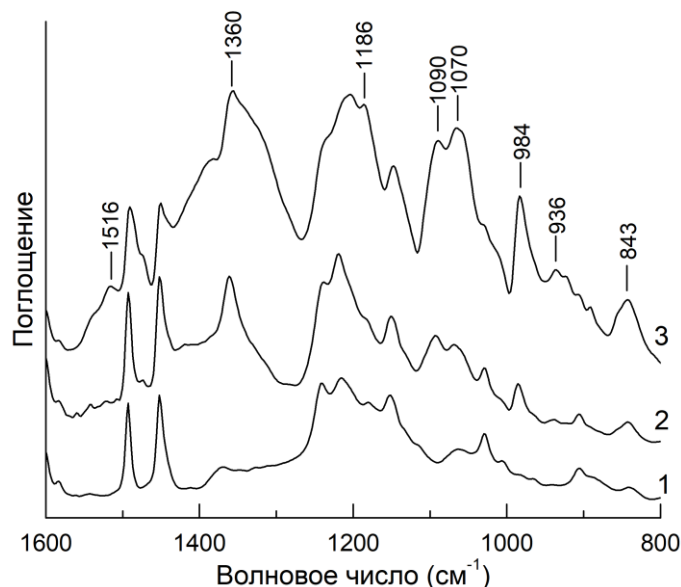


Рисунок 15. ИК-спектры латексных частиц сЛ (1) и продуктов полимеризации ЭДОТ под действием FeCl_3 , полученных при начальной концентрации ЭДОТ, равной 0.03 М (2) и 0.07 М (3). $c(\text{сЛ}) = 12 \text{ мг/мл}$.

Как видно из рис. 15, ИК-спектры продуктов полимеризации ЭДОТ содержат полосы поглощения, отсутствующие в спектре исходных частиц сЛ – при 1516 и 1360 см^{-1} (валентные колебания связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}-\text{C}$ в тиофеновых кольцах), 1186 и 1070 см^{-1} (валентные колебания связей $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ в диоксановых кольцах ПЭДОТ), 1090 и 984 см^{-1} (колебания *p*-допированного ПЭДОТ), 936 и 843 см^{-1} (валентные колебания связей $\text{C}-\text{S}$) [192], что подтверждает образование ПЭДОТ.

На рис. 16 представлена зависимость отношения интенсивностей полос поглощения ПЭДОТ и полистирола (при 1360 и 1452 см^{-1} соответственно) от начальной концентрации ЭДОТ. Возрастающий характер данной зависимости указывает на увеличение количественного содержания ПЭДОТ в получаемом продукте сЛ|ПЭДОТ при увеличении начальной концентрации мономера в реакционной среде.

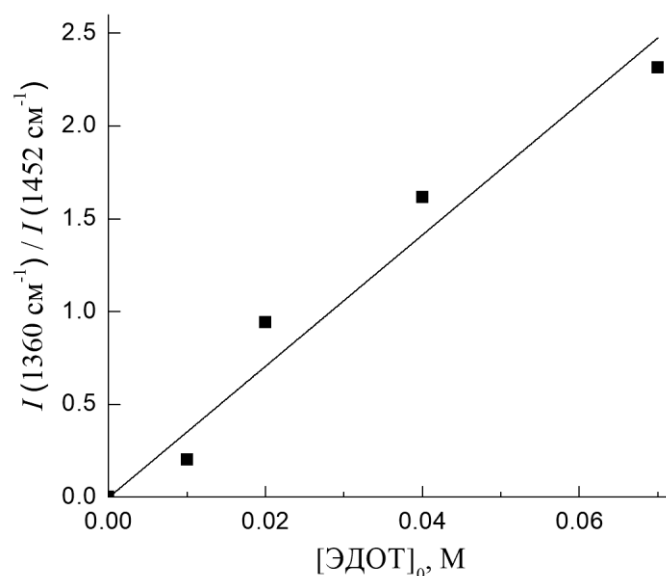


Рисунок 16. Отношение интенсивностей полос поглощения при 1360 и 1452 см⁻¹ в ИК спектрах сЛ|ПЭДОТ в зависимости от начальной концентрации ЭДОТ в полимеризационной среде.

Количественный состав композитов сЛ|ПЭДОТ дополнительно изучали методом термогравиметрического анализа. На рис. 17 представлены термограммы композитов сЛ|ПЭДОТ, зарегистрированные в инертной атмосфере.

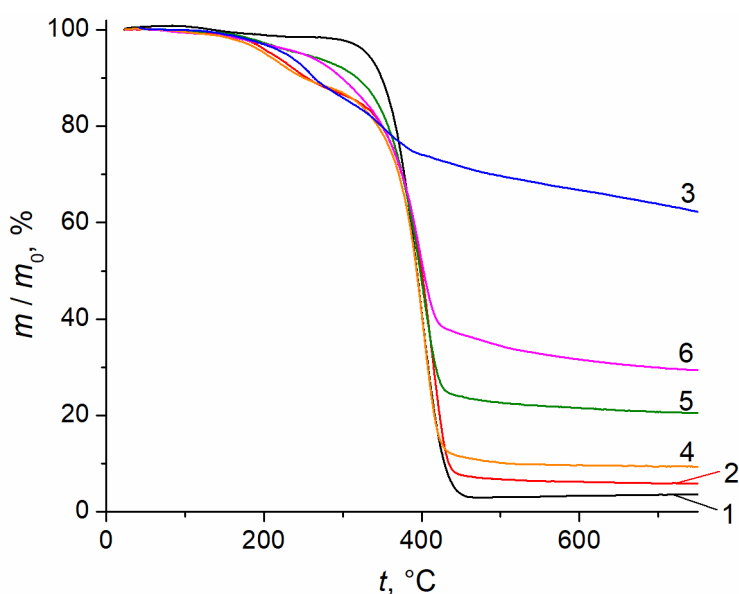


Рисунок 17. Термограммы полистирольного латекса (1), сульфированного латекса сЛ (2); ПЭДОТ, полученного полимеризацией ЭДОТ в отсутствие латекса при [ЭДОТ]₀ = 0.03 М (3); композитов сЛ|ПЭДОТ, полученных при начальной концентрации ЭДОТ, равной 0.01 М (4), 0.03 М (5) и 0.07 М (6) с использованием окислителя FeCl₃; атмосфера аргона, скорость сканирования 10 °С/мин.

Частицы исходного полистирольного латекса характеризуются потерей массы в температурном 320–430 °С (рис. 17, кривая 1), которая обусловлена разложением

полистирола с образованием газообразных продуктов – преимущественно стирола, его димера и тримера [193, 194]. Остаточная масса при 700 °С составляет 3.1 масс.% и отвечает полиядерным ароматическим углеводородам, образовавшимся в результате конденсации полистирола [195]. На термограмме сульфированного латекса (рис. 17, кривая 2) потеря массы наблюдается также и в интервале 180–280 °С, что отвечает дегидратации сульфогрупп и последующему десульфированию полистирола [195]. Остаточная масса после разложения сЛ составляет 5.9% при 700 °С, что вдвое больше, чем для несulfированных латексных частиц; увеличение остаточной массы связано с присутствием сульфогрупп, термическое разложение которых активирует реакцию конденсации полистирола [195].

На термограмме ПЭДОТ, полученного в отсутствие латексных частиц (рис. 17, кривая 3), основная потеря массы приходится на интервал температур 200–380 °С, а остаточная масса 63.9% соответствует карбонизованному ПЭДОТ [196, 197]. Поскольку при разложении сЛ и ПЭДОТ остаточные массы сильно отличаются (в 11 раз), метод термогравиметрического анализа можно использовать для определения количественного содержания этих компонентов в композитах сЛ|ПЭДОТ.

Композиты сЛ|ПЭДОТ (рис. 17, кривые 4–6) характеризуются потерей массы в области температур 180–430 °С, обусловленной десульфированием сЛ и последующей карбонизацией сЛ и ПЭДОТ. Остаточная масса при 700 °С для композитных частиц сЛ|ПЭДОТ оказывается промежуточной по сравнению с остаточными массами индивидуальных компонентов – сЛ и ПЭДОТ. При этом наблюдается ее возрастание от 9.4 до 29.9% с увеличением начальной концентрации ЭДОТ в полимеризационной среде от 0.01 до 0.07 М. Массовые содержания ПЭДОТ в композитах сЛ|ПЭДОТ рассчитывали из остаточных масс (m) композитов и их компонентов (сЛ и ПЭДОТ) по формуле:

$$w(\text{ПЭДОТ}) = (m_{\text{сЛ|ПЭДОТ}} - m_{\text{сЛ}}) / (m_{\text{ПЭДОТ}} - m_{\text{сЛ}}).$$

На рис. 18 представлена зависимость рассчитанных массовых содержаний ПЭДОТ в композитах сЛ|ПЭДОТ от начальной массовой доли мономера в смеси с латексными частицами.

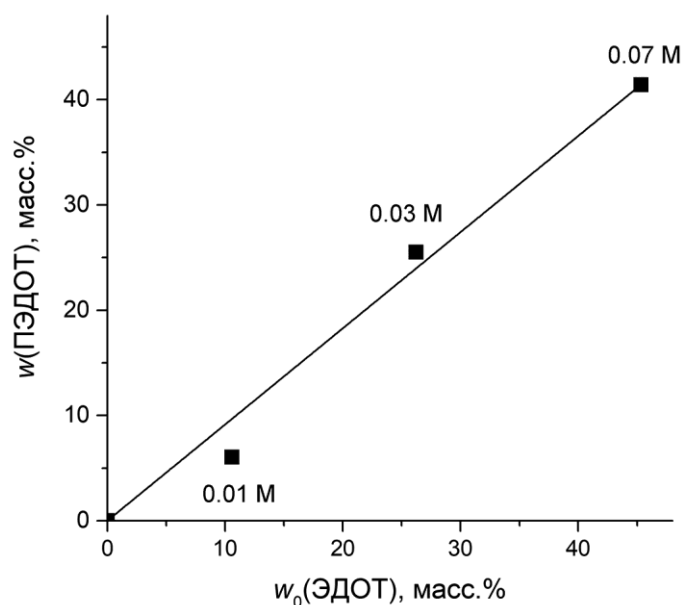


Рисунок 18. Зависимость массовой доли ПЭДОТ в композитах сЛ|ПЭДОТ от начальной массовой доли ЭДОТ в смеси с сЛ; соответствующие начальные молярные концентрации ЭДОТ отмечены рядом с экспериментальными точками.

Содержание ПЭДОТ в композите сЛ|ПЭДОТ монотонно увеличивается от 6.0 до 41.4 мас. % с ростом начального содержания мономера от 10.6 до 45.3 масс.%. (рис. 18). Таким образом, соотношением компонентов в композите сЛ|ПЭДОТ можно управлять, изменяя начальное соотношение ЭДОТ и сЛ в реакционной среде.

На рис. 19 представлены оптические микрофотографии водных дисперсий латексных частиц сЛ и композитных частиц сЛ|ПЭДОТ.

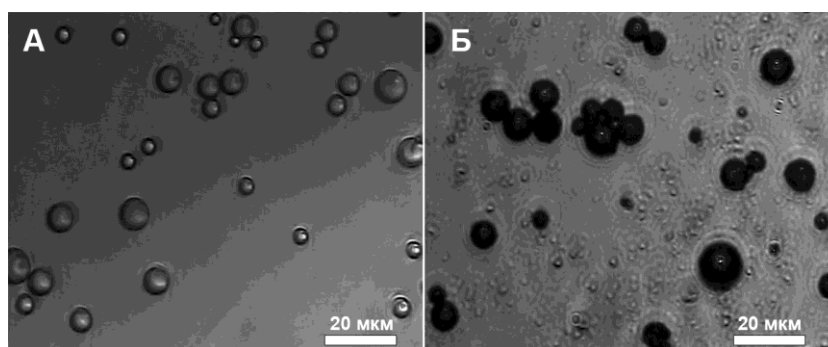


Рисунок 19. Оптические микрофотографии водных дисперсий частиц (А) сЛ и (Б) сЛ|ПЭДОТ, полученных при $[\text{ЭДОТ}]_0 = 0.07 \text{ М}$, $[\text{FeCl}_3]_0 = 0.175 \text{ М}$.

Дисперсия сЛ состоит из полупрозрачных сферических частиц размером около 6 мкм (рис. 19А). Дисперсия сЛ|ПЭДОТ состоит из оптически непрозрачных микрочастиц сферической формы, большинство из которых находятся в неагригированном состоянии (рис. 19Б).

4.1.3. Морфология и физико-химические свойства микрочастиц на основе ПЭДОТ и полистирольного латекса

На рис. 20 представлена зависимость электрокинетических сЛ|ПЭДОТ от начальной концентрации мономера в полимеризационной среде.

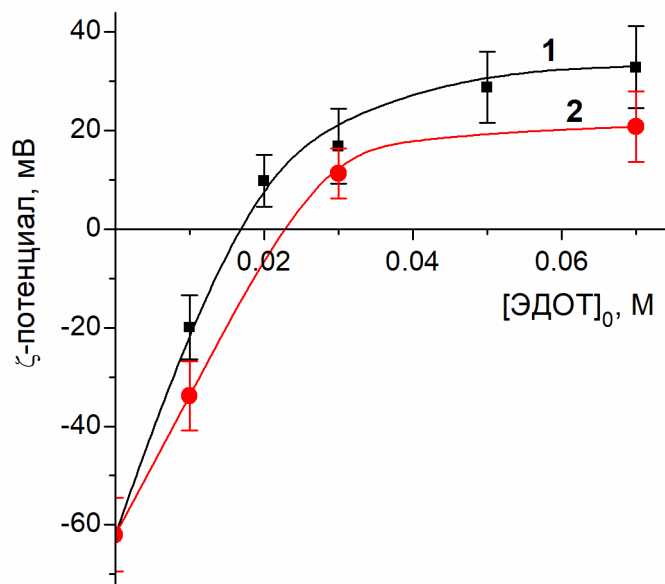


Рисунок 20. Электрокинетический потенциал композитных микрочастиц сЛ|ПЭДОТ, полученных с использованием окислителей FeCl_3 (1) и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2), в зависимости от начальной концентрации мономера в полимеризационной среде.

Как следует из рис. 20, образование ПЭДОТ приводит к смещению ζ -потенциала латексных частиц в сторону положительных значений, что обусловлено положительным зарядом ПЭДОТ. Частицы сЛ|ПЭДОТ, полученные при $[\text{ЭДОТ}]_0 = 0.01 \text{ М}$, характеризуются отрицательным ζ -потенциалом, но меньшим по модулю, чем у исходных частиц сЛ. Это указывает на то, что поверхность частиц сЛ лишь частично покрыта ПЭДОТ, при этом непокрытая часть латексных частиц обеспечивает суммарный отрицательный заряд композитных частиц сЛ|ПЭДОТ (схема 9А).

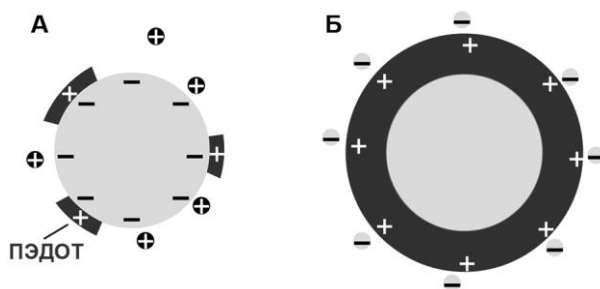


Схема 9. Схематическое изображение частицы сЛ, содержащей (А) фрагментированную и (Б) непрерывную оболочку ПЭДОТ.

При $[\text{ЭДОТ}]_0 \geq 0.02 \text{ М}$ частицы приобретают положительный ζ , а при $[\text{ЭДОТ}]_0 = 0.03\text{--}0.05 \text{ М}$ его значение выходит на плато (15–30 мВ) (рис. 20). Это указывает на то, что частицы сЛ полностью покрыты ПЭДОТ, заряд их поверхности определяется слоем ПЭДОТ и не зависит от заряда полистирольного ядра (схема 9б).

Частицы сЛ|ПЭДОТ, полученные с использованием окислителя FeCl_3 , характеризуются более высоким ζ -потенциалом по сравнению с частицами, полученными под действием $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (рис. 20). Это можно объяснить влиянием состава окислителя на природу противоионов к ПЭДОТ. Сульфогруппы частиц сЛ могут выступать в качестве противоионов только к тем фрагментам ПЭДОТ, которые контактируют с поверхностью частиц сЛ. При образовании на поверхности латексных частиц полимолекулярного слоя ПЭДОТ, в качестве противоионов к его внешним фрагментам выступают анионы Cl^- или SO_4^{2-} (схема 10), образующиеся из окислителя. По-видимому, двухзарядные анионы SO_4^{2-} обеспечивают более низкий заряд оболочки ПЭДОТ, чем моновалентные анионы Cl^- , что и обуславливает более низкие значения ζ -потенциалов частиц сЛ|ПЭДОТ, получаемых в присутствии окислителя $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (рис. 20).

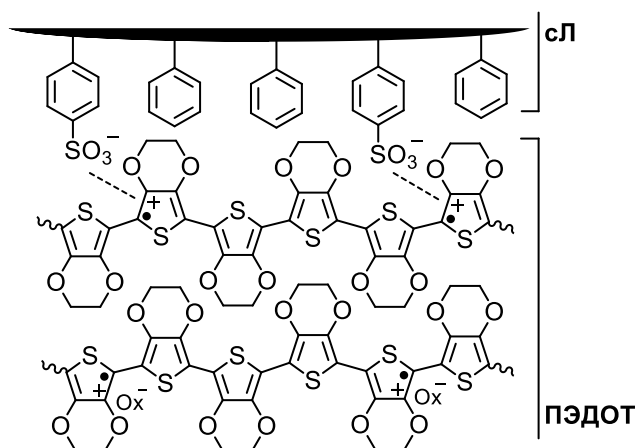


Схема 10. Строение оболочки композитных микрочастиц сЛ|ПЭДОТ. Ox^- — анионы окислителя или продуктов его превращений (Cl^- или SO_4^{2-}).

Следует отметить, что полимеризация ЭДОТ в объеме латексных частиц маловероятна, поскольку затруднено проникновение необходимого для роста полимерных цепей окислителя в гидрофобную полистирольную фазу.

Таким образом, можно заключить, что образование непрерывных оболочек ПЭДОТ на поверхности частиц сЛ происходит при $[\text{ЭДОТ}]_0 \geq 0.03 \text{ М}$. Для подтверждения данного предположения морфологию композитных частиц сЛ|ПЭДОТ

изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рис. 21 представлены микрофотографии ПЭМ частиц сЛ|ПЭДОТ в сравнении с ПЭМ-изображениями индивидуальных компонентов – ПЭДОТ и сЛ.

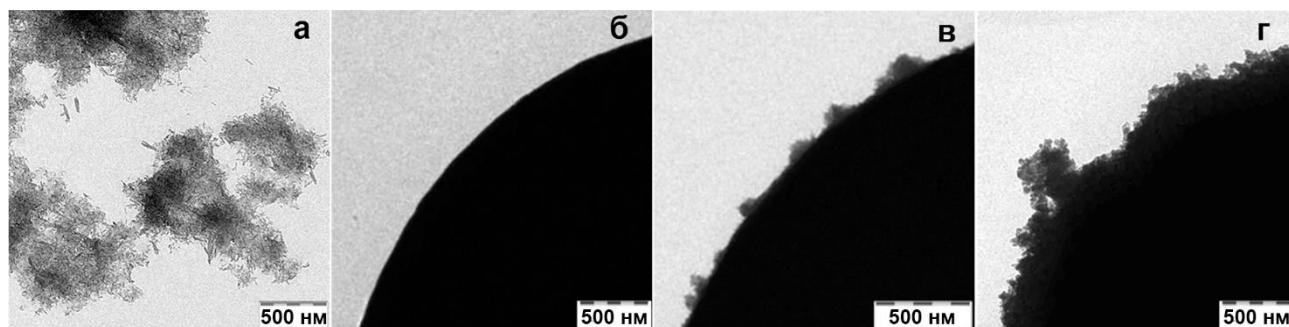


Рисунок 21. Микрофотографии ПЭМ (а) частиц ПЭДОТ, полученных в отсутствие сЛ, (б) поверхности частицы сЛ; поверхностей частиц сЛ|ПЭДОТ, полученных с использованием окислителя FeCl_3 при (в) $[\text{ЭДОТ}]_0 = 0.02 \text{ М}$ и (г) $[\text{ЭДОТ}]_0 = 0.07 \text{ М}$.

ПЭДОТ, полученный в отсутствие латексных частиц, образует полупрозрачные агрегаты геометрически неправильной формы размером порядка 500 нм (рис. 21а). Латексные частицы сЛ непроницаемы для электронного пучка и имеют гладкую сферическую поверхность (рис. 21б). На изображении композитных частиц сЛ|ПЭДОТ, полученных при $[\text{ЭДОТ}]_0 = 0.02 \text{ М}$, различим контур полистирольного ядра и изолированные полупрозрачные фрагменты ПЭДОТ размером 100–200 нм (рис. 21в). Микрочастицы с сЛ|ПЭДОТ с бóльшим содержанием ПЭДОТ ($[\text{ЭДОТ}]_0 = 0.07 \text{ М}$) имеют шероховатую полупрозрачную поверхность (рис. 21г), что указывает на присутствие непрерывной оболочки ПЭДОТ. Таким образом, формирование непрерывной оболочки ПЭДОТ наблюдается при $[\text{ЭДОТ}]_0 > 0.02 \text{ М}$, что согласуется с результатами электрокинетических измерений (рис. 20).

Для определения толщин оболочек ПЭДОТ определяли размеры микрочастиц сЛ и сЛ|ПЭДОТ с использованием их ПЭМ-изображений. На рис. 22 представлены распределения по размерам микрочастиц сЛ и сЛ|ПЭДОТ. Все рассмотренные типы частиц характеризуются унимодальными распределениями по размерам. Распределение по размерам частиц сЛ|ПЭДОТ, полученных при $[\text{ЭДОТ}]_0 = 0.02 \text{ М}$, практически совпадает с распределением непокрытых полистирольных частиц сЛ (рис. 22). Совпадение распределений указывает на то, что ПЭДОТ присутствует на поверхности частиц сЛ только в виде изолированных выступающих фрагментов (рис. 21) и не вносит вклад в размер сферических контуров частиц.

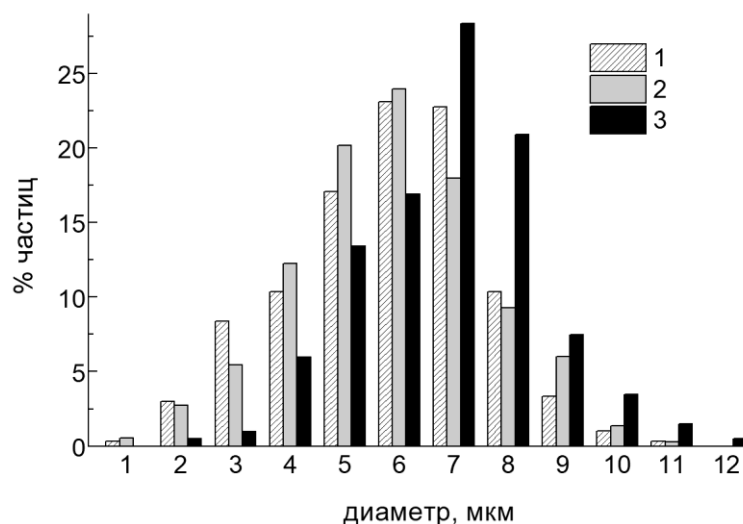


Рисунок 22. Распределение по размерам микрочастиц сЛ (1) и композитных частиц сЛ|ПЭДОТ, полученных с использованием окислителя FeCl_3 при $[\text{ЭДОТ}]_0 = 0.02 \text{ М}$ (2) и $[\text{ЭДОТ}]_0 = 0.07 \text{ М}$ (3).

Распределение по размерам частиц сЛ|ПЭДОТ, полученных при $[\text{ЭДОТ}]_0 = 0.07 \text{ М}$, смещено в область больших диаметров по сравнению с распределением исходных частиц сЛ (рис. 22). Это подтверждает присутствие оболочек ПЭДОТ на поверхности частиц сЛ.

В табл. 5 приведены параметры распределений частиц сЛ и сЛ|ПЭДОТ по размерам, а также определенные из них толщины оболочек ПЭДОТ (h).

Таблица 5. Размерные характеристики частиц сЛ и сЛ|ПЭДОТ; P – коэффициент полидисперсности, h – толщина оболочки ПЭДОТ, $h_{\text{теор.}}$ – теоретическая толщина оболочки ПЭДОТ.

$[\text{ЭДОТ}]_0$, моль/л	Объем выборки, шт.	Средний размер, мкм	P	h , мкм	$h_{\text{теор.}}$, мкм
–	160	5.8 ± 0.2	0.067	–	–
0.01	150	5.7 ± 0.3	0.074	< 0.2	0.04
0.02	155	5.7 ± 0.3	0.079	< 0.2	0.13
0.07	202	6.9 ± 0.2	0.056	0.5 ± 0.2	0.39

Средние размеры частиц сЛ|ПЭДОТ, полученных при $[\text{ЭДОТ}]_0 = 0.01$ и 0.02 М , составляют $5.7\text{--}5.8 \text{ мкм}$ и совпадают с размером исходных частиц сЛ, что подтверждает фрагментированное строение оболочек ПЭДОТ. Микрочастицы сЛ|ПЭДОТ, полученные при $[\text{ЭДОТ}]_0 = 0.07 \text{ М}$, характеризуются средним размером 6.9 мкм , соответствующим

оболочке ПЭДОТ толщиной (0.5 ± 0.2) мкм, что совпадает с ее теоретическим значением 0.39 мкм (табл. 5). Коэффициент полидисперсности данных частиц $P = 0.056$ близок к аналогичной величине для исходных частиц сЛ ($P = 0.067$). Таким образом, присутствие оболочки ПЭДОТ не оказывает существенного влияния на ширину распределения по размерам, что указывает на однородность состава композита сЛ|ПЭДОТ.

На рис. 23 представлена зависимость электронной проводимости композитов сЛ|ПЭДОТ от начальной концентрации мономера в полимеризационной среде.

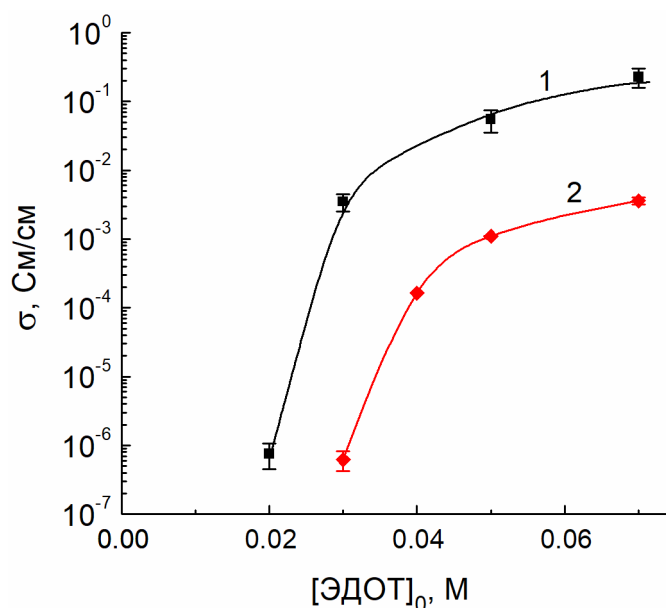


Рисунок 23. Электропроводность композитов сЛ|ПЭДОТ в зависимости от начальной концентрации ЭДОТ в полимеризационной среде и используемого для полимеризации ЭДОТ окислителя – FeCl_3 (кривая 1) или $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (кривая 2).

Электропроводность латексных частиц сЛ составила менее 10^{-7} См/см, что согласуется с литературными данными (10^{-10} – 10^{-9} См/см [198]). Композитные частицы сЛ|ПЭДОТ, полученные при $[\text{ЭДОТ}]_0 = 0.01$ М, также характеризуются электропроводностью менее 10^{-7} См/см. При увеличении $[\text{ЭДОТ}]_0$ от 0.02 до 0.05 М электропроводность частиц сЛ|ПЭДОТ увеличивается на пять порядков от 8×10^{-7} до 0.055 См/см (рис. 23, кривая 1). Как показано выше, в этом же диапазоне концентраций ЭДОТ происходит формирование непрерывных оболочек ПЭДОТ на поверхности частиц сЛ. Частицы сЛ|ПЭДОТ, полученные при $[\text{ЭДОТ}]_0 = 0.01$ – 0.02 М, содержат фрагментированные оболочки ПЭДОТ (схема 9А). В массивах таких частиц изолированные фрагменты ПЭДОТ не образуют непрерывную проводящую сеть, что обуславливает низкую электропроводность таких композитов. Частицы сЛ|ПЭДОТ,

полученные при $[\text{ЭДОТ}]_0 > 0.03 \text{ М}$, содержат непрерывные оболочки ПЭДОТ. В массивах таких частиц электрический контакт между оболочками отдельных частиц обеспечивает макроскопическую проводимость.

При последующем увеличении $[\text{ЭДОТ}]_0$ до 0.07 М проводимость композита сЛ|ПЭДОТ увеличивается до 0.23 См/см (рис. 23, кривая 1) вследствие увеличения объема электропроводящей фазы ПЭДОТ в композите. Проводимость ПЭДОТ, получаемого в отсутствие латексных частиц в аналогичных условиях, находится на таком же уровне – 0.39 См/см .

Таким образом, макроскопическая электропроводность характерна только для частиц, содержащих непрерывные оболочки ПЭДОТ.

Для частиц сЛ|ПЭДОТ, получаемых в присутствии окислителя $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, зависимость электропроводности от $[\text{ЭДОТ}]_0$ носит аналогичный характер (рис. 23, кривая 2), однако значения проводимостей оказываются на 2–3 порядка ниже, чем при использовании FeCl_3 . Проводимость ПЭДОТ, получаемого под действием $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в отсутствие латексных частиц, также находится на низком уровне – 0.014 См/см . По-видимому, влияние природы окислителя на электропроводность обусловлено влиянием противоионов в оболочках ПЭДОТ (Ox^- на схеме 10) на конформацию и электронную конфигурацию цепей ПЭДОТ.

Полученные результаты позволяют предложить следующий механизм образования микрочастиц сЛ|ПЭДОТ. Образующиеся при полимеризации положительно заряженные частицы ПЭДОТ адсорбируются на противоположно заряженную поверхность латексных частиц сЛ в виде изолированных фрагментов размером порядка 100 нм (рис. 21в). При этом присутствующие на поверхности частиц сЛ сульфогруппы могут выступать в качестве противоионов к цепям ПЭДОТ. При достаточно высоких концентрациях мономера ($[\text{ЭДОТ}]_0 = 0.03\text{--}0.05 \text{ М}$) образованные на поверхности сЛ фрагменты ПЭДОТ объединяются в непрерывную замкнутую оболочку. Уменьшение концентрации мономера в водной среде в процессе полимеризации вызывает диффузию ЭДОТ, сорбированного латексными частицами, в водную фазу, при этом его полимеризация на границе раздела фаз способствует образованию оболочек ПЭДОТ равномерного строения толщиной до 0.5 мкм .

Следует отметить, что описанные ранее частицы на основе ПЭДОТ и стерически стабилизированного полистирольного латекса [27], полученные в аналогичных

условиях, содержали неравномерные оболочки ПЭДОТ (рис. 4). Это можно объяснить тем, что, стерический стабилизатор ПВП в отличие от сульфогрупп может препятствовать диффузии ЭДОТ из латексных частиц в водную фазу. В таком случае полимеризация ЭДОТ протекает преимущественно в водной среде, а не на границе раздела фаз.

Таким образом, методом матричной полимеризации ЭДОТ впервые получены композитные частицы на основе ПЭДОТ и сульфированного полистирольного латекса. Показано, что наличие сульфогрупп на поверхности латексных частиц обеспечивает их электростатическую стабилизацию в процессе полимеризации. Установлено, что концентрация ЭДОТ в реакционной среде определяет содержание ПЭДОТ в получаемом композите сЛ|ПЭДОТ и при этом влияет на строение покрытий ПЭДОТ на поверхности частиц сЛ. Для частиц сЛ|ПЭДОТ, содержащих непрерывные оболочки ПЭДОТ, характерен положительный заряд поверхности и наличие электропроводности. Разработанный подход позволяет получать на поверхности латексных частиц непрерывные оболочки ПЭДОТ толщиной до 0.5 мкм и электропроводностью до 0.2 См/см, что соответствует уровню известных композитов на основе ПЭДОТ [36].

Однако стоит отметить, что полученные частицы сЛ|ПЭДОТ характеризуются невысокой агрегативной устойчивостью. Сульфогруппы на поверхности частиц сЛ не принимают участие в электростатической стабилизации композитных частиц сЛ|ПЭДОТ, поскольку изолированы от растворителя оболочкой ПЭДОТ (схема 10). Агрегативная устойчивость композитных частиц сЛ|ПЭДОТ определяется свойствами оболочки ПЭДОТ, для которого характерны низкий электростатический заряд и склонность к агрегации.

Таким образом, важной задачей является обеспечение дисперсионной устойчивости частиц сЛ|ПЭДОТ. Можно предположить, что данная задача может быть решена путем внедрения ПСС в оболочки ПЭДОТ в качестве макромолекулярных противоионов. Такой подход может позволить объединить характерную для ПЭДОТ:ПСС дисперсионную устойчивость и характерную для микрочастиц сЛ|ПЭДОТ морфологию типа «ядро-оболочка».

4.2. Получение композитов ПЭДОТ в смеси латексных частиц и сульфокислот³

Полимеризацию ЭДОТ проводили в водной среде при комнатной температуре в смеси полистирольного латекса и ПСС. В качестве окислителя использовали $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (окислитель FeCl_3 в данном разделе работы не использовали по причине образования нерастворимых комплексов с ПСС [7, 34]). Начальная концентрация ЭДОТ составляла 0.03 М (как показано в предыдущем разделе, такая концентрация достаточна для формирования непрерывных оболочек ПЭДОТ на поверхности частиц сЛ). В таких условиях дисперсионной устойчивостью обладали как исходные, так и сульфированные полистирольные частицы, поэтому было необходимо выяснить влияние сульфогрупп в составе частиц на строение и свойства получаемых продуктов полимеризации ЭДОТ.

4.2.1. Влияние модификации полистирольного латекса сульфогруппами на строение и свойства его композитов с ПЭДОТ:ПСС

В результате полимеризации ЭДОТ в присутствии смеси ПСС и латексных частиц получены темно-синие дисперсии, которые после центрифугирования расслаивались на осадок и темно-синюю надосадочную жидкость. На рис. 24 приведены электронные спектры надосадочных жидкостей.

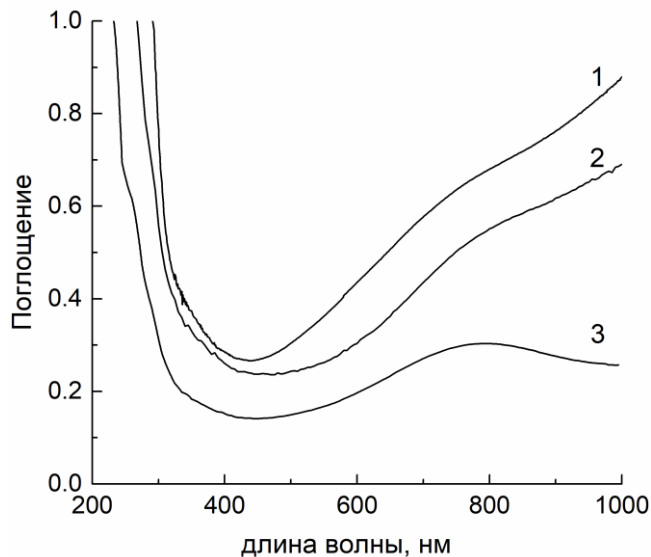


Рисунок 24. Электронные спектры супернатантов после полимеризации ЭДОТ в растворе ПСС в отсутствие латексных частиц (кривая 1), в присутствии частиц Л (кривая 2) и сЛ (кривая 3). $[\text{ЭДОТ}]_0 = [\text{ПСС}] = 0.03 \text{ М}$, $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]_0 = 0.036 \text{ М}$, $c(\text{Л}) = c(\text{сЛ}) = 12 \text{ мг/мл}$.

³ При подготовке данного раздела диссертации использована следующая публикация автора: [199] Kubarkov A.V., Lipovskikh S.A., Pyshkina O.A., Karpushkin E.A., Stevenson K.J., Sergeyev V.G. Preparation and morphology characterization of core-shell water-dispersible polystyrene/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) microparticles // Colloid Polym. Sci. — 2018. — V. 296. — № 4. — P. 737–744.

Широкая полоса поглощения в электронном спектре при ~ 900 нм соответствует электронным переходам биполяронов *p*-допированной формы ПЭДОТ [200]. Стоит отметить, что ни полистирольные микрочастицы, ни ПЭДОТ, стабилизированный низкомолекулярными противоионами, не образуют устойчивых к центрифугированию водных дисперсий. Единственным компонентом, способным обеспечить коллоидную устойчивость ПЭДОТ в супернатанте, является ПСС. Таким образом, комплексы ПЭДОТ:ПСС являются одним из продуктов полимеризации ЭДОТ в смеси ПСС и полистирольного латекса.

Как следует из рис. 24, присутствие немодифицированного латекса в реакционной среде почти не влияет на спектр получаемого в супернатанте ПЭДОТ:ПСС. В то же время присутствие сульфированных латексных частиц приводит к двукратному снижению интенсивности полосы поглощения ПЭДОТ:ПСС. Можно предположить, что в последнем случае часть образовавшегося ПЭДОТ находится в осадке в составе композита с частицами сЛ, что обуславливает снижение содержания ПЭДОТ в надосадочной жидкости. Для проверки этого предположения был изучен состав и свойства выделенных после полимеризации осадков.

При проведении полимеризации ЭДОТ в присутствии несulfированного латекса осадок продукта имел светло-голубую окраску, а при использовании сульфированного латекса – темно-синюю (рис. 25), что косвенно подтверждает различное содержание ПЭДОТ в составе латексных частиц.

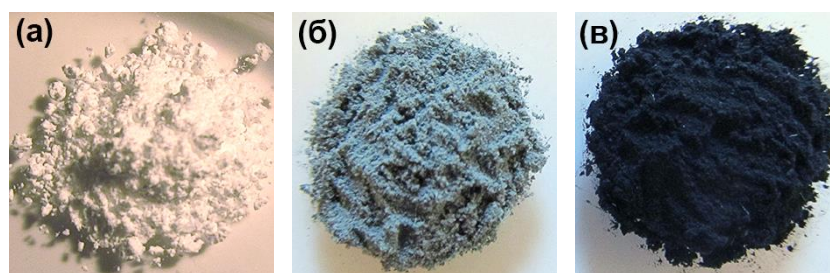


Рисунок 25. Изображения (а) полистирольных латексных частиц; латексных частиц, выделенных после полимеризации ЭДОТ в смеси ПСС с (б) полистирольным латексом, (в) сульфированным полистирольным латексом; $[\text{ЭДОТ}]_0 = [\text{ПСС}] = 0.03 \text{ М}$, $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]_0 = 0.036 \text{ М}$, $c(\text{латекс}) = 12 \text{ мг/мл}$.

На рис. 26 представлены ИК-спектры латексных частиц, в сравнении со спектром ПЭДОТ:ПСС.

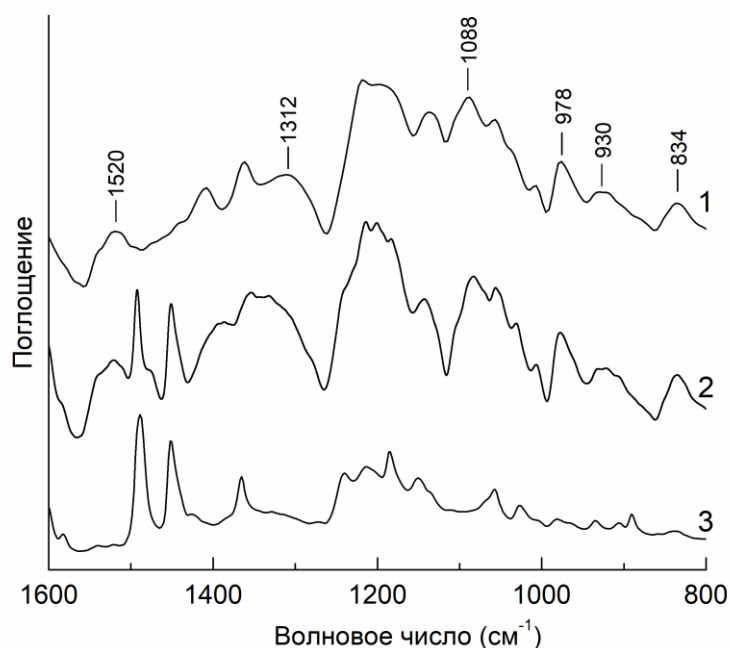


Рисунок 26. ИК-спектры ПЭДОТ:ПСС (1), латексных частиц, полученных полимеризацией ЭДОТ в смеси ПСС с сульфированным (2) и несульфированным полистирольным латексом (3); $[\text{ЭДОТ}]_0 = [\text{ПСС}] = 0.03 \text{ М}$, $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]_0 = 0.036 \text{ М}$, $c(\text{латекс}) = 12 \text{ мг/мл}$.

Основные характеристические полосы ПЭДОТ при 1520, 1312, 1088, 978, 930 и 834 см^{-1} (отнесение описано в разделе 4.1.2) присутствуют только в спектре микрочастиц, полученных при использовании сульфированного латекса в качестве матрицы (рис. 26, спектр 2) и отсутствуют в случае использования несульфированного латекса (рис. 26, спектр 3).

В табл. 6 представлены средние размеры композитных микрочастиц Л|ПЭДОТ:ПСС и сЛ|ПЭДОТ:ПСС и их электропроводности в сравнении с аналогичными характеристиками исходных латексных частиц.

Таблица 6. Размер и электропроводность исходных (Л) и сульфированных (сЛ) полистирольных латексных частиц и композитных частиц Л|ПЭДОТ:ПСС и сЛ|ПЭДОТ:ПСС, полученных при полимеризации ЭДОТ в смеси ПСС с латексами Л и сЛ; $[\text{ЭДОТ}]_0 = [\text{ПСС}] = 0.03 \text{ М}$, $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]_0 = 0.036 \text{ М}$, $c(\text{Л}) = c(\text{сЛ}) = 12 \text{ мг/мл}$.

Частицы	Средний размер, Электропроводность,	
	мкм	См/см
Л	5.7 ± 0.3	$< 1 \times 10^{-7}$
сЛ	5.8 ± 0.2	$< 1 \times 10^{-7}$
Л ПЭДОТ:ПСС	5.7 ± 0.3	2×10^{-5}
сЛ ПЭДОТ:ПСС	6.4 ± 0.3	1.2

Композит сЛ|ПЭДОТ:ПСС характеризуется электропроводностью 1.2 См/см (табл. 6), близкой к электропроводности комплекса ПЭДОТ:ПСС, полученного в отсутствии латексных частиц (1.8 См/см). Средние размеры микрочастиц сЛ|ПЭДОТ:ПСС указывают на присутствие оболочки ПЭДОТ:ПСС толщиной около 0.3 мкм на поверхности сульфированных латексных частиц сЛ. Электропроводность композита Л|ПЭДОТ:ПСС на 5 порядков ниже проводимости комплекса ПЭДОТ:ПСС, а размеры его частиц практически неотличимы от размеров исходных частиц Л (табл. 6). Это указывает отсутствие целостной оболочки ПЭДОТ:ПСС на поверхности несulfированных латексных частиц Л.

На основании полученных данных (рис. 24, рис. 26, табл. 6) можно заключить, что при полимеризации ЭДОТ в смеси ПСС и сЛ часть образующегося ПЭДОТ оказывается связанной с латексными частицами сЛ. Однако в случае полимеризации ЭДОТ в смеси ПСС и несulfированного латекса ПЭДОТ преимущественно образуется в составе комплекса ПЭДОТ:ПСС, который не адсорбируется на поверхность латексных частиц.

Таким образом, получение композитных частиц полистирол-ПЭДОТ:ПСС с морфологией типа «ядро-оболочка» возможно только при использовании сульфированного полистирольного латекса. Далее было необходимо выяснить, приводит ли полимеризация ЭДОТ в таких условиях к встраиванию полианионов PSS^{n-} в оболочки ПЭДОТ на поверхности частиц и установить, какое влияние оказывает ПСС на строение и свойства получаемых частиц сЛ|ПЭДОТ.

4.2.2. Влияние химической природы противоионов к ПЭДОТ на свойства микрочастиц полистирол-ПЭДОТ

Для определения влияния ПСС на свойства микрочастиц сЛ|ПЭДОТ, полимеризацию ЭДОТ проводили в аналогичных условиях в отсутствие ПСС в реакционной среде, а также в присутствии *пара*-толуолсульфоновой кислоты (TsOH), которая является низкомолекулярным аналогом ПСС. В обоих случаях наблюдали образование темно-синего осадка и бесцветной надосадочной жидкости. Отсутствие поглощения надосадочной жидкости в видимой области обусловлено невозможностью образования стабильных дисперсий ПЭДОТ в отсутствие высокомолекулярного противоиона PSS^{n-} . ИК-спектры полученных в результате полимеризации осадков, представлены на рис. 27.

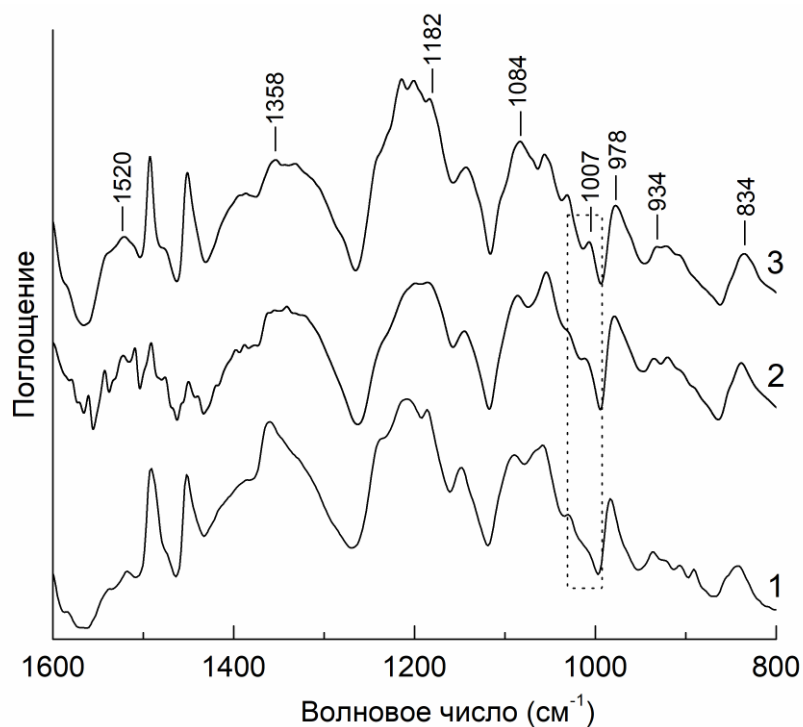
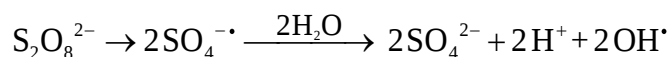


Рисунок 27. ИК-спектры продуктов полимеризации ЭДОТ в дисперсии сЛ, полученных в отсутствие сульфокислоты в реакционной среде (1), в 0.03 М растворе TsOH (2) и в 0.03 М растворе ПСС; $[\text{ЭДОТ}]_0 = 0.03 \text{ М}$, $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]_0 = 0.036 \text{ М}$, $c(\text{сЛ}) = 12 \text{ мг/мл}$.

Спектры продуктов полимеризации, полученных в различных условиях (рис. 27), содержат характеристические полосы поглощения ПЭДОТ при 1520, 1358, 1182, 1084, 978, 934 и 834 см^{-1} , что подтверждает образование композитных частиц сЛ|ПЭДОТ в каждом случае. Кроме того, интенсивность полосы поглощения сульфозамещенных бензольных колец [185, 186] при 1007 см^{-1} намного выше в спектрах частиц, полученных в присутствии сульфокислот TsOH и ПСС (рис. 27, спектры 2,3), чем в спектре частиц, полученных в отсутствие сульфокислоты в растворе (рис. 27, спектр 1). Так, отношение интенсивностей полос при 1007 см^{-1} и 978 см^{-1} в спектрах частиц полученных в растворах TsOH, ПСС и в отсутствие сульфокислоты, составляет 0.25, 0.28 и 0.07 соответственно. Это указывает на то, что при проведении полимеризации в ЭДОТ в растворах сульфокислот противоионы TsO^- и ПСС^{n-} встраиваются в структуру оболочек ПЭДОТ. В случае отсутствия сульфокислоты в растворе, в получаемых частицах сЛ|ПЭДОТ сульфогруппы присутствуют только в частицах сЛ, но отсутствуют в оболочках ПЭДОТ, что обуславливает меньшую интенсивность полосы поглощения при 1007 см^{-1} в ИК-спектре. В этом случае в качестве противоиона к ПЭДОТ выступают анионы SO_4^{2-} , образующиеся в реакционной среде при распаде окислителя [20]:



Таким образом, в зависимости от присутствия сульфокислоты в реакционной среде и ее химической природы возможно получение композитных частиц сЛ|ПЭДОТ, содержащих различные противоионы к ПЭДОТ: SO_4^{2-} , TsO^- или PCC^{n-} .

На рис. 28 представлены термограммы композитов сЛ|ПЭДОТ, содержащих различные противоионы к ПЭДОТ.

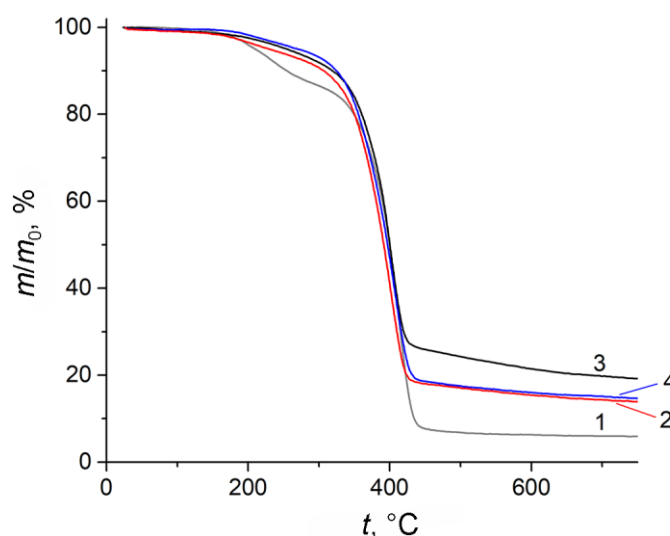


Рисунок 28. Термограммы частиц сЛ (1), сЛ|ПЭДОТ-SO₄ (2), сЛ|ПЭДОТ-OTs (3) и сЛ|ПЭДОТ:ПСС (4).

Потеря массы композитов сЛ|ПЭДОТ наблюдается в температурном интервале 200–430 °C и соответствует термическому разложению сЛ [193, 195] и карбонизации ПЭДОТ [196, 197], включающей разложение противоионов SO_4^{2-} , TsO^- и PCC^{n-} [201, 202]. Остаточные массы при 700 °C для композитов сЛ|ПЭДОТ выше, чем для частиц сЛ, а их разница $(m_{\text{сЛ|ПЭДОТ}} - m_{\text{сЛ}})$ пропорциональна содержанию ПЭДОТ в композите. Остаточная масса для композита сЛ|ПЭДОТ-OTs (19.7 масс. %) выше чем для композитов сЛ|ПЭДОТ-SO₄ (14.3 масс.%) и сЛ|ПЭДОТ:ПСС (15.1 масс.%). Это позволяет заключить, что композит сЛ|ПЭДОТ, полученный в присутствии TsOH, содержит большее количество ПЭДОТ по сравнению с композитами, полученными в присутствие других противоионов. Это можно объяснить следующим образом. Кислота TsOH повышает кислотность среды и ускоряет полимеризацию ЭДОТ, поэтому выход ПЭДОТ в присутствие TsOH оказывается более высоким, чем в отсутствие сульфокислоты. В случае использования высокомолекулярной сульфокислоты (ПСС), часть образующегося ПЭДОТ входит в состав дисперсии ПЭДОТ:ПСС вне латексных

частиц, как показано в предыдущем разделе (4.2.1). Поэтому содержание ПЭДОТ в композитных частицах сЛ|ПЭДОТ:ПСС ниже, чем в частицах сЛ|ПЭДОТ-ОТs.

Микрофотографии СЭМ композитных частиц сЛ|ПЭДОТ представлены на рис. 29.

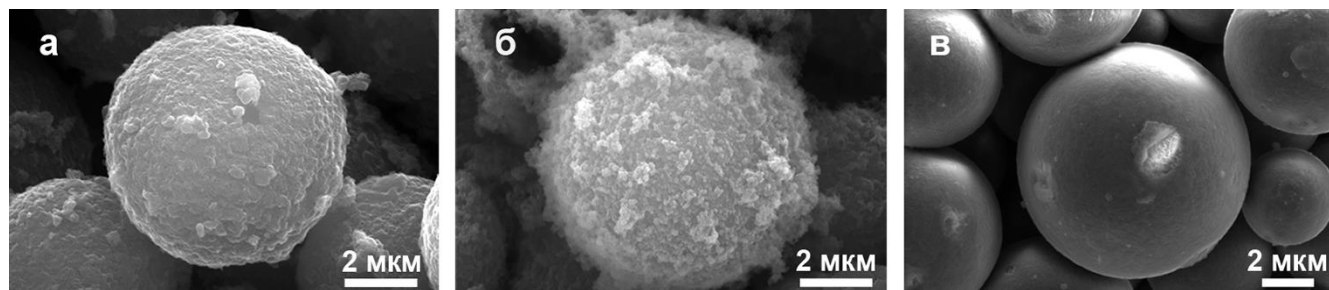


Рисунок 29. Изображения СЭМ микрочастиц (а) сЛ|ПЭДОТ-SO₄, (б) сЛ|ПЭДОТ-ОТs и (в) сЛ|ПЭДОТ:ПСС.

Частицы сЛ|ПЭДОТ-SO₄ имеют шероховатую поверхность (рис. 29а). Поверхность частиц сЛ|ПЭДОТ-ОТs имеет губчатую морфологию (рис. 29б) и является более неоднородной по сравнению с поверхностью частиц сЛ|ПЭДОТ-SO₄, что, по-видимому, обусловлено более высокой скоростью полимеризации ЭДОТ в присутствии TsOH. Частицы сЛ|ПЭДОТ:ПСС, полученные в присутствии полимерной сульфокислоты ПСС, имеют гладкую поверхность (рис. 29в).

На рис. 30 приведены СЭМ-изображения срезов частиц сЛ|ПЭДОТ, полученных после удаления их полушарий фокусируемым ионным пучком.



Рисунок 30. Изображения СЭМ сечений микрочастиц (а) сЛ|ПЭДОТ-SO₄, (б) сЛ|ПЭДОТ-ОТs и (в) сЛ|ПЭДОТ:ПСС.

На изображениях срезов микрочастиц сЛ|ПЭДОТ отчетливо видны границы раздела фаз между частицами сЛ и оболочками ПЭДОТ на их поверхности (обозначены на рис. 30 пунктирными линиями). Для всех типов микрочастиц оболочки ПЭДОТ непрерывны, однако их морфология значительно различается. Покрyтия ПЭДОТ, полученные в отсутствие сульфокислоты либо в присутствии низкомолекулярной кислоты TsOH, состоят из гранул диаметром около 0.25 мкм (обозначены окружностями

на рис. 30а,б). Гранулярное строение оболочек можно объяснить образованием изолированных частиц ПЭДОТ на поверхности сЛ на начальных стадиях полимеризации и их последующим объединением в непрерывный слой ПЭДОТ. Оболочки ПЭДОТ, полученные в присутствии высокомолекулярной сульфокислоты ПСС, напротив, равномерны по толщине. Равномерность покрытий ПЭДОТ:ПСС, по-видимому, обусловлена существованием в полимеризационной среде динамического равновесия между ПЭДОТ:ПСС, присутствующим в составе оболочки, и ПЭДОТ:ПСС, находящимся в дисперсионной среде вне латексных частиц.

Характеристики частиц сЛ|ПЭДОТ, полученных в присутствии различных противоионов, приведены табл. 7.

Таблица 7. Характеристики микрочастиц сЛ|ПЭДОТ, содержащих различные противоионы к ПЭДОТ; h – средняя толщина оболочки ПЭДОТ, σ – электропроводность.

Противоион к ПЭДОТ	h , нм	σ , См/см	ζ -потенциал, мВ
SO_4^{2-}	230	0.02	10
TsO^-	300	24	15
ПСС^{n-}	210	1.2	–40

Оболочки ПЭДОТ в микрочастицах сЛ|ПЭДОТ-ОТs имеют бóльшую толщину, чем в частицах сЛ|ПЭДОТ- SO_4 и сЛ|ПЭДОТ:ПСС (табл. 7), что находится в хорошем соответствии с результатами термогравиметрического анализа (рис. 28).

Электропроводность сЛ|ПЭДОТ- SO_4 составляет 0.02 См/см, что близко к электропроводности ПЭДОТ- SO_4 , получаемого в отсутствие латексных частиц [5, 20]. Электропроводность микрочастиц сЛ|ПЭДОТ, полученных в присутствии сульфокислот, оказывается на 2–3 порядка более высокой (1–24 См/см) (табл. 7). По-видимому, сульфонаты более эффективно стабилизируют катион-радикалы ПЭДОТ по сравнению с бязарядными сульфат-анионами. Различие проводимостей композитов сЛ|ПЭДОТ-ОТs и сЛ|ПЭДОТ:ПСС (24 и 1.2 См/см соответственно) связано с различной надмолекулярной организацией ПЭДОТ в комплексах ПЭДОТ-ОТs и ПЭДОТ:ПСС [15].

Микрочастицы сЛ|ПЭДОТ, содержащие низкомолекулярные противоионы, характеризуются электрокинетическим потенциалом 10–15 мВ (табл. 7), и не образуют стабильных водных дисперсий из-за высокой склонности к агрегации. Частицы

сЛ|ПЭДОТ:ПСС имеют ζ -потенциал -40 мВ. Отрицательный ζ -потенциал композитных частиц сЛ|ПЭДОТ:ПСС обусловлен присутствием на их поверхности ионизированных фрагментов ПСС, не связанных солевыми связями с ПЭДОТ, что возможно благодаря полимерной природе ПСС. Высокий ζ -потенциал частиц сЛ|ПЭДОТ:ПСС ($|\zeta| = 40$ мВ) обеспечивает электростатическую стабилизацию их водных дисперсий. Частицы сЛ|ПЭДОТ:ПСС образуют агрегативно устойчивые дисперсии в водной среде, однако по причине больших размеров частиц (~ 6.5 мкм) они обладают ограниченной седиментационной устойчивостью и оседают из водных дисперсий в течение 15 мин.

Таким образом, введение ПСС в реакционную среду при получении частиц сЛ|ПЭДОТ приводит к увеличению их электропроводности и агрегативной устойчивости. В следующем разделе изучено влияние концентрации ПСС в реакционной среде на строение и физико-химические свойства получаемых частиц сЛ|ПЭДОТ:ПСС.

4.2.3. Влияние количества ПСС на строение и свойства микрочастиц полистирол-ПЭДОТ:ПСС

Полимеризацию ЭДОТ проводили в смесях сЛ и ПСС при фиксированных концентрациях ЭДОТ (0.03 М) и сЛ (12 мг/мл) и различных концентрациях ПСС. На рис. 31 представлена зависимость оптической плотности полученных после полимеризации надосадочных жидкостей от начальной концентрации ПСС в полимеризационной среде.

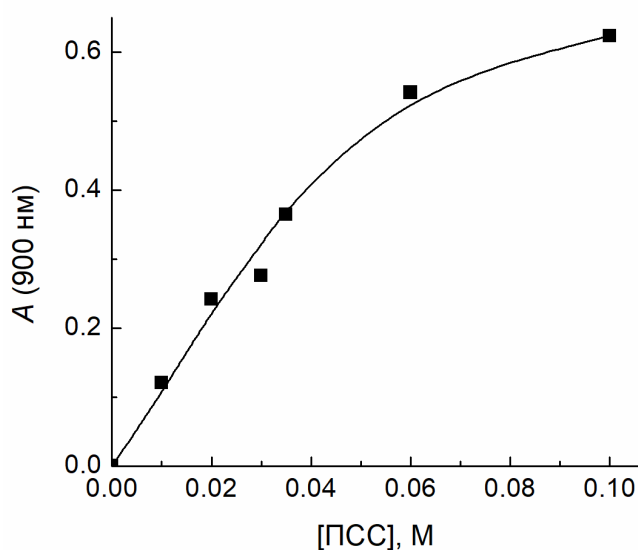


Рисунок 31. Зависимость оптической плотности супернатантов, полученных после полимеризации ЭДОТ в присутствии частиц сЛ, от начальной концентрации ПСС в реакционной среде; $[\text{ЭДОТ}]_0 = 0.03$ М, $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]_0 = 0.036$ М, $c(\text{сЛ}) = 12$ мг/мл.

Как показано разделе 4.2.1, поглощение супернатанта при 900 нм отвечает ПЭДОТ, образованному вне латексных частиц в составе комплекса ПЭДОТ:ПСС. Как видно на рис. 31, увеличение концентрации ПСС приводит к монотонному увеличению оптической плотности супернатанта при 900 нм, что свидетельствует об увеличении количества комплекса ПЭДОТ:ПСС вне латексных частиц и, как следствие, уменьшении количества ПЭДОТ в составе частиц сЛ|ПЭДОТ:ПСС.

Оптическая плотность супернатантов увеличивается почти линейно с увеличением концентрации ПСС от 0 до 0.04 М, однако при бóльших концентрациях ПСС (0.06–0.10 М) выходит на плато при $A \sim 0.6$. По-видимому, выход на плато соответствует случаю, когда образовавшийся ПЭДОТ присутствует почти исключительно вне латексных частиц в составе дисперсии ПЭДОТ:ПСС. В самом деле, при проведении полимеризации в аналогичных условиях в отсутствии частиц сЛ, оптическая плотность образовавшегося ПЭДОТ:ПСС при 900 нм составляет близкую величину $A = 0.762$ (рис. 24, спектр 1).

На рис. 32 показано влияние концентрации ПСС в полимеризационной среде на электропроводность получаемых композитов сЛ|ПЭДОТ:ПСС.

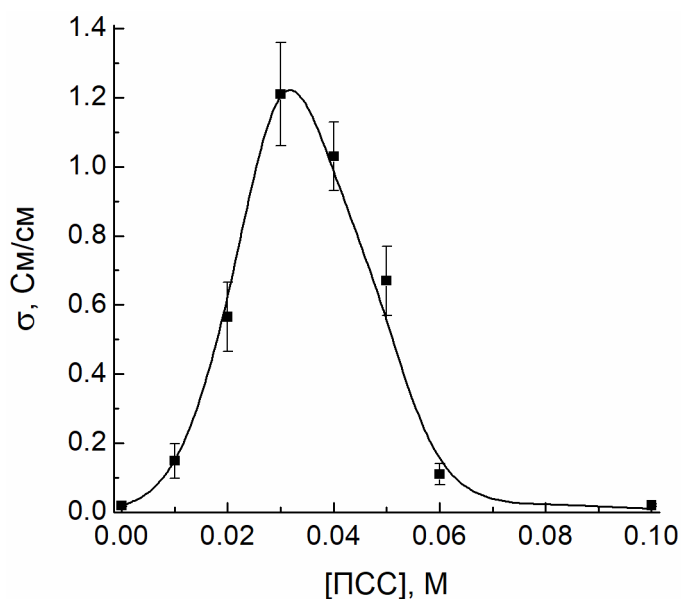


Рисунок 32. Электропроводность композита сЛ|ПЭДОТ:ПСС в зависимости от концентрации ПСС в полимеризационной среде; $[\text{ЭДОТ}]_0 = 0.03 \text{ М}$, $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]_0 = 0.036 \text{ М}$, $c(\text{сЛ}) = 12 \text{ мг/мл}$.

Зависимость электропроводности частиц сЛ|ПЭДОТ:ПСС от концентрации ПСС носит колоколообразный характер (рис. 32). Введение небольших концентраций ПСС в диапазоне от 0.01 до 0.03 М приводит к возрастанию проводимости на 2 порядка

вследствие замены части противоионов SO_4^{2-} в оболочках ПЭДОТ на полиионы ПСС^{n-} . Наибольшее значение проводимости частиц сЛ|ПЭДОТ:ПСС составляет 1.2 См/см и соответствует концентрации $[\text{ПСС}] = 0.03 \text{ М}$. Проводимость таких частиц близка к проводимости комплексов ПЭДОТ:ПСС, описанных в литературе ($\sim 2 \text{ См/см}$ [36]). Снижение электропроводности при дальнейшем увеличении концентрации ПСС от 0.03 до 0.1 М (рис. 32) может быть обусловлено двумя факторами. Во-первых, увеличение концентрации ПСС приводит к снижению содержания ПЭДОТ в составе латексных частиц по причине преимущественного образования ПЭДОТ в водной фазе в составе комплексов ПЭДОТ:ПСС (рис. 32). Кроме того, увеличение концентрации ПСС может приводить к увеличению соотношения количеств ПСС и ПЭДОТ в составе оболочек микрочастиц сЛ|ПЭДОТ:ПСС, что обуславливает снижение их электропроводности.

На рис. 33 представлены микрофотографии ПЭМ частиц сЛ|ПЭДОТ:ПСС, полученных при различных концентрациях ПСС в полимеризационной среде.

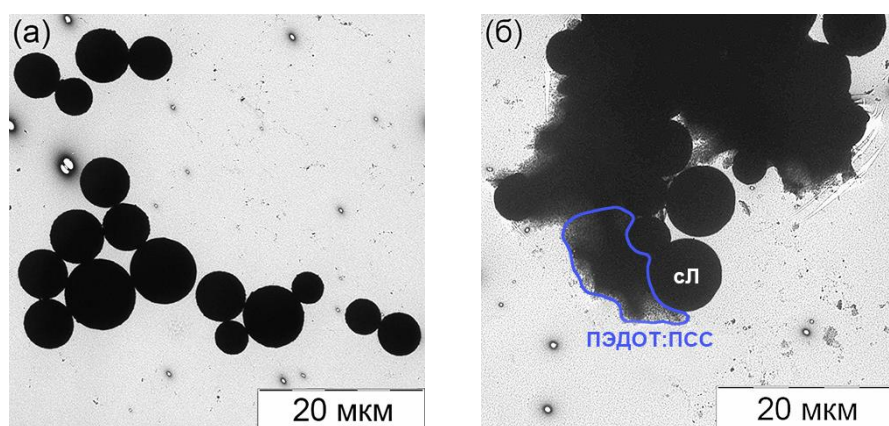


Рисунок 33. Изображения ПЭМ частиц сЛ|ПЭДОТ:ПСС, полученных при концентрации ПСС в реакционной среде, равной (а) 0.03 М и (б) 0.06 М.

Частицы сЛ|ПЭДОТ:ПСС, полученные при $[\text{ПСС}] = 0.03 \text{ М}$, имеют правильную сферическую форму (рис. 33а), поскольку ПЭДОТ:ПСС формирует на их однородные по толщине покрытия (рис. 30в). В составе композита сЛ|ПЭДОТ:ПСС, полученного при $[\text{ПСС}] = 0.06 \text{ М}$, присутствуют полупрозрачные агрегаты ПЭДОТ:ПСС геометрически неправильной формы (рис. 33б). По-видимому, комплекс ПЭДОТ:ПСС лишь частично покрывает поверхность частиц сЛ, что обуславливает низкую электропроводность данного композита.

На рис. 34 представлены величины электрокинетических потенциалов микрочастиц сЛ|ПЭДОТ:ПСС в зависимости от концентрации ПСС в реакционной среде в процессе их получения.

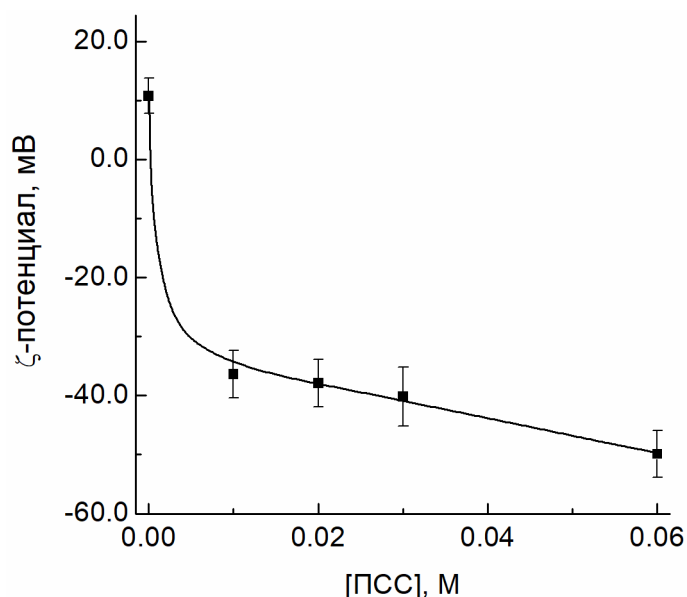


Рисунок 34. Электрокинетический потенциал микрочастиц сЛ|ПЭДОТ:ПСС в зависимости от концентрации ПСС в полимеризационной среде.

Композитные частицы сЛ|ПЭДОТ:ПСС, полученные при всех рассмотренных концентрациях ПСС, характеризуются отрицательными ζ -потенциалами от -36 до -50 мВ (рис. 34), близкими к значениям ζ -потенциалов частиц ПЭДОТ:ПСС, полученных в отсутствие латекса (-45 мВ [127]). Высокий заряд поверхности частиц сЛ|ПЭДОТ:ПСС обеспечивает их агрегативную устойчивость в водной среде.

Таким образом, полимеризация ПЭДОТ в смеси ПСС и сЛ позволяет объединить в продукте дисперсионную устойчивость, характерную для ПЭДОТ:ПСС, и морфологию, характерную для микрочастиц сЛ|ПЭДОТ.

Полученные результаты позволяют предложить следующий механизм образования микрочастиц сЛ|ПЭДОТ:ПСС (схема 11).

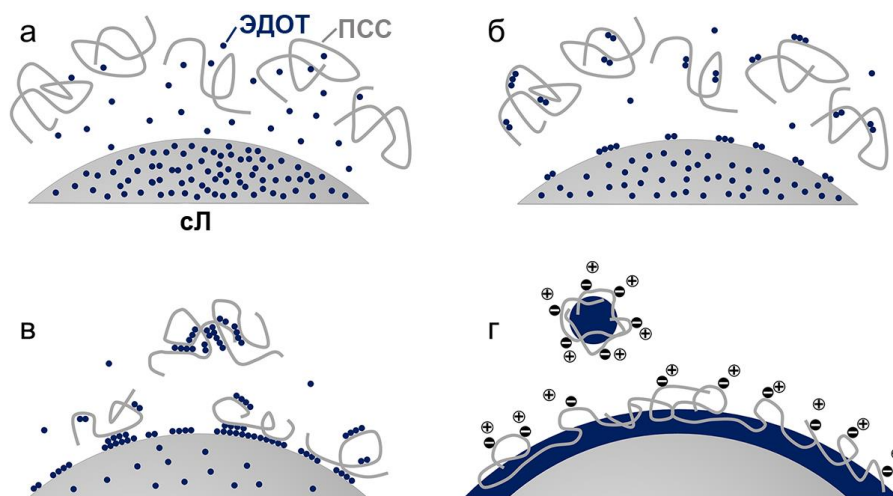


Схема 11. Схема образования микрочастиц сЛ|ПЭДОТ:ПСС при полимеризации ЭДОТ в смеси ПСС и сЛ.

До начала полимеризации ПСС и окислитель находятся в водной среде, а мономер (ЭДОТ) присутствует как в латексных частицах (~65 мол.%), так и в водной среде (схема 11а). Молекулы ПСС изначально не адсорбированы на поверхность латекса, поскольку и ПСС и сЛ имеют отрицательный заряд (отсутствие адсорбции ПСС подтверждали спектрофотометрически по полосе поглощения ПСС при 260 нм). Окисление ЭДОТ в водной среде приводит к образованию нерастворимых положительно заряженных олигомеров, которые частично связываются с противоположно заряженной поверхностью латексных частиц ионными связями и частично формируют дисперсионно устойчивые комплексы с ПСС в растворе (схема 11б). Дальнейший рост цепей ЭДОТ происходит по матричному механизму на поверхности латексных частиц и на цепях ПСС. Фрагменты ПЭДОТ, образовавшиеся на поверхности латексных частиц, заряжены положительно (схема 9), что вызывает адсорбцию противоположно заряженных комплексов ПЭДОТ:ПСС на поверхность латекса (схема 11в). Между комплексами ПЭДОТ:ПСС, находящимися в различных фазах, устанавливается динамическое равновесие, что и обеспечивает равномерное строение оболочек ПЭДОТ:ПСС (рис. 30в, схема 11г). Фрагменты ПСС во внешних слоях оболочек ПЭДОТ обеспечивают отрицательный ζ -потенциал частиц сЛ|ПЭДОТ:ПСС (Схема 11г).

Полив дисперсий сЛ|ПЭДОТ:ПСС, полученных при $[ПСС] = 0.03 \text{ M}$, на поверхность силикатного стекла или подложку полиэтилентерефталата приводил к получению хрупких покрытий, не обладающих пленкообразующими свойствами и не устойчивых в отсутствие подложки. В основе получения пленкообразующих композитов из частиц сЛ|ПЭДОТ:ПСС могут лежать термопластичные свойства полистирола. В результате прокатки покрытий сЛ|ПЭДОТ:ПСС при температуре размягчения полистирола (95 °C) получены пленки сЛ|ПЭДОТ:ПСС, устойчивые в отсутствие подложки (рис. 35), с электропроводностью 0.18 См/см.

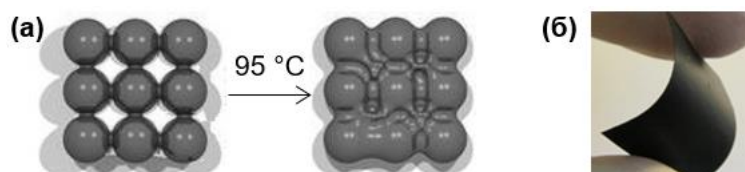


Рисунок 35. (а) Схема получения пленок из частиц сЛ|ПЭДОТ:ПСС путем термической обработки; (б) Изображение пленки, полученной из частиц сЛ|ПЭДОТ:ПСС.

Таким образом, впервые получены микрочастицы сЛ|ПЭДОТ:ПСС с морфологией типа «ядро-оболочка» путем окислительной полимеризации ЭДОТ в смеси ПСС и сЛ. Показано, что наличие сульфогрупп в латексных частицах необходимо для формирования на поверхности частиц покрытий ПЭДОТ:ПСС. Установлено, что ПСС встраивается в структуру оболочек ПЭДОТ в качестве противоиона и при этом обеспечивает электростатическую стабилизацию полученных композитных частиц в водной среде. Кроме того, введение в реакционную среду стехиометричного по отношению к ЭДОТ количества ПСС ($[ПСС]/[ЭДОТ]_0 = 1$) позволяет получать частицы сЛ|ПЭДОТ:ПСС с высокой электропроводностью на уровне проводимости ПЭДОТ:ПСС. Таким образом, полимеризация ЭДОТ при совместном использовании матриц сЛ и ПСС приводит к получению композитных частиц сЛ|ПЭДОТ:ПСС с повышенной электропроводностью и агрегативной устойчивостью.

4.3. Композиты на основе ПЭДОТ и растворимых полисульфокислот⁴

4.3.1. Получение комплексов ПЭДОТ с полистиролсульфоновой кислотой

Комплексы ПЭДОТ:ПСС получали путем окислительной полимеризации ЭДОТ в водных растворах ПСС под действием окислителя $(NH_4)_2S_2O_8$. Начальную концентрацию ЭДОТ в реакционной среде варьировали при постоянной концентрации ПСС (0.10 М), соотношение $[ЭДОТ]_0/[ПСС]$ составляло от 0.25 до 2.00.

На рис. 36 представлен ИК-спектр типичного продукта полимеризации в сравнении со спектром исходной ПСС.

⁴ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора:

[203] Kubarkov A.V., Pyshkina O.A., Sergeyev V.G. Synthesis and physicochemical properties of copolymers of aniline and 3,4-ethylenedioxythiophene // Polym. Sci. Ser. B. — 2014. — V. 56. — № 3. — P. 360–368 (Кубарьков А.В., Пышкина О.А., Сергеев В.Г. Получение и физико-химические свойства сополимеров анилина и 3,4-этилендиокситиофена // Высокомолек. Соед., Сер. Б. — 2014. — Т. 56. — № 3. — С. 334–342);

[204] Kubarkov A.V., Turkina P.I., Shepeleva A.S., Pyshkina O.A., Zakharova Yu.A., Sergeyev V.G. Interpolyelectrolyte Complexes of Polyaniline and Sulfonated Poly(phenylene oxide) // Polym. Sci. Ser. B. — 2019. — V. 61. — № 6. — P. 691–697

(Кубарьков А.В., Туркина П.И., Шепелева А.С., Пышкина О.А., Захарова Ю.А., Сергеев В.Г. Интерполиэлектролитные комплексы полианилина и сульфированного полифениленоксида // Высокомолек. Соед., Сер. Б. — 2019. — Т. 61. — № 6. — С. 1–8);

[205] Kubarkov A.V., Drozhzhin O.A., Karpushkin E.A., Stevenson K.J., Antipov E.V., Sergeyev V.G. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonic acid)–polymer composites as functional cathode binders for high power LiFePO₄ batteries // Colloid Polym. Sci. — 2019. — V. 297. — № 3. — P. 475–484.

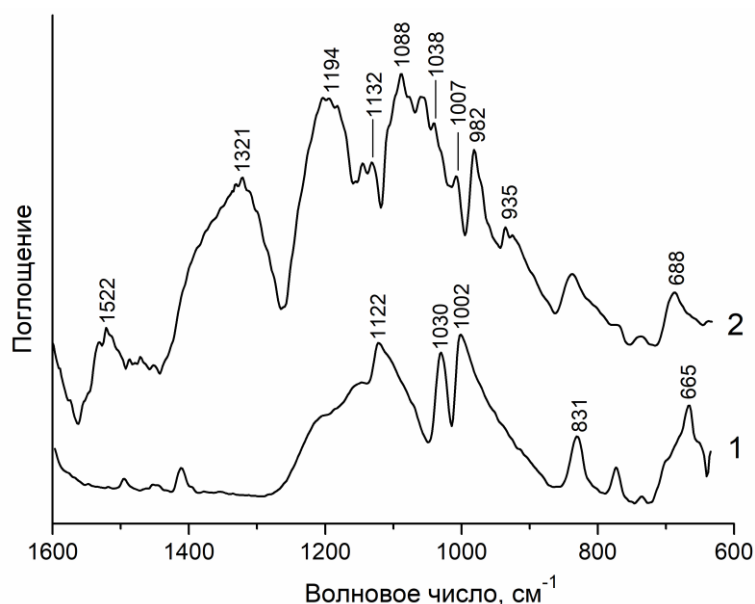


Рисунок 36. ИК-спектры ПСС (1) и композита ПЭДОТ:ПСС (2), полученного при $[\text{ЭДОТ}]_0 = 0.05 \text{ M}$, $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]_0 = 0.0625 \text{ M}$.

ИК-спектр ПСС (рис. 36, спектр 1) содержит характеристические полосы при 1122 см^{-1} (плоскостные колебания 1,4-дизамещенных бензольных колец [185, 206]), 1030 см^{-1} (симметричные валентные колебания $\text{S}=\text{O}$ в $-\text{SO}_3^-$ [185, 206]), 1002 см^{-1} (плоскостные деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ в сульфозамещенных ароматических кольцах [185]), 831 см^{-1} (внеплоскостные деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ в 1,4-дизамещенных ароматических кольцах [206]) и 665 см^{-1} (валентные колебания $\text{C}-\text{S}$ [206]). В спектре продукта полимеризации ЭДОТ (рис. 36, спектр 2) дополнительно присутствуют полосы при 1522 см^{-1} – валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ в тиофеновых кольцах, 1321 , 1194 , 1088 и 982 см^{-1} – колебания *p*-допированного ПЭДОТ, 935 см^{-1} – валентные колебания $\text{C}-\text{S}$ в тиофеновых кольцах, 688 см^{-1} – деформационные колебания $\text{C}-\text{S}-\text{C}$ в тиофеновых кольцах [192]. Кроме того, характеристические полосы ПСС при 1002 и 1030 см^{-1} в спектре продукта полимеризации ЭДОТ смещены к 1007 и 1038 см^{-1} соответственно, что указывает на переход сульфогрупп в солевую форму [185, 186, 206] в результате их взаимодействия с ПЭДОТ. Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают образование интерполиэлектrolитного комплекса ПЭДОТ:ПСС.

Продукты полимеризации ЭДОТ образовывали в водной среде устойчивые дисперсии темно-синего цвета. На рис. 37 представлены электронные спектры смеси ЭДОТ и ПСС до добавления окислителя и полученной в результате полимеризации дисперсии.

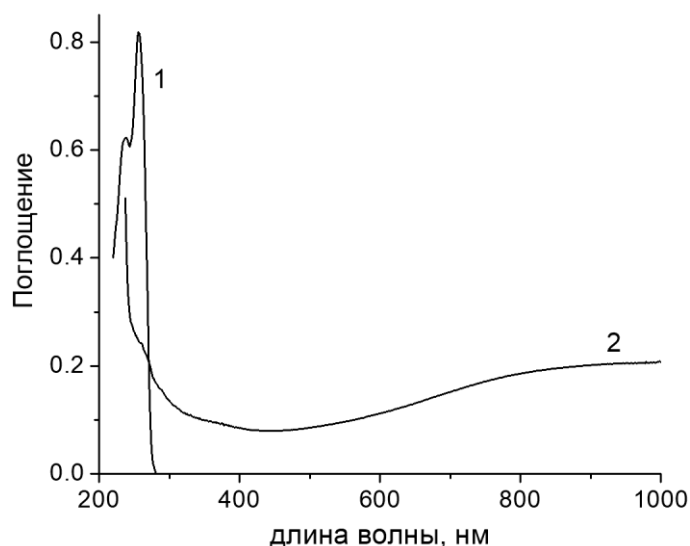


Рисунок 37. Электронные спектры смеси 0.05 М ЭДОТ и 0.10 М ПСС до добавления окислителя (1) и спектры дисперсии, полученной после полимеризации (2).

Спектр исходной смеси ЭДОТ и ПСС содержит интенсивную полосу при 256 нм (рис. 37, кривая 1), отвечающую поглощению мономера ЭДОТ [207]. После завершения полимеризации интенсивность данной полосы снижается, что указывает на высокую степень конверсии мономера (не менее 70%). Слабоинтенсивная полоса при 260 нм в спектре продукта полимеризации (рис. 37, кривая 2) отвечает поглощению ПСС [208], непрореагировавшего мономера и олигомеров ЭДОТ [22]. Кроме того, спектр продукта содержит широкую полосу поглощения в области 800–1000 нм, отвечающую биполяронам ПЭДОТ [19]. Дисперсионная устойчивость полученного ПЭДОТ в водной среде подтверждает его нахождение в составе интерполимерного комплекса с ПСС.

Для очистки продукта от несвязанной ПСС его промывали смесью изопропанола и воды (1:1 по объему), поскольку в такой смеси растворяется ПСС, но не диспергируется комплекс ПЭДОТ:ПСС. УФ-спектр супернатанта после промывания ПЭДОТ:ПСС представлен на рис. 38. Спектр супернатанта содержит полосу поглощения при 230 нм, отвечающую π - π^* переходам в ароматических фрагментах ПСС [61]. В видимой и ближней ИК-области электронного спектра отсутствует полоса поглощения, характерная для ПЭДОТ, что указывает на вымывание ПСС из продукта реакции в несвязанном виде. Кроме того, спектр супернатанта содержит плечо в области 280–300 нм, отвечающее π - π^* переходам димеров и тримеров ЭДОТ [22].

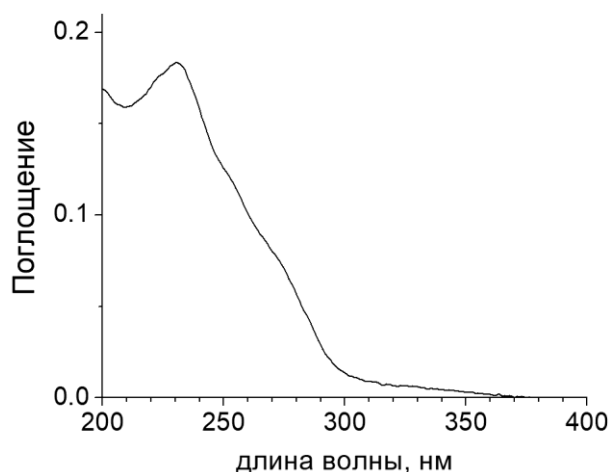


Рисунок 38. УФ-спектры супернатанта после промывания ПЭДОТ:ПСС смесью изопропанола и воды (50 об.%).

Таким образом, промывание ПЭДОТ:ПСС водно-спиртовым растворителем способствует удалению из продукта реакции избытка ПСС и коротких олигомеров ЭДОТ.

4.3.2. Изучение состава комплексов ПЭДОТ:ПСС

Дисперсионная устойчивость полученных комплексов ПЭДОТ:ПСС указывает на наличие свободных сульфогрупп в их составе. Для оценки количественного состава комплексов ПЭДОТ:ПСС определяли содержание в них свободных сульфогрупп методом потенциометрического кислотно-основного титрования. На рис. 39 представлены кривые титрования исходной ПСС и комплексов ПЭДОТ:ПСС, полученных при различных соотношениях концентраций мономера и матрицы.

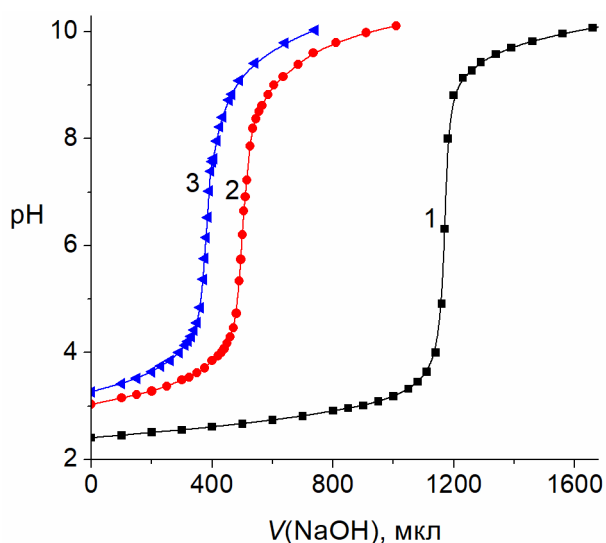


Рисунок 39. Кривые титрования 0.1 масс.% водных растворов ПСС (1) и ПЭДОТ:ПСС, полученных при соотношениях $[ЭДОТ]_0 / [ПСС]$, равных 0.25 (2) и 2.00 (3), 0.0485 М раствором NaOH; объем аликвот составлял 10 мл.

Как видно из рис. 39, точка эквивалентности на кривых титрования ПЭДОТ:ПСС смещена в сторону меньших объемов титранта по сравнению с кривой титрования исходной ПСС. Часть сульфогрупп ПСС образует солевые связи с ПЭДОТ и поэтому не титруются щелочью. Увеличение начального соотношения концентраций $[\text{ЭДОТ}]_0 / [\text{ПСС}]$ приводит к снижению содержания свободных сульфогрупп в комплексе (рис. 39, кривые 2,3), что указывает на изменение их количественного состава. В табл. 8 представлены содержания сульфогрупп в композитах ПЭДОТ:ПСС, полученных при различных соотношениях $[\text{ЭДОТ}]_0 / [\text{ПСС}]$.

Таблица 8. Влияние начального соотношения концентраций $[\text{ЭДОТ}]_0 / [\text{ПСС}]$ на значение pH получаемых дисперсий ПЭДОТ:ПСС и их катионообменную емкость (E_k).

$[\text{ЭДОТ}]_0 / [\text{ПСС}]$	pH 0.1 масс.% дисперсии	E_k , ммоль/г
0	2.41	5.40
0.25	2.73	2.31
0.50	2.81	2.15
1.00	2.80	2.20
1.50	2.93	2.19
2.00	3.27	1.87

Как следует из табл. 8, увеличение начальной концентрации ЭДОТ в реакционной среде приводит к увеличению pH получаемых дисперсий ПЭДОТ:ПСС и снижению их катионообменной емкости, что указывает на уменьшение содержания свободных сульфогрупп в комплексах. Количественный состав комплексов ПЭДОТ:ПСС рассчитывали из их ионообменной емкости, учитывая, что доля ионизированных звеньев в цепях ПЭДОТ составляет 30% [15]. На рис. 40 показаны составы композитов ПЭДОТ:ПСС до и после удаления из них свободной ПСС.

Как видно и рис. 40, увеличение соотношения Z_0 от 0.25 до 1.0 приводит к увеличению содержания ПЭДОТ в продукте полимеризации (рис. 40, кривая 1), однако в диапазоне $1.0 \leq Z_0 \leq 2.0$ состав продукта близок к постоянному ($Z = 1$). Продукты, отмытые от свободной ПСС изопропанолом, имеют постоянный состав $Z = 1.0 \pm 0.15$ (рис. 40, кривая 2).

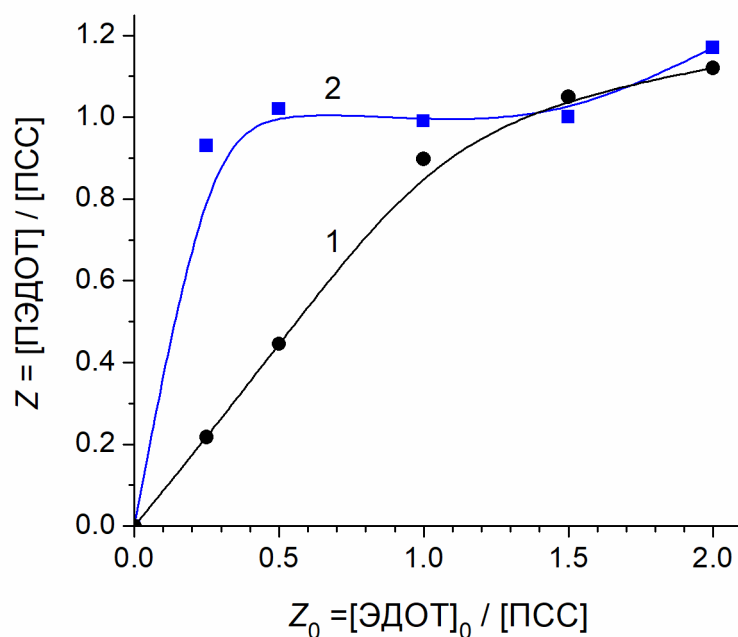


Рисунок 40. Зависимость состава композитов ПЭДОТ:ПСС от начального соотношения концентраций $[\text{ЭДОТ}]_0/[\text{ПСС}]$; до (1) и после (2) экстракции несвязанной ПСС из продукта реакции.

Постоянство состава комплексов ПЭДОТ:ПСС, очищенных от избытка ПСС, можно объяснить следующим образом. При начальном соотношении компонентов $0.25 \leq Z_0 \leq 1.0$ продукт реакции диспропорционирует на комплекс ПЭДОТ:ПСС состава $Z = 1$ и свободную ПСС, последняя затем удаляется из продукта при промывании изопропанолом. В комплексах ПЭДОТ:ПСС состава $Z = 1$ соотношение количеств мономерных звеньев ПЭДОТ и ПСС близко к стехиометричному, однако у звеньев ПЭДОТ степень ионизации ниже, чем у сульфогрупп ПСС [15]. Поэтому такие комплексы включают свободные сульфогруппы, не взаимодействующие с ПЭДОТ, которые и обеспечивают дисперсионную устойчивость комплексов ПЭДОТ:ПСС.

Постоянство состава комплексов ПЭДОТ:ПСС, получаемых при $1.5 \leq Z_0 \leq 2.0$ (рис. 40) можно объяснить тем, что стехиометрический избыток ЭДОТ не вступает в реакцию по причине недостаточного количества противоиона ПСС. Иными словами, при высоких соотношениях Z_0 постоянство состава ПЭДОТ:ПСС обеспечивается за счет неполной конверсии мономера.

На рис. 41 приведена зависимость электропроводности комплексов ПЭДОТ:ПСС (после удаления свободной ПСС) от начального соотношения концентраций ЭДОТ и ПСС в полимеризационной среде. Электропроводность комплексов ПЭДОТ:ПСС

составляет 2 См/см и практически не зависит от начального соотношения концентраций $[\text{ЭДОТ}]_0 / [\text{ПСС}]$, что подтверждает постоянство состава комплексов ПЭДОТ:ПСС.

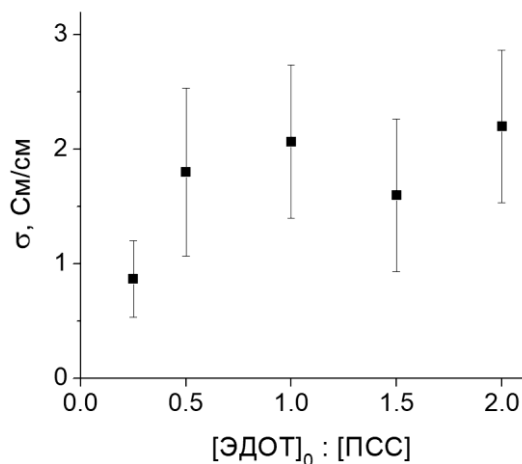


Рисунок 41. Зависимость электропроводности комплексов ПЭДОТ:ПСС от начального соотношения концентраций $[\text{ЭДОТ}]_0 / [\text{ПСС}]$ в полимеризационной среде.

Как известно, электропроводность композитов ПЭДОТ:ПСС, получаемых классической полимеризацией без последующей экстракции свободной ПСС, варьируется в широком диапазоне от 10^{-3} до 1 См/см [36]. Полученные нами результаты позволяют предположить, что такие композиты представляют собой бинарные смеси непроводящей ПСС и электропроводящих комплексов ПЭДОТ:ПСС состава $Z = 1$. Для проверки данного предположения мы приготовили смеси комплексов ПЭДОТ:ПСС ($Z = 1$) с ПСС и сопоставили проводимости таких смесей с проводимостями продуктов матричной полимеризации ЭДОТ (рис. 42).

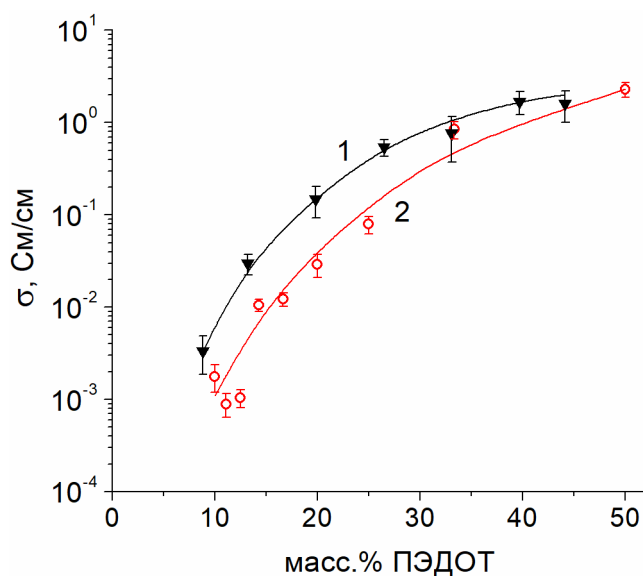


Рисунок 42. Электропроводности композитов, полученных смешением ПЭДОТ:ПСС ($Z = 1$) с ПСС (1) и полимеризацией ЭДОТ в присутствии различных концентраций ПСС по данным работы [36] (2), в зависимости от массовой доли ПЭДОТ в композите.

Как следует из рис. 42, проводимости композитов ПЭДОТ:ПСС, полученных без очистки от свободной ПСС, близки к проводимостям эквивалентных смесей комплекса ПЭДОТ:ПСС ($Z = 1$) с ПСС.

Таким образом, продукты матричной полимеризации ЭДОТ в присутствии ПСС представляют собой бинарную смесь свободной ПСС, не обладающей электропроводностью, и комплекса ПЭДОТ:ПСС состава $Z = 1$, характеризующегося электропроводностью около 2 См/см. Изменение начального соотношения концентраций $[\text{ЭДОТ}]_0 / [\text{ПСС}]$ в полимеризационной среде приводит к изменению относительного содержания компонентов ПЭДОТ:ПСС и ПСС в получаемой смеси. Свободная ПСС может быть экстрагирована из продукта реакции водным изопропанолом (схема 12).

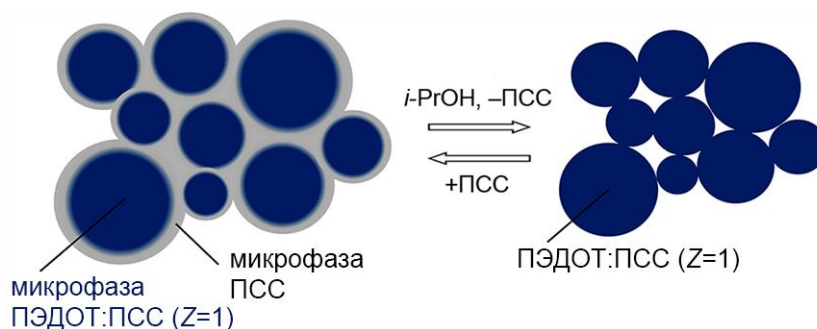


Схема 12. Схема строения композита ПЭДОТ:ПСС до и после удаления свободной ПСС.

Известно, что ПСС в составе композита ПЭДОТ:ПСС обеспечивает его механическую целостность [57, 63] и ионную проводимость [68]. Можно предположить, что замена свободной ПСС на пленкообразующий ионопроводящий компонент позволит улучшить механические и ионопроводящие свойства композита. В качестве таких компонентов были использованы полиэтиленоксид (ПЭО) и сульфированный полифениленоксид (сПФО).

4.3.3. Получение и свойства сульфированного полифениленоксида (сПФО)

Образцы сПФО получали сульфированием поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) (ПФО) хлорсульфоновой кислотой. На рис. 43 представлены ИК-спектры пленок ПФО до и после сульфирования. Спектр исходного ПФО (рис. 43, кривая 1) содержит интенсивную полосу поглощения при 1189 см^{-1} , отвечающую валентным колебаниям $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ [209]; полосы в области $2800\text{--}3080\text{ см}^{-1}$ отвечают валентным колебаниям $\text{C}-\text{H}$, 1604 и 1020 см^{-1} — валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ в бензольных кольцах, 1471 и 1380 см^{-1} —

деформационным колебаниям метильных групп, 1306 см^{-1} - колебаниям связей С–О–С [210], 856 , 830 и 758 см^{-1} – деформационным колебаниям С–Н в 1,2,3,5-тетразамещенных бензольных кольцах [210].

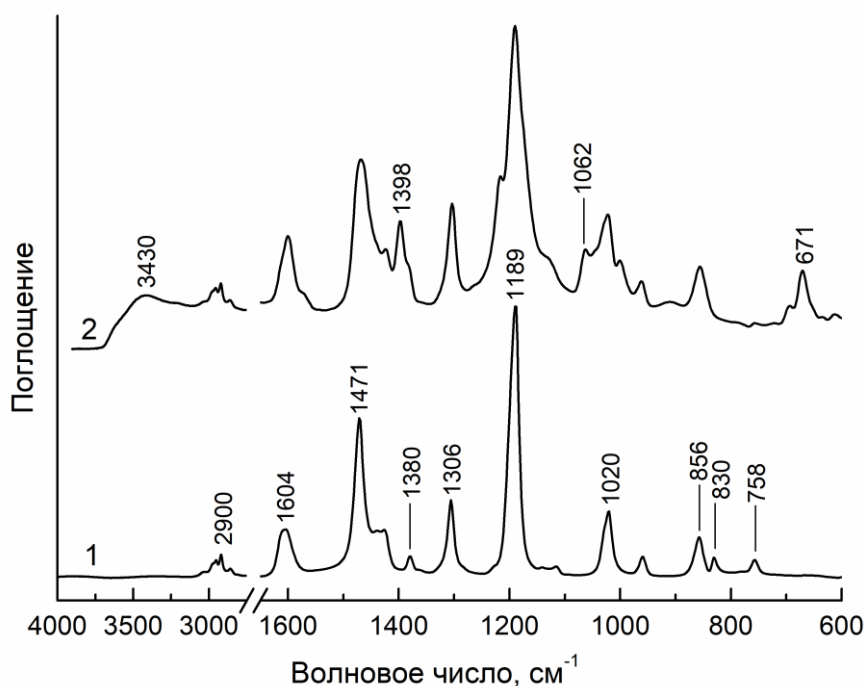


Рисунок 43. ИК-спектры пленок ПФО (1) и сПФО-43 (2).

В спектре сульфированного ПФО (рис. 43, кривая 2) дополнительно присутствуют характеристические полосы поглощения сульфогрупп при 1398 и 1062 см^{-1} (валентные колебания S=O [209, 211]), 671 см^{-1} (валентные колебания C-S [209]). Широкая полоса поглощения в области 3400 см^{-1} отвечает валентным колебаниям О–Н в гидратных оболочках сульфогрупп [184, 212]. Полосы поглощения при 830 и 758 см^{-1} исчезают из спектра ПФО после сульфирования, что обусловлено изменением числа заместителей в ароматических кольцах [79, 84].

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают сульфирование ПФО. Как видно из табл. 9, отношение интенсивностей полос поглощения сульфогрупп и связей С–О–С возрастает с увеличением концентрации сульфорирующего агента (ClSO_3H), что указывает на увеличение степени сульфирования сПФО.

Количественное содержание сульфогрупп в полученных образцах сПФО рассчитывали из их катионообменных емкостей (E_k), определенных методом обратного кислотно-основного титрования. Как следует из табл. 9, увеличение концентрации хлорсульфоновой кислоты в реакционной среде приводит к возрастанию степени сульфирования получаемого сПФО.

Таблица 9. Характеристики образцов сПФО, полученных при различном соотношении концентраций $[\text{ClSO}_3\text{H}]_0/[\text{ПФО}]_0$; I_{1062}/I_{1306} – соотношение интенсивностей полос при 1062 и 1306 см^{-1} в ИК-спектрах, E_k – катионообменная емкость.

Образец	$[\text{ClSO}_3\text{H}]_0/[\text{ПФО}]_0$	I_{1062}/I_{1306}	E_k , ммоль/г	Степень сульфирования, мол. %
ПФО	–	0	0.00	–
сПФО-13	1.0	0.022	0.99	12.9
сПФО-43	1.3	0.232	2.79	43.1
сПФО-59	2.6	0.422	3.52	58.8

Степень сульфирования сПФО оказывается более низкой по сравнению с начальным соотношением концентраций $[\text{ClSO}_3\text{H}]/[\text{ПФО}]$ (табл. 9), что обусловлено расходом части ClSO_3H на нейтрализацию этанола, присутствующего в хлороформе в качестве стабилизатора [79, 80].

На рис. 44 показано влияние степени сульфирования на проводимость сПФО по ионам H_3O^+ и Li^+ .

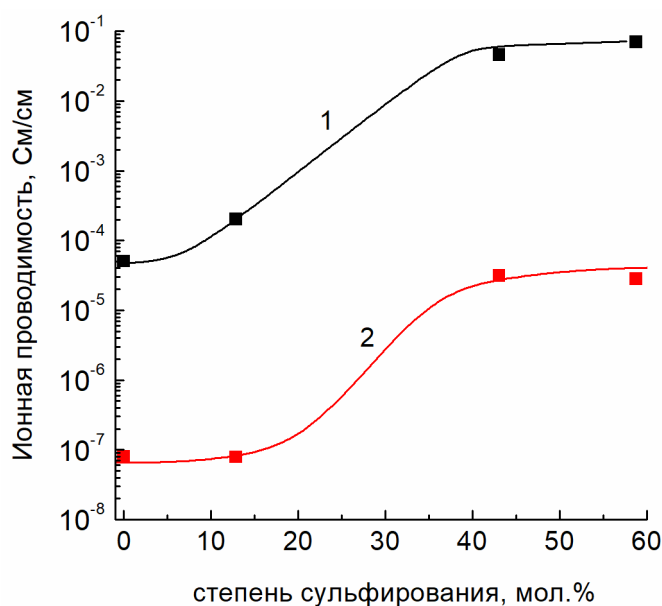


Рисунок 44. Протонная (1) и литий-ионная (2) проводимость мембран сПФО различных степеней сульфирования.

При увеличении степени сульфирования сПФО от 13 до 43% его проводимости по ионам H_3O^+ и Li^+ возрастают на 2 порядка (рис. 44). Можно предположить, что транспорт обоих типов ионов в мембранах сПФО осуществляется по ионным каналам, образованным сульфогруппами. Для подтверждения образования ионных каналов микроструктуру мембран сПФО изучали методом ПЭМ. Сульфогруппы в составе

мембран предварительно контрастировали ионами Ag^+ [213]. На рис. 45 представлены микрофотографии срезов мембран сПФО степеней сульфирования 13 и 43%.

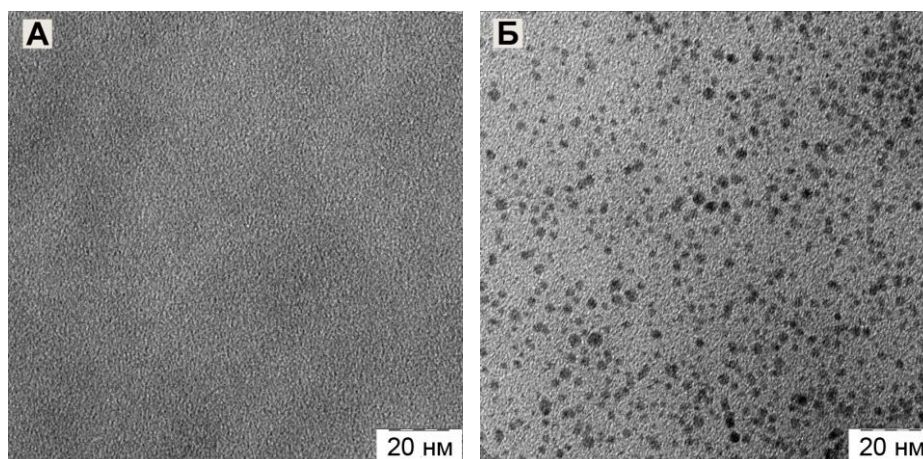


Рисунок 45. Изображения ПЭМ срезов мембран (А) сПФО-13 и (Б) сПФО-43, контрастированных ионами Ag^+ .

На изображении среза мембраны сПФО-13 отсутствуют неоднородности (рис. 45А). На изображении среза мембраны сПФО-43 присутствуют темные области круглой формы средним диаметром 2.9 нм (рис. 45б), равномерно распределенные в мембране, которые отвечают скоплениям групп $-\text{SO}_3\text{Ag}$. Это подтверждает присутствие в структуре мембран сПФО-43 ионных кластеров, образованных сульфогруппами. Таким образом, формирование ионных кластеров в мембранах сПФО наблюдается при степенях сульфирования более 13%, что согласуется с результатами теоретических оценок [81].

Значение литий-ионной проводимости сПФО-43 (3×10^{-5} См/см) оказалось выше значения 1×10^{-7} См/см, полученного в работе [92] для высушенной мембраны сПФО близкой степени сульфирования (29.3 мол.%). Увеличение ионной проводимости можно связать с набуханием мембран сПФО в электролите, приводящим к увеличению размера и связности ионных кластеров [89].

На рис. 46 представлены данные по набуханию мембран сПФО различных степеней сульфирования в растворах электролитов. При увеличении степени сульфирования сПФО наблюдается увеличение его степени набухания как в растворе H_2SO_4 , так и в органическом электролите.

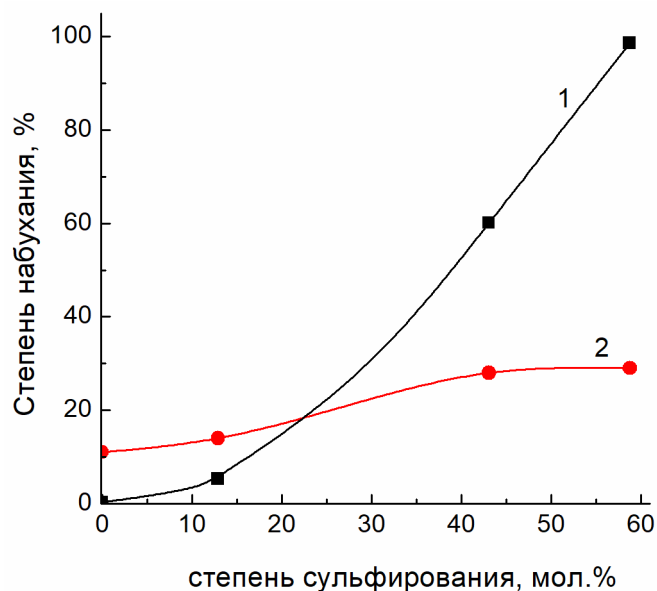


Рисунок 46. Степени набухания мембран сПФО в 2.5 М H_2SO_4 (1) и 1М растворе LiPF_6 в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната (2).

Увеличение степени набухания сПФО в водной среде обусловлено гидратацией сульфогрупп и ранее показано в литературе [84]. Набухание мембран сПФО высоких степеней сульфирования в карбонатном электролите, по-видимому, обусловлено сольватацией полярных сульфогрупп электролитом. Так, в работе [148] показана высокая степень набухания полимеров, содержащих полярные карбоксильные группы, в электролите аналогичного состава. Кроме того, увеличение степени сульфирования приводит к снижению степени кристалличности сПФО [84], что также может способствовать увеличению его набухания в растворителях за счет увеличения содержания аморфной фазы.

Таким образом, для образцов сПФО степени сульфирования 43.1% и выше, характерно набухание в водных и карбонатных электролитах и наличие ион-проводящих свойств. По этой причине в последующих экспериментах использовали сПФО со степенью сульфирования 43.1%. Образцы сПФО более высоких степеней сульфирования не использовали по причине ухудшения механической прочности мембран сПФО с ростом степени сульфирования [78].

4.3.4. Получение и свойства смесей ПЭДОТ:ПСС с ПЭО и сПФО

С целью улучшения механических свойств комплексов ПЭДОТ:ПСС получали их композиты с пленкообразующими полимерами – ПЭО и сПФО. Для этого дисперсии комплекса ПЭДОТ:ПСС ($Z = 1$) смешивали с растворами ПЭО и сПФО в различных соотношениях.

Смеси ПЭДОТ:ПСС с ПЭО и сПФО не проявляли видимых признаков фазового разделения. После центрифугирования дисперсии ПЭДОТ:ПСС-ПЭО сохраняли однородность, а в смесях ПЭДОТ:ПСС с сПФО наблюдали частичное фазовое разделение на темно-синюю дисперсию и темно-синий осадок. На рис. 47 представлены электронные спектры исходных растворов ПЭДОТ:ПСС и сПФО и спектр супернатанта, полученного после их смешения.

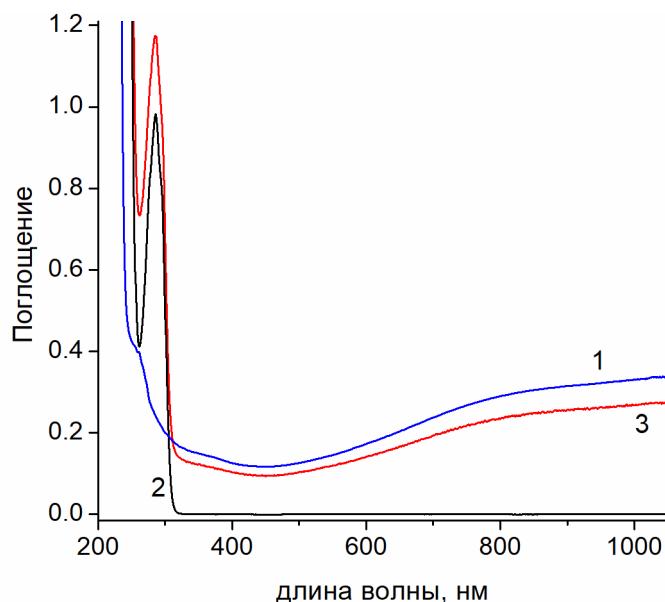


Рисунок 47. Электронные спектры 0.75 масс.% растворов ПЭДОТ:ПСС (1), сПФО (2) и смеси 1.5 масс.% растворов сПФО и ПЭДОТ:ПСС (1:1 по объему) после отделения осадка (3).

Спектр ПЭДОТ:ПСС (рис. 47, кривая 1) содержит широкую полосу поглощения в области 700–1000 нм, характерную для биполярной формы ПЭДОТ [200]. Раствор сПФО проявляет интенсивную полосу поглощения при 285 нм и прозрачен при $\lambda > 320$ нм (рис. 47, кривая 2). В смеси ПЭДОТ:ПСС и сПФО обнаруживаются полосы поглощения как при 700–1000 нм, так и при 285 нм, что указывает на присутствие в растворе обоих компонентов – ПЭДОТ:ПСС и сПФО (рис. 47, кривая 3). Оптическая плотность супернатанта при 900 нм ниже, чем у исходной дисперсии ПЭДОТ:ПСС, что указывает на частичное осаждение ПЭДОТ. Однако в смесях различного состава осаждаемая фракция ПЭДОТ:ПСС не превышает 20% от его исходного количества (рис. 48).

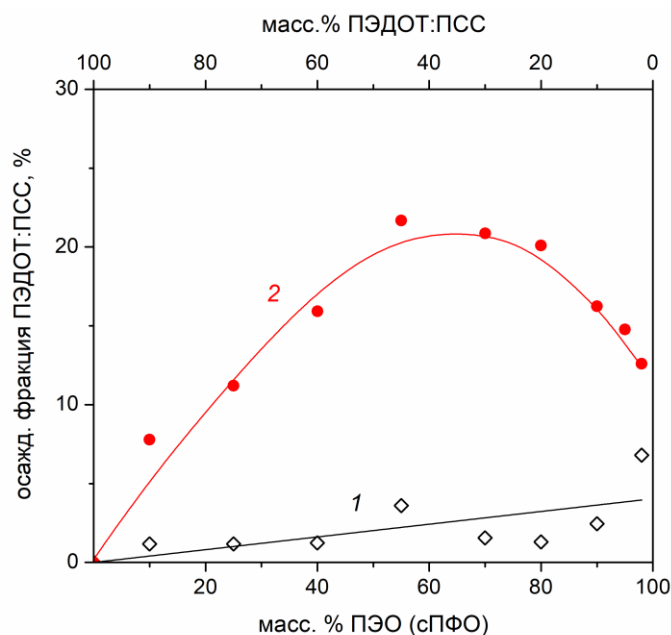


Рисунок 48. Фракция ПЭДОТ:ПСС, осаждаемая из его смесей с ПЭО в водной среде (кривая 1) и с сПФО в смешанном растворителе этанол-вода (1:1 по объему) (кривая 2).

Ограниченная совместимость ПЭДОТ:ПСС и сПФО, по-видимому, обусловлена различием в степенях сульфирования ПСС и сПФО (43% и 100% соответственно) [214].

Пленки ПЭДОТ:ПСС, получаемые поливом из водных дисперсий, являются неоднородными по толщине и хрупкими (рис. 49А). Смеси ПЭДОТ:ПСС–ПЭО, содержащие не менее 30 масс.% ПЭО, и смеси ПЭДОТ:ПСС–сПФО, содержащие не менее 40 масс.% сПФО, при поливе образуют однородные по толщине гибкие пленки (рис. 49Б,В).

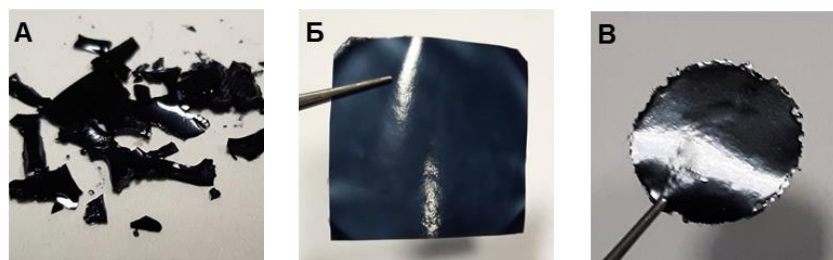


Рисунок 49. Изображения пленок, полученных методом полива из дисперсий (А) ПЭДОТ:ПСС и смесей ПЭДОТ:ПСС с (Б) 50 масс.% ПЭО и (В) 50 масс.% сПФО.

Таким образом, добавление ПЭО или сПФО к ПЭДОТ:ПСС улучшает пленкообразующие свойства последнего. На рис. 50 показаны электропроводности полученных композитных пленок ПЭДОТ:ПСС–ПЭО и ПЭДОТ:ПСС–сПФО в зависимости от содержания ПЭДОТ:ПСС в их составе. Для сравнения на рис. 50 (кривая 3) также показаны электропроводности смесей ПЭДОТ:ПСС с ПСС. Как

показано выше (рис. 42), такие смеси моделируют состав продуктов полимеризации ЭДОТ при различных соотношениях $[\text{ЭДОТ}]_0 / [\text{ПСС}]$.

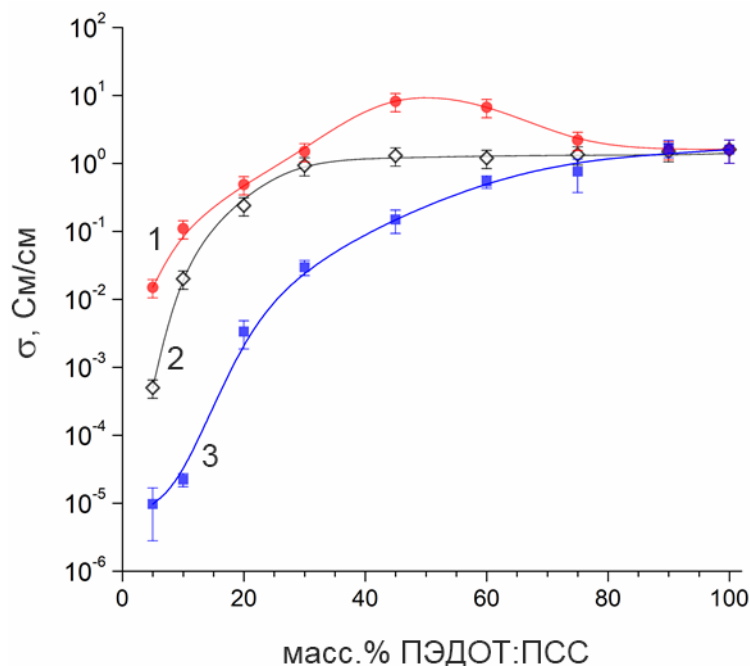


Рисунок 50. Электропроводность пленок из смесей ПЭДОТ:ПСС ($Z = 1$) с ПЭО (1), сПФО (2) и ПСС (3) в зависимости от массового содержания ПЭДОТ:ПСС композитной пленке.

Электропроводность исходного ПЭДОТ:ПСС составляет 1.8 См/см, а пленок ПЭО, сПФО и ПСС – менее 10^{-7} См/см. Проводимость композитных пленок ПЭДОТ:ПСС–ПЭО характеризуется колоколообразной зависимостью от содержания ПЭДОТ:ПСС (рис. 50, кривая 1), что находится в соответствии с ранее полученными результатами [49, 54, 73]. Наибольшее значение проводимости составляет 7-8 См/см и соответствует 40–55 масс.% содержанию ПЭО в пленке. Проводимость пленок ПЭДОТ:ПСС–ПЭО, содержащих 70 масс.% ПЭО, совпадает с электропроводностью индивидуального ПЭДОТ:ПСС. Дальнейшее увеличение содержания ПЭО до 95 масс.% приводит к монотонному снижению проводимости пленок на 2 порядка, что можно объяснить ухудшением контакта между электропроводящими частицами ПЭДОТ в пленке.

При добавлении сПФО или ПСС к комплексу ПЭДОТ:ПСС эффект синергетического увеличения проводимости не наблюдается (рис. 50, кривые 2,3). В отличие от ПЭО, компоненты сПФО и ПСС являются полианионами, их взаимодействие с ПЭДОТ:ПСС затруднено по причине электростатического отталкивания.

Зависимость проводимости пленок ПЭДОТ:ПСС-сПФО от состава содержит широкое плато в диапазоне содержаний сПФО 0–70% (рис. 50, кривая 2). Даже при 80 масс.% содержании непроводящего компонента сПФО проводимость смеси ПЭДОТ:ПСС-сПФО остается близкой к электропроводности индивидуального комплекса ПЭДОТ:ПСС. Проводимость смесей ПЭДОТ:ПСС с ПСС, напротив, монотонно снижается с уменьшением содержания ПЭДОТ:ПСС в смеси (рис. 50, кривая 3). Введение в состав смеси 70 масс.% ПСС приводит к снижению электропроводности в 55 раз по сравнению с исходным ПЭДОТ:ПСС, в то время как введение аналогичного количества сПФО приводит к снижению проводимости только в 1.7 раза.

На рис. 51 представлены микрофотографии смесей комплекса ПЭДОТ:ПСС с ПСС и сПФО, полученные методом ПЭМ.

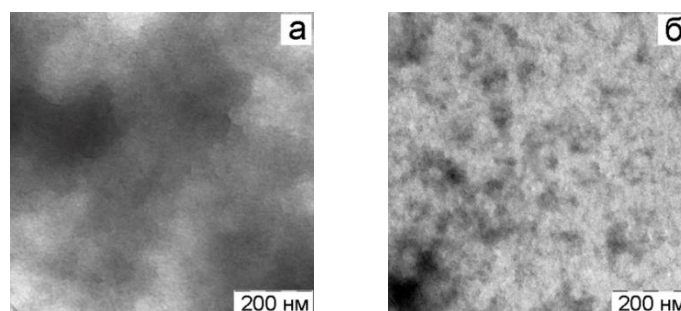


Рисунок 51. Изображения ПЭМ смесей комплекса ПЭДОТ:ПСС состава ($Z = 1$) с (а) 50 масс.% ПСС и (б) 50 масс.% сПФО.

Темные области на рис. 51 отвечают компоненту ПЭДОТ. Неравномерность распределения ПЭДОТ в композите ПЭДОТ:ПСС-сПФО указывает на фазовое разделение между компонентами полимерной смеси. Это позволяет предположить что повышенная электропроводность композитных пленок ПЭДОТ:ПСС-сПФО обусловлена наличием микрофазового разделения между компонентами ПЭДОТ:ПСС и сПФО, которое обеспечивает тесный контакт между электропроводящими частицами ПЭДОТ в составе композита.

Таким образом, в составе композитов ПЭДОТ:ПСС произведена замена свободной ПСС на пленкообразующие компоненты – ПЭО и сПФО (схема 13). Это позволило не только улучшить пленкообразующие свойства ПЭДОТ:ПСС, но и обеспечить высокую электропроводность получаемых композитных пленок за счет улучшения контакта между частицами проводящей фазы.

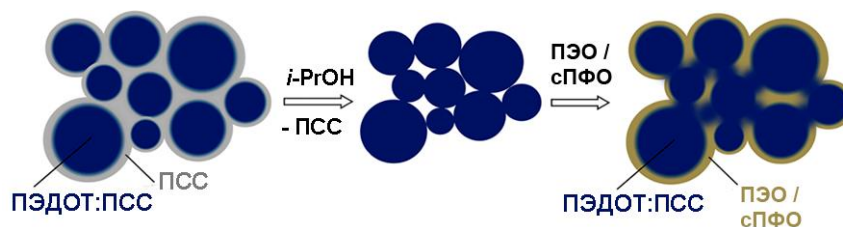


Схема 13. Схема получения пленок ПЭДОТ:ПСС-ПЭО и ПЭДОТ:ПСС-сПФО.

Композитные пленки ПЭДОТ:ПСС-ПЭО и ПЭДОТ:ПСС-сПФО, содержащие от 30 до 60 масс.%, ПЭДОТ:ПСС одновременно характеризуются хорошими пленкообразующими свойствами и высокой электропроводностью на уровне 1–8 См/см. В следующем будет рассмотрена возможность применения композитов данного состава в качестве связующих компонентов в электродах литий-ионных аккумуляторов.

4.4. Электропроводящие связующие на основе поли(3,4-этилендиокситиофена) для литий-ионных аккумуляторов⁵

Важной характеристикой полимерных связующих является их электрохимическая устойчивость в условиях эксплуатации электрода. Электрохимическую устойчивость полимеров ПЭДОТ:ПСС, ПЭО, сПФО и ПВДФ изучали методом циклической вольтамперометрии (рис. 52).

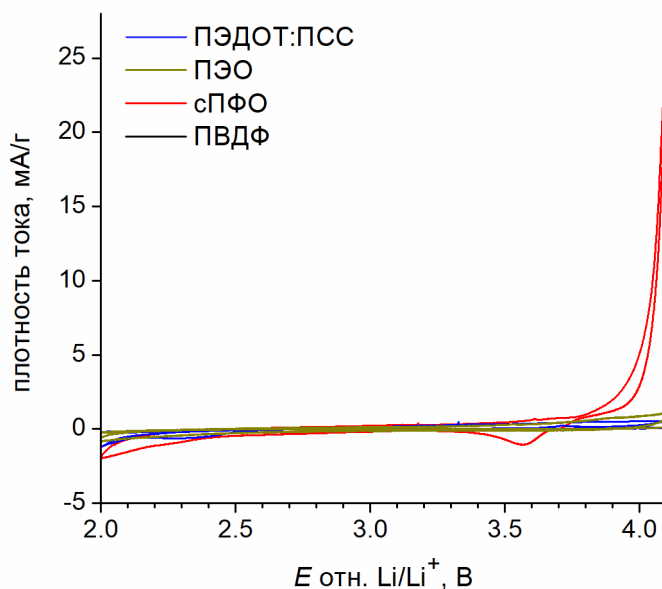


Рисунок 52. Циклические вольтамперограммы ПЭДОТ:ПСС, ПЭО, сПФО и ПВДФ при скорости сканирования 50 мкВ/с.

⁵ При подготовке данного раздела диссертации использована следующая публикация автора:
[205] Kubarkov A.V., Drozhzhin O.A., Karpushkin E.A., Stevenson K.J., Antipov E.V., Sergeyev V.G. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonic acid)–polymer composites as functional cathode binders for high power LiFePO₄ batteries // Colloid Polym. Sci. — 2019. — V. 297. — № 3. — P. 475–484.

Вольтамперограммы ПЭДОТ:ПСС, ПЭО, и ПВДФ не содержат пиков в области потенциалов 2.0–4.1 В отн. Li/Li^+ (рис. 52), что указывает на их электрохимическую устойчивость в данном диапазоне. Вольтамперограмма сПФО содержит необратимый анодный пик при потенциалах выше 4.0 В, который может быть отнесен к окислению цепей полифениленоксида, которое активируется присутствием электроноакцепторных сульфогрупп [215]. Однако электрохимическая устойчивость сПФО в диапазоне потенциалов 2.0–4.0 В позволяет использовать его в составе катодов на основе LiFePO_4 , поскольку окислительно-восстановительный потенциал LiFePO_4 составляет 3.45 В [135].

Для приготовления связующих комплекс ПЭДОТ:ПСС, очищенный от свободной ПСС, смешивали с ПЭО или сПФО в массовом соотношении 3:2 и 1:1 соответственно, поскольку при данных массовых соотношениях композиты ПЭДОТ:ПСС-ПЭО и ПЭДОТ:ПСС-сПФО характеризуются пленкообразующими свойствами и наиболее высокой электропроводностью (рис. 52, кривые 1,2).

В табл. 10 приведены основные характеристики полученных проводящих связующих.

Таблица 10. Характеристики связующих для электродов литий-ионных аккумуляторов: растворитель для переработки связующего, электропроводность связующего (σ) и «окно» его электрохимической устойчивости.

Связующее и проводящий компонент	Растворитель для связующего	σ , См/см	Диапазон устойчивости, В (отн. Li/Li^+)
ПЭДОТ:ПСС	H_2O	1.8	2.0–4.1
ПЭО	H_2O	$< 10^{-7}$	2.0–4.1
сПФО	$\text{H}_2\text{O-EtOH}$ (1:1)	$< 10^{-7}$	2.0–4.0
ПЭДОТ:ПСС+ПЭО (3:2)	H_2O	8	2.0–4.1
ПЭДОТ:ПСС+сПФО (1:1)	$\text{H}_2\text{O-EtOH}$ (1:1)	1.4	2.0–4.0
ПВДФ+сажа (1:1)	НМП	2	2.0–4.1

Как видно из табл. 10, полимерные связующие, содержащие ПЭДОТ:ПСС, характеризуются электропроводностью от 1 до 16 См/см, что соизмеримо с проводимостью традиционной системы – смеси связующего ПВДФ и

электропроводящей сажи (2 См/см). При этом, в отличие от ПВДФ, связующие на основе ПЭДОТ:ПСС могут быть переработаны из растворителей на водной основе.

Полученные связующие испытывали в составе литий-железо-фосфатных катодов литий-ионных аккумуляторов. Увеличение содержания электрохимически активного компонента (LiFePO_4) в составе катода может лежать в основе увеличения его удельной емкости, поэтому содержание LiFePO_4 в составе электродов повышали до 95 масс. % (традиционное содержание LiFePO_4 составляет 80–85 масс.% [142, 216]).

В табл. 11 приведены значения электропроводности и адгезии разработанных композитных катодов. Данные величины отражают ключевые характеристики проводящего связующего – способность обеспечивать электронный транспорт в объеме катода и его адгезионную прочность.

Таблица 11. Электропроводность (σ) и адгезионная прочность композитных катодов на основе LiFePO_4 , приготовленных с различными связующими и электропроводящими компонентами.

Активный компонент	Связующее и проводящий компонент	σ , См/см	Адгезия, Н/м
LiFePO_4 (95 масс.%)	ПЭДОТ:ПСС (5 масс.%)	0.024	5 ± 2
	ПЭО (5 масс.%)	0.009	15 ± 2
	сПФО (5 масс.%)	0.007	16 ± 2
	ПЭДОТ:ПСС (2.5 масс.%) сПФО (2.5 масс.%)	0.022	11 ± 2
	ПЭДОТ:ПСС (3 масс.%) ПЭО (2 масс.%)	0.042	11 ± 2
	ПВДФ (2.5 масс.%) сажа (2.5 масс.%)	0.036	3 ± 1
LiFePO_4 (80 масс.%)	ПВДФ (10 масс.%) сажа (10 масс.%)	0.1	29 ± 7

Как следует из табл. 10,11, добавление LiFePO_4 к электропроводящим связующим на основе ПЭДОТ:ПСС приводит к снижению их электропроводности на 1–2 порядка, что обусловлено снижением объемной доли проводящего компонента (ПЭДОТ) в

композите. Для непроводящих связующих ПЭО и сПФО, напротив, наблюдается возрастание проводимости при добавлении LiFePO_4 , что обусловлено наличием проводящего углеродного покрытия (3.6 масс.%) на поверхности частиц LiFePO_4 . Однако электропроводности катодов, полученных с непроводящими связующими ПЭО и сПФО, в несколько раз ниже по сравнению с электродами, содержащими ПЭДОТ:ПСС или электропроводящую сажу (табл. 11). Таким образом, электропроводность связующего оказывает влияние на проводящие свойства композитного катода.

Адгезионная прочность катодов, полученных со связующими на основе ПЭДОТ:ПСС, ПЭО или сПФО в 2–5 раз выше по сравнению с катодом, содержащим традиционные вспомогательные компоненты – связующее ПВДФ и электропроводящую сажу (табл. 11). Низкая адгезионная прочность последнего (3 Н/м) обусловлена плохими механическими характеристиками сажи по сравнению с полимерными компонентами. Кроме того, ПВДФ формирует на поверхности частиц сажи адсорбционные слои, что снижает количество связующего ПВДФ, доступного для активного материала [140].

Адгезионная прочность катодов, содержащих ПЭО или сПФО выше, чем у катода, содержащего ПЭДОТ:ПСС в качестве единственного связующего компонента. По-видимому, это обусловлено разницей в полярности связующих [137]. Частицы ПЭДОТ:ПСС имеют гидрофильную поверхность, обогащенную ионогенными сульфогруппами (рис. 1), и поэтому характеризуются низкой адгезией к гидрофобной поверхности алюминиевой фольги (краевой угол смачивания фольги водой составляет $94 \pm 2^\circ$). В структуру связующего сПФО входят не только полярные сульфированные фрагменты, но и гидрофобная микрофаза, сформированная несulfированными звеньями (схема 4), которая способна проявлять высокую адгезию к металлической поверхности. Хотя присутствие сульфогрупп в структуре сПФО может ограничивать его адгезию к токосъемнику, присутствие сульфогрупп необходимо для обеспечения совместимости сПФО с ПЭДОТ:ПСС и возможности его переработки из полярного растворителя на водной основе.

Таким образом, композитные связующие на основе ПЭДОТ:ПСС и пленкообразующих полимеров (ПЭО и сПФО) сочетают высокую электропроводность, характерную для ПЭДОТ:ПСС с хорошими адгезионными характеристиками ПЭО и сПФО.

На рис. 53 представлены гальваностатические зарядные и разрядные кривые для композитных электродов, приготовленных с различными связующими.

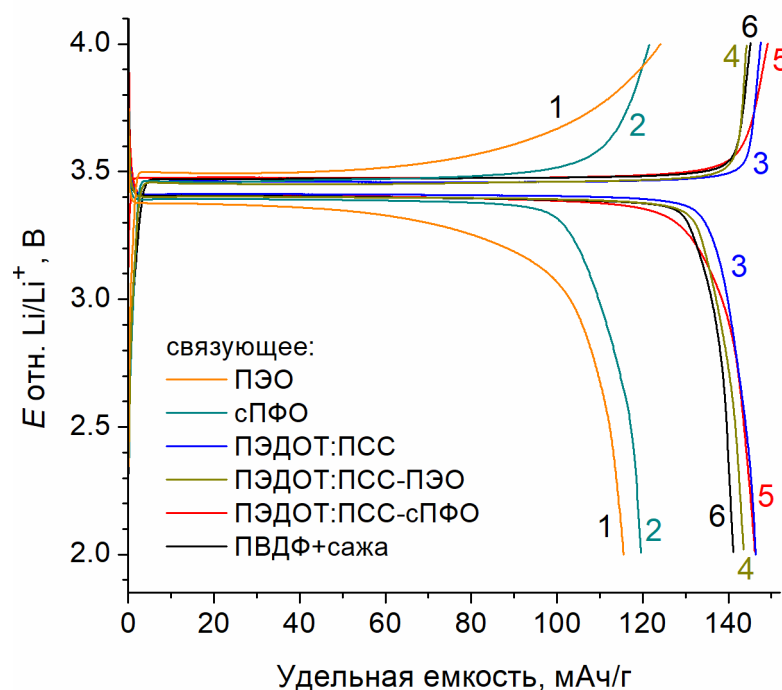


Рисунок 53. Гальваностатические зарядные и разрядные кривые композитных катодов, содержащих 95 масс.% LiFePO_4 и различные вспомогательные компоненты: 5 масс.% ПЭО (1), 5 масс.% сПФО (2), 5 масс.% ПЭДОТ:ПСС (3), 3 масс.% ПЭДОТ:ПСС и 2 масс.% ПЭО (4), 2,5 масс.% ПЭДОТ:ПСС и 2,5 масс.% сПФО (5), 2,5 масс.% ПВДФ и 2,5 масс.% сажи (6). Емкость нормирована на общую массу композитного катода, скорость заряда и разряда – $C/10$ (17 мА/г, заряд/разряд за 10 ч).

Гальваностатические кривые, зарегистрированные для катодов различного состава, содержат типичное плато с потенциалом 3,4 В отн. Li/Li^+ , отвечающее процессу (де)интеркаляции ионов Li^+ в LiFePO_4 [135]. Композитные катоды, полученные со связующими ПЭО и сПФО характеризуются емкостями 116–118 мА·ч/г (рис. 53, кривые 1,2), низкими по сравнению с теоретической емкостью LiFePO_4 (170 мА·ч/г). Отсутствие электропроводящих свойств у связующих ПЭО и сПФО нарушает электрический контакт частиц LiFePO_4 с токосъемником, что ограничивает глубину протекания электрохимической реакции. Катоды, содержащие электропроводящие компоненты (ПЭДОТ:ПСС или сажу), характеризуются более высокими емкостями в диапазоне 142–146 мА·ч/г (рис. 53, кривые 4–6). Таким образом, введение ПЭДОТ:ПСС в состав связующих ПЭО и сПФО приводит к увеличению емкости композитных катодов за счет улучшения их электропроводящих свойств.

Важной характеристикой электродов литий-ионных аккумуляторов является устойчивость емкости при циклическом заряде и разряде. На рис. 54 представлена зависимость удельной емкости композитных катодов различного состава от числа последовательных циклов заряда/разряда.

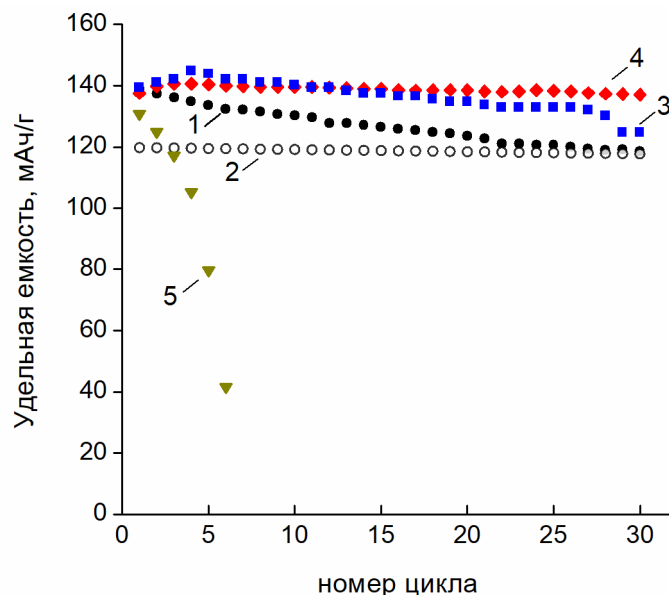


Рисунок 54. Удельная емкость в зависимости от номера цикла для композитных катодов, содержащих LiFePO_4 и различные связующие компоненты: 2.5 масс.% ПВДФ и 2.5 масс.% сажи (1), 10 масс.% ПВДФ и 10 масс.% сажи (2), 5 масс.% ПЭДОТ:ПСС (3), 2.5 масс.% ПЭДОТ:ПСС и 2.5 масс.% сПФО (4), 3 масс.% ПЭДОТ:ПСС и 2 масс.% ПЭО (5). Электролит – 1М LiPF_6 в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната, скорость заряда и разряда – C/3 (56.7 мА/г, заряд/разряд за 3 ч).

При использовании традиционного связующего ПВДФ емкость композитного катода снижается на 16% после первых 30 циклов заряда/разряда (рис. 54, кривая 1). Низкая адгезия катода данного состава (табл. 11) приводит к его отслаиванию от токосъемника в процессе циклирования, что нарушает контакт частиц LiFePO_4 с электрической цепью и приводит к снижению емкости катода. Увеличение содержания связующего ПВДФ в катоде до 10 масс.% увеличивает его адгезионную прочность на порядок до 29 Н/м (табл. 11), что приводит к улучшению устойчивости емкости в процессе циклирования (рис. 54, кривая 2). Однако введение дополнительного количества связующего вызывает снижение массовой доли электрохимически активного компонента LiFePO_4 в электроде с 95 до 80 масс.%, что вызывает снижение величины емкости катода до 120 мА·ч/г (рис. 54, кривая 2). Таким образом, традиционные компоненты ПВДФ и сажа не пригодны для использования в катодах с высоким содержанием LiFePO_4 (95 масс.%).

Использование связующего ПЭДОТ:ПСС позволяет несколько улучшить устойчивость емкости при 95 масс.% содержании LiFePO_4 по сравнению с системой ПВДФ-сажа (рис. 54, кривые 1,3), что также обусловлено улучшением адгезионной прочности электрода (табл. 11). Однако в целом использование связующего ПЭДОТ:ПСС не позволяет обеспечить стабильную емкость электрода – емкость снижается на 11% после 30 циклов разряда. Замена части ПЭДОТ:ПСС на сПФО позволяет вдвое увеличить адгезию композитного катода до 11 Н/м (табл. 11), что обеспечивает устойчивость емкости катода (рис. 54, кривая 4) – снижение емкости после 30 циклов составляет 0.4%.

Емкость электрода, полученного со связующим ПЭДОТ:ПСС-ПЭО, снижается на 69% за первые 6 циклов заряда/разряда (рис. 54, кривая 5), что обусловлено растворимостью ПЭО в традиционном карбонатном электролите. Избыточное набухание связующего в электролите приводит к отслаиванию композитного катода фольги-токосъемника. На рис. 55 представлены данные по циклируемости композитных катодов в электрохимической ячейке с электролитом на основе сульфолана, в котором ПЭО не растворим.

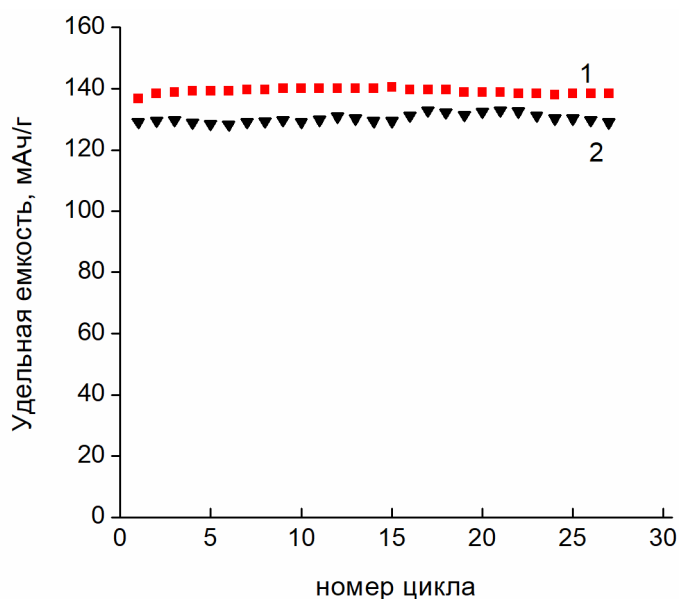


Рисунок 55. Удельная емкость в зависимости от номера цикла для композитных катодов, содержащих 95 масс.% LiFePO_4 и различные связующие компоненты: 2.5 масс.% ПЭДОТ:ПСС и 2.5 масс.% сПФО (1), 3 масс.% ПЭДОТ:ПСС и 2 масс.% ПЭО (2). Электролит – 1М LiBF_4 в сульфолане, скорость заряда и разряда – С/3.

В электролите на основе сульфолана катоды, полученные с обоими типами связующих (ПЭДОТ:ПСС-сПФО и ПЭДОТ:ПСС-ПЭО), характеризуются устойчивой при циклировании емкостью (рис. 55). Это находится в хорошем соответствии с

высокими значениями адгезионной прочности, полученными для катодов такого состава (табл. 11).

На рис. 56 представлена зависимость удельных емкостей композитных в зависимости от скорости разряда ($C/10$ – разряд за 10 ч., $50C$ – разряд за $\frac{1}{50}$ ч).

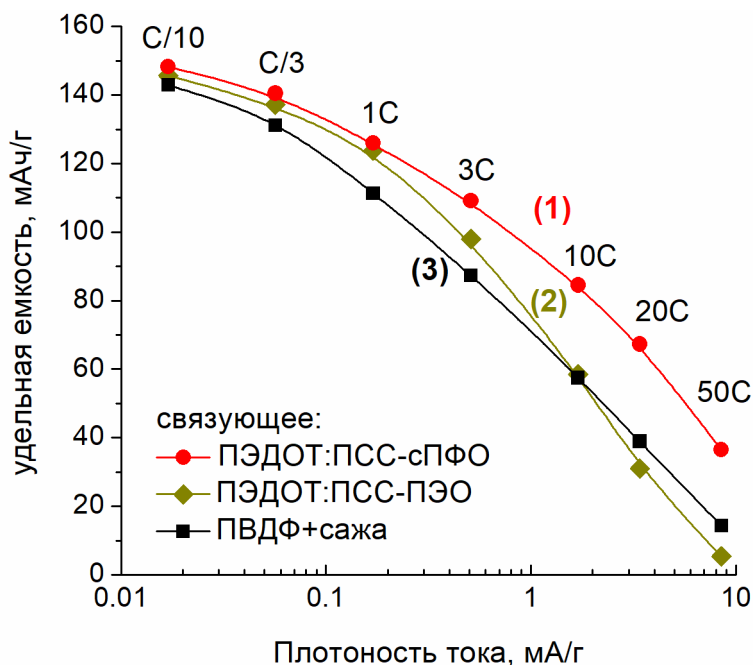


Рисунок 56. Удельная емкость в зависимости от скорости разряда для композитных катодов, содержащих 95 масс.% LiFePO_4 и различные связующие компоненты: 2.5 масс.% ПЭДОТ:ПСС и 2.5 масс.% сПФО (кривая 1), 3 масс.% ПЭДОТ:ПСС и 2 масс.% ПЭО (кривая 2), 2.5 масс.% ПВДФ и 2.5 масс.% сажи (кривая 3). Электролиты: 1М LiPF_6 в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната (кривые 1, 3) и 1М LiBF_4 в сульфолане (кривая 2). Скорость заряда составляла $C/10$.

Емкость катода, полученного со связующим ПЭДОТ:ПСС-сПФО, при высоких токах нагрузки $3C$ – $50C$ в 1.1–2.4 раза превышает емкость катода, содержащего традиционные компоненты – ПВДФ и сажу (рис. 56, кривые 1,3). По-видимому, это обусловлено более высокой адгезионной прочностью и ионной проводимостью связующего ПЭДОТ:ПСС-сПФО. Катод, полученный со связующим ПЭДОТ:ПСС-ПЭО также характеризуется повышенной емкостью при скоростях разряда $1C$ – $3C$, однако при более высоких скоростях $20C$ – $50C$ характеризуется меньшей емкостью по сравнению с катодом традиционного состава (рис. 56, кривые 2,3). Последнее обусловлено необходимостью использования электролита на основе сульфолана, который характеризуется повышенной вязкостью и меньшей ионной проводимостью по сравнению с карбонатным электролитом [217].

Таким образом, композитные связующие ПЭДОТ:ПСС-сПФО и ПЭДОТ:ПСС-ПЭО объединяют электропроводящие свойства ПЭДОТ:ПСС с пленкообразующими и адгезивными свойствами сПФО и ПЭО. В составе катодов такие связующие обеспечивают высокую адгезионную прочность даже при 95 масс.% содержании активного материала LiFePO_4 , что позволяет получать электроды с повышенной удельной емкостью. Для применения связующего ПЭДОТ:ПСС-ПЭО необходим подбор совместимого электролита, обладающего высокой ионной проводимостью, в то время как связующее ПЭДОТ:ПСС-сПФО совместимо с традиционными карбонатными электролитами.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

5.1. Основные итоги выполненного исследования

Как следует из приведенного литературного обзора, широко используемым подходом к получению устойчивых дисперсий на основе ПЭДОТ служит его матричный синтез в составе интерполиэлектrolитного комплекса поли(3,4-этилендиокситиофен):поли(4-стиролсульфонат) (ПЭДОТ:ПСС). К недостаткам комплексов ПЭДОТ:ПСС относится сложность контроля формы и размера их частиц в дисперсиях, а также сложность получения пленок на их основе и механическая хрупкость.

Цель данного диссертационного исследования заключалась в получении сферических микрочастиц на основе ПЭДОТ, обладающих электропроводностью и дисперсионной устойчивостью, а также электропроводящих пленкообразующих композитов на основе ПЭДОТ для применения в качестве связующих в электродах литий-ионных аккумуляторов.

С целью получения микрочастиц на основе ПЭДОТ сферической формы вместо классической матрицы ПСС впервые использовали ее коллоидный аналог – сульфированный полистирольный латекс (сЛ), а также смесь сЛ с ПСС. Выбор сЛ в качестве матрицы обусловлен простотой получения полистирольных латексных частиц заданного размера. Совместно использование матриц сЛ и ПСС позволило впервые получить агрегативно устойчивые электропроводящие композитные частицы сЛ|ПЭДОТ:ПСС строения «ядро-оболочка» с однородными по толщине оболочками ПЭДОТ:ПСС.

С целью получения электропроводящих пленок на основе ПЭДОТ, получали композиты ПЭДОТ:ПСС с сульфированным поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксидом) (сПФО), поскольку последний обладает хорошей совместимостью с ПСС в смесях и пленкообразующими свойствами. Смешение ПЭДОТ:ПСС с сПФО позволило объединить в составе композита хорошие пленкообразующие свойства, характерные для сПФО, с высокой электропроводностью на уровне ПЭДОТ:ПСС. Композиты ПЭДОТ:ПСС-сПФО использованы в качестве связующих в катодах литий-железо-фосфатных аккумуляторов. Показано, что полученные композитные катоды характеризуются повышенной адгезионной прочностью в сравнении с катодами традиционного состава, что позволило повысить содержание электрохимически

активного компонента (LiFePO_4) в катode с 80 до 95 масс.% и увеличить удельную емкость на 18%.

В настоящей работе впервые систематически исследовано влияние топологии полимерной матрицы и условий матричного синтеза ПЭДОТ на строение и физико-химические свойства получаемых композитов ПЭДОТ-матрица. Для синтеза ПЭДОТ использовали следующие сульфированные матрицы различной топологии: полистиролсульфоокислоту (ПСС), сульфированный полистирольный латекс (сЛ) и их смеси. Состав продуктов полимеризации представлен на схеме 14.

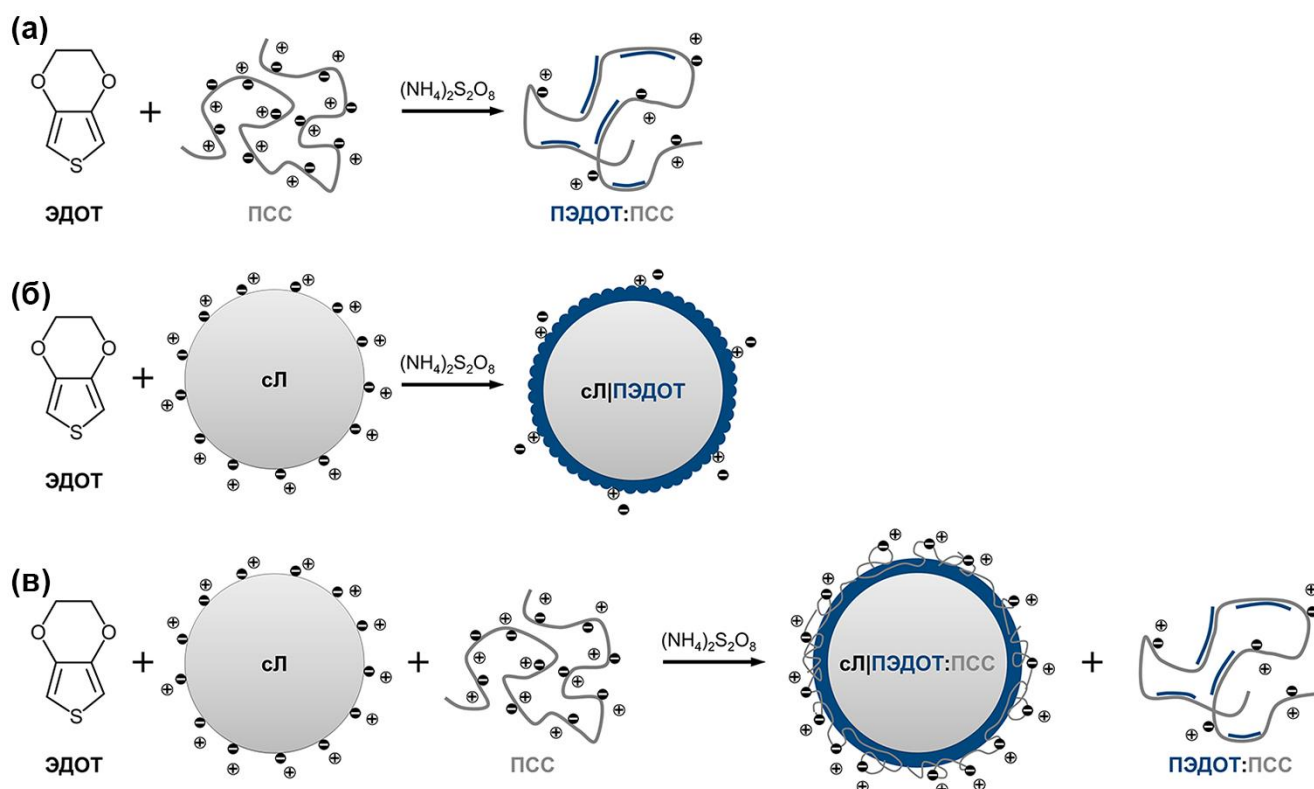


Схема 14. Продукты полимеризации 3,4-этилендиокситиофена (ЭДОТ) в присутствии сульфированных полимерных матриц различной топологии: (а) поли(4-стиролсульфоокислоты) (ПСС), (б) сульфированных полистирольных латексных частиц (сЛ), (в) смеси ПСС с частицами сЛ.

Методом потенциометрического титрования установлено, что полимеризация ЭДОТ в водном растворе ПСС (схема 14а) приводит к образованию устойчивой дисперсии интерполиэлектrolитного комплекса ПЭДОТ:ПСС состава $Z = [\text{ПЭДОТ}] / [\text{ПСС}] = 1.0 \pm 0.15$ наряду со свободной ПСС. Изменение соотношения начальных концентраций $[\text{ЭДОТ}]_0 / [\text{ПСС}]$ приводит к изменению соотношения ПЭДОТ:ПСС и свободной ПСС в продукте реакции, при этом состав комплекса ПЭДОТ:ПСС остается примерно постоянным. Методом электронной спектроскопии

показано, что свободная ПСС может быть удалена из продукта реакции путем промывания ПЭДОТ:ПСС 50 об.% водным изопропанолом, что приводит к возрастанию электропроводности композита ПЭДОТ:ПСС до 2 См/см.

Полимеризация ЭДОТ в дисперсии сульфированных полистирольных латексных частиц приводит к образованию ПЭДОТ в виде покрытий на их поверхности (схема 14б). Методом оптической микроскопии и измерением ζ -потенциалов частиц показано, что наличие сульфогрупп на поверхности латексных частиц обеспечивает агрегативную устойчивость латекса в процессе полимеризации ЭДОТ. Методом термогравиметрического анализа установлено, что концентрация ЭДОТ в реакционной среде определяет содержание ПЭДОТ в получаемом композите сЛ|ПЭДОТ. Результаты электрокинетических измерений и анализа частиц методами электронной спектроскопии указывают на то, что начальная концентрация ЭДОТ влияет на связность оболочек ПЭДОТ на поверхности латекса. При низких начальных концентрациях ЭДОТ (0.01–0.02 М) покрытия ПЭДОТ состоят из изолированных фрагментов и не обладают макроскопической электропроводностью, однако при более высоких начальных концентрациях ЭДОТ (0.05–0.07 М) на поверхности латексных частиц образуются непрерывные электропроводящие оболочки ПЭДОТ гранулярного строения. Электропроводность композитов сЛ|ПЭДОТ зависит не только от связности оболочек ПЭДОТ, но и от противоионов к ПЭДОТ, увеличиваясь в ряду $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{TsO}^-$.

Для частиц сЛ|ПЭДОТ, содержащих непрерывные оболочки ПЭДОТ, характерен положительный заряд поверхности и наличие электропроводности. Разработанный в данной работе подход позволяет получать на поверхности латексных частиц непрерывные оболочки ПЭДОТ, отличающиеся повышенной толщиной (до 0.4 мкм) по сравнению с описанными в литературе частицами на основе ПЭДОТ и полистирольных латексов [27, 100, 102, 129].

Методом инфракрасной спектроскопии установлено, что совместное использование матриц сЛ и ПСС при полимеризации ЭДОТ приводит к образованию смеси продуктов – дисперсии ПЭДОТ:ПСС и частиц сЛ|ПЭДОТ:ПСС (схема 14в), которые могут быть разделены центрифугированием. Полиионы ПСС, встраиваемые в оболочку ПЭДОТ, обеспечивают агрегативную устойчивость частиц сЛ|ПЭДОТ:ПСС в дисперсии ($\zeta = -40$ мВ). Методами электронной микроскопии и термогравиметрии показано, что концентрация ПСС в реакционной среде оказывает влияние на

распределение получаемого ПЭДОТ между латексными частицами сЛ|ПЭДОТ:ПСС и комплексом ПЭДОТ:ПСС в окружающем растворе. Увеличение концентрации ПСС способствует образованию большего количества ПЭДОТ в составе комплекса ПЭДОТ:ПСС и снижению содержания ПЭДОТ в составе частиц сЛ|ПЭДОТ:ПСС. При $[ПСС]_0 \geq 0.06$ М оболочка ПЭДОТ на поверхности латекса не образуется, ПЭДОТ формируется в виде комплекса ПЭДОТ:ПСС в водной среде.

Таким образом, и ПСС, и сЛ выступают в роли матриц для полимеризации ЭДОТ. Методами инфракрасной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что несulфированный латекс (Л) не способен выступать в роли матрицы, поэтому при полимеризации ЭДОТ в смеси ПСС и несulфированных частиц Л образующийся ПЭДОТ преимущественно локализуется в дисперсии ПЭДОТ:ПСС вне латексных частиц. Таким образом, присутствие сульфогрупп в составе латексных частиц оказывает существенное влияние на состав продукта полимеризации ЭДОТ.

Установлено, что введение ПСС в полимеризационную среду приводит к получению композитных частиц сЛ|ПЭДОТ с повышенной электропроводностью (1.2 См/см), и агрегативной устойчивостью, что обусловлено заменой сульфат-ионов в оболочках ПЭДОТ на полиионы ПСС. Использование вместо ПСС ее низкомолекулярного аналога (TsOH) приводит к еще большему увеличению электропроводности частиц сЛ|ПЭДОТ (до 24 См/см), однако не позволяет обеспечить их агрегативную устойчивость ($\zeta = +15$ мВ).

Таким образом, полимеризация ПЭДОТ в смеси ПСС и сЛ позволяет объединить в продукте дисперсионную устойчивость, характерную для ПЭДОТ:ПСС, и правильную сферическую форму, характерную для латексных микрочастиц. Установлено, что механическая обработка композита сЛ|ПЭДОТ:ПСС при температуре размягчения полистирола (95 °С) приводит к образованию электропроводящих пленок сЛ|ПЭДОТ:ПСС, устойчивых в отсутствие подложки. Таким образом, в составе композита сЛ|ПЭДОТ:ПСС удалось объединить термопластичные свойства полистирола с электропроводностью ПЭДОТ.

Согласно литературным данным, проводимость композитов ПЭДОТ:ПСС может быть повышена на 2-3 порядка путем дополнительной обработки вторичными допантами, в то время как для ПЭДОТ, содержащего низкомолекулярные противоионы, возможность вторичного допирования неизвестна. Таким образом, именно

использование ПСС в качестве противоиона может открыть возможность получения электропроводящих микрочастиц ПЭДОТ с наиболее высокой электропроводностью. К достоинствам композита сЛПЭДОТ:ПСС также относится высокий ζ -потенциал (-40 мВ) и равномерное по толщине строение оболочки ПЭДОТ по данным изображений СЭМ.

С целью получения электропроводящих пленок на основе ПЭДОТ, нами разработана методика экстракции несвязанной ПСС из композита ПЭДОТ:ПСС путем промывания 50 об.% водным изопропанолом. Удаление свободной ПСС приводит к образованию комплекса ПЭДОТ:ПСС постоянно состава $Z = [\text{ПЭДОТ}] / [\text{ПСС}] = 1.0$, независимого от исходного соотношения $[\text{ЭДОТ}]_0 / [\text{ПСС}]$ в полимеризационной среде. Установлено, что смеси комплекса ПЭДОТ:ПСС ($Z = 1.0$) с сПФО в результате полива из дисперсий образуют равномерные по толщине гибкие пленки. Методом ПЭМ показано, что микрофазовое разделение в пленках ПЭДОТ:ПСС-сПФО обеспечивает тесный контакт между проводящими частицами ПЭДОТ:ПСС, что обуславливает их высокую проводимость на уровне комплекса ПЭДОТ:ПСС $Z = 1.0$ (1.8 См/см). Таким образом, предложен подход к улучшению пленкообразующих свойств комплексов ПЭДОТ:ПСС без снижения их электропроводности.

В заключительной части работы изучали возможность применения композитов ПЭДОТ:ПСС-сПФО в качестве связующих компонентов в LiFePO_4 -атодах литий-ионных аккумуляторов. Установлено, что связующее ПЭДОТ:ПСС-сПФО обеспечивает наилучшую устойчивость емкости катода при циклировании по сравнению со связующими ПЭДОТ:ПСС и сПФО, поскольку композитное связующее ПЭДОТ:ПСС-сПФО объединяет высокую электронную проводимость, характерную для ПЭДОТ:ПСС, с хорошими механическими и ионопроводящими свойствами, характерными для сПФО. Методом измерения адгезии композитных катодов к алюминиевому токосъемнику показано, что связующее ПЭДОТ:ПСС-сПФО обеспечивает адгезионную прочность катодов даже при 95 масс.% содержании LiFePO_4 , что позволяет получать электроды с повышенной удельной емкостью. Возможность переработки связующего ПЭДОТ:ПСС-сПФО из водно-спиртовой среды позволяет отказаться от использования дорогостоящего и токсичного N-метилпирролидона, который является растворителем для традиционного связующего ПВДФ.

5.2. Рекомендации по использованию полученных результатов

Разработанные в нашей работе подходы по получению электропроводящих микрочастиц ПЭДОТ управляемой морфологии могут быть распространены на матричный синтез других электропроводящих полимеров, получаемых окислительной полимеризацией (полианилин, полипиррол и производные политиофена), а также на полимерные матрицы различного химического строения и архитектуры, что может способствовать созданию полимерных материалов с заданной структурой и набором функциональных свойств.

Анализ литературных данных выявляет актуальность разработки материалов на основе электропроводящих полимеров для применения в составе электродов электрохимических источников тока – металл-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов. Результаты данного диссертационного исследования подчеркивают важность детального исследования не только электропроводности таких полимерных материалов, но и их механических и пленкообразующих свойств, ионной проводимости и адгезии к другим компонентам электродного композита. На наш взгляд, важной задачей является разработка высокоэластичных пленкообразующих материалов на основе электропроводящих полимеров для применения в качестве связующих в конверсионных анодных материалах металл-ионных аккумуляторов. Эластичное связующее может адаптироваться под циклическое изменение объема анодного материала, что может предотвратить механическую деградацию анода и обеспечить возможность создания высокочастотных аккумуляторов.

5.3. Перспективы дальнейшей разработки темы

Дальнейшее развитие данной тематики может заключаться в дальнейших исследованиях в области синтеза проводящих полимеров различной химической структуры на матрицах различного строения с целью создания электропроводящих нанокompозитов с контролируемой структурой, высокоразвитой поверхностью, управляемыми механическими и адгезионными свойствами для применения в электрохимических устройствах.

6. ВЫВОДЫ

1. Разработана методика получения микрочастиц на основе сульфированного полистирольного латекса и поли(3,4-этилендиокситиофена) (ПЭДОТ) с морфологией типа «ядро-оболочка», которые в зависимости от состава композита содержат фрагментированные либо непрерывные электропроводящие оболочки ПЭДОТ.
2. Впервые проведена полимеризация 3,4-этилендиокситиофена в смесях полистиролсульфокислоты (ПСС) и сульфированного полистирольного латекса (сЛ). Установлено, что полимеризация приводит к образованию агрегативно устойчивых композитных частиц с морфологией типа «ядро-оболочка» и электропроводностью на уровне известных композитов ПЭДОТ (1.2 См/см). Показано, что наличие сульфогрупп на поверхности латексных частиц является необходимым условием формирования непрерывных оболочек ПЭДОТ:ПСС.
3. Впервые получены композиты ПЭДОТ:ПСС и сульфированного полифениленоксида. Установлено, что они характеризуются хорошими пленкообразующими свойствами и высокой электропроводностью на уровне 1.4 См/см.
4. Установлена возможность применения композитов ПЭДОТ:ПСС-сПФО в качестве связующих компонентов в LiFePO_4 -катадах литий-ионных аккумуляторов с высоким содержанием электрохимически активного компонента – 95 масс.% LiFePO_4 .

7. СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Л	—	полистирольный латекс
ПВДФ	—	поливинилиденфторид
ПВП	—	поли-N-винилпирролидон
ПСС	—	поли(4-стиролсульфоновая кислота)
ПФО	—	поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид)
ПЭДОТ	—	поли(3,4-этилендиокситиофен)
ПЭМ	—	просвечивающая электронная микроскопия
ПЭО	—	полиэтиленоксид
сЛ	—	сульфированный полистирольный латекс
сПФО	—	сульфированный поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид)
СЭМ	—	сканирующая электронная микроскопия
ЭДОТ	—	3,4-этилендиокситиофен
C	—	удельная емкость
E_k	—	катионообменная емкость
d	—	диаметр латексной частицы
h	—	толщина оболочки ПЭДОТ на латексной частице
НМП	—	N-метил-2-пирролидон
w	—	массовая доля
Z_0	—	соотношение $[\text{ЭДОТ}]_0/[\text{ПСС}]_0$ в реакционной среде
Z	—	соотношение $[\text{ПЭДОТ}]/[\text{ПСС}]$ в комплексе ПЭДОТ:ПСС
σ	—	электронная проводимость

8. БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н. В.Г. Сергееву за неоценимую помощь в работе, профессиональное руководство и всестороннюю поддержку, к.ф.-м.н. Е.А. Карпушкину и к.х.н. О.А. Пышкиной за участие в обсуждении результатов, к.х.н. А.В. Сыбачину за измерение электрокинетических потенциалов образцов, к.х.н. А.К. Беркович и Я.В. Голубеву за термогравиметрический анализ, к.х.н. О.А. Дрожжину за помощь в разработке связующих для литий-ионных аккумуляторов, к.х.н. М.С. Пискареву за помощь в измерении адгезионной прочности электродов, к.х.н. О.А. Семенихину за помощь в измерении ионной проводимости образцов, к.ф.-м.н. С.А. Липовских и к.т.н. С.С. Абрамчуку за микроскопическое исследование образцов, семье, коллегам и друзьям за всестороннюю и поддержку.

9. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gueye M.N., Carella A., Faure-Vincent J., Demadrille R., Simonato J.-P. Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review // *Prog. Mater. Sci.* — 2020. — V. 108. — 100616. — P. 1–40.
2. Jonas F., Schrader L. Conductive modifications of polymers with polypyrroles and polythiophenes // *Synth. Met.* — 1991. — V. 41. — № 3. — P. 831–836.
3. Heywang G., Jonas F. Poly(alkylenedioxythiophene)s—new, very stable conducting polymers // *Adv. Mater.* — 1992. — V. 4. — № 2. — P. 116–118.
4. Paradee N., Sirivat A. Synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles via chemical oxidation polymerization // *Polym. Int.* — 2014. — V. 63. — № 1. — P. 106–113.
5. Corradi R., Armes S.P. Chemical synthesis of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) // *Synth. Met.* — 1997. — V. 84. — № 1. — P. 453–454.
6. Tamburri E., Orlanducci S., Toschi F., Terranova M.L., Passeri D. Growth mechanisms, morphology, and electroactivity of PEDOT layers produced by electrochemical routes in aqueous medium // *Synth. Met.* — 2009. — V. 159. — № 5-6. — P. 406–414.
7. Elshchner A., Kirchmeyer S., Lovenich W., Merker U., Reuter K. PEDOT. Principles And Applications Of An Intrinsically Conductive Polymer // Boca Raton (FL). — 2011.
8. Yamamoto T. Neutral poly(3,4-ethylenedioxythiophene-2,5-diyl)s: preparation by organometallic polycondensation and their unique p-doping behavior // *Polymer.* — 2002. — V. 43. — № 3. — P. 711–719.
9. Wu F., Sun M., Jiang W., Zhang K., Xie A., Wang Y., Wang M. A self-assembly method for the fabrication of a three-dimensional (3D) polypyrrole (PPy)/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) hybrid composite with excellent absorption performance against electromagnetic pollution // *J. Mater. Chem. C.* — 2016. — V. 4. — № 1. — P. 82–88.
10. Coletta C., Cui Z., Archirel P., Pernot P., Marignier J.-L., Remita S. Electron-Induced Growth Mechanism of Conducting Polymers: A Coupled Experimental and Computational Investigation // *J. Phys. Chem. B.* — 2015. — V. 119. — № 16. — P. 5282–5298.
11. Fabretto M., Zuber K., Hall C., Murphy P., Griesser H.J. The role of water in the synthesis and performance of vapour phase polymerised PEDOT electrochromic devices // *J. Mater. Chem.* — 2009. — V. 19. — № 42. — P. 7871–7878.
12. Skorenko K.H., Faucett A.C., Liu J., Ravvin N.A., Bernier W.E., Mativetsky J.M., Jones W.E. Vapor phase polymerization and mechanical testing of highly electrically conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for flexible devices // *Synth. Met.* — 2015. — V. 209. — P. 297–303.
13. Pandey G.P., Rastogi A.C. Synthesis and characterization of pulsed polymerized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrodes for high-performance electrochemical capacitors // *Electrochim. Acta.* — 2013. — V. 87. — P. 158–168.

14. Kirchmeyer S., Reuter K. Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) // *J. Mater. Chem.* — 2005. — V. 15. — № 21. — P. 2077–2088.
15. Zotti G., Zecchin S., Schiavon G., Louwet F., Groenendaal L., Crispin X., Osikowicz W., Salaneck W., Fahlman M. Electrochemical and XPS Studies toward the Role of Monomeric and Polymeric Sulfonate Counterions in the Synthesis, Composition, and Properties of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) // *Macromolecules.* — 2003. — V. 36. — № 9. — P. 3337–3344.
16. King Z.A., Shaw C.M., Spanninga S.A., Martin D.C. Structural, chemical and electrochemical characterization of poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) (PEDOT) prepared with various counter-ions and heat treatments // *Polymer.* — 2011. — V. 52. — № 5. — P. 1302–1308.
17. Zhao Q., Jamal R., Zhang L., Wang M., Abdiryim T. The structure and properties of PEDOT synthesized by template-free solution method // *Nanoscale Res. Lett.* — 2014. — V. 9. — № 1. — 557. — P. 1–9.
18. Morris J.D., Payne C.K. Tuning PEDOT:PSS conductivity with iron oxidants // *Org. Electron.* — 2014. — V. 15. — № 7. — P. 1707–1710.
19. Shi W., Yao Q., Qu S., Chen H., Zhang T., Chen L. Micron-thick highly conductive PEDOT films synthesized via self-inhibited polymerization: roles of anions // *NPG Asia Mater.* — 2017. — V. 9. — e405. — P. 1–9.
20. Seo K.I., Chung I.J. Reaction analysis of 3,4-ethylenedioxythiophene with potassium persulfate in aqueous solution by using a calorimeter // *Polymer.* — 2000. — V. 41. — № 12. — P. 4491–4499.
21. Nabid M.R., Asadi S., Shamsianpour M., Sedghi R., Osati S., Safari N. Oxidative polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene using transition-metal tetrasulfonated phthalocyanine // *React. Funct. Polym.* — 2010. — V. 70. — № 1. — P. 75–80.
22. Wang J., Fang B.-S., Chou K.-Y., Chen C.-C., Gu Y. A two-stage enzymatic synthesis of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) // *Enzyme Microb. Technol.* — 2014. — V. 54. — P. 45–50.
23. Choi J.W., Han M.G., Kim S.Y., Oh S.G., Im S.S. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles prepared in aqueous DBSA solutions // *Synth. Met.* — 2004. — V. 141. — № 3. — P. 293–299.
24. Hohnholz D., MacDiarmid A.G., Sarno D.M., Jones, Jr. W.E. Uniform thin films of poly-3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT) prepared by in-situ deposition // *Chem. Commun.* — 2001. — № 23. — P. 2444–2445.
25. Kim T.Y., Park C.M., Kim J.E., Suh K.S. Electronic, chemical and structural change induced by organic solvents in tosylate-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT-OTs) // *Synth. Met.* — 2005. — V. 149. — № 2–3. — P. 169–174.
26. Pickup P.G., Kean C.L., Lefebvre M.C., Li G., Qi Z., Shan J. Electronically conducting cation-exchange polymer powders: synthesis, characterization and applications in pem fuel cells and supercapacitors // *J. New Mater. Electrochem. Syst.* — 2000. — V. 3. — № 1. — P. 21–26.

27. Khan M.A., Armes S.P. Synthesis and Characterization of Micrometer-Sized Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Coated Polystyrene Latexes // *Langmuir*. — 1999. — V. 15. — № 10. — P. 3469–3475.
28. Qi Z., Pickup P.G. High performance conducting polymer supported oxygen reduction catalysts // *Chem. Commun.* — 1998. — № 21. — P. 2299–2300.
29. Zhang S., Zhang W., Zhang G., Bai Y., Chen S., Xu J., Yu Z., Sun K. p -Toluenesulfonic acid catalytic polymerization of EDOT without oxidants // *Mater. Lett.* — 2018. — V. 222. — P. 105–108.
30. Lee S., Paine D.C., Gleason K.K. Heavily Doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Thin Films with High Carrier Mobility Deposited Using Oxidative CVD: Conductivity Stability and Carrier Transport // *Adv. Funct. Mater.* — 2014. — V. 24. — № 45. — P. 7187–7196.
31. Winter I., Reese C., Hormes J., Heywang G., Jonas F. The thermal ageing of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene). An investigation by X-ray absorption and X-ray photoelectron spectroscopy // *Chem. Phys.* — 1995. — V. 194. — № 1. — P. 207–213.
32. Bobacka J., Lewenstam A., Ivaska A. Electrochemical impedance spectroscopy of oxidized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) film electrodes in aqueous solutions // *J. Electroanal. Chem.* — 2000. — V. 489. — № 1–2. — P. 17–27.
33. Spanninga S.A., Martin D.C., Chen Z. X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Counterion Incorporation in Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) 2: Polyanion Effect, Toluenesulfonate, and Small Anions // *J. Phys. Chem. C*. — 2010. — V. 114. — № 35. — P. 14992–14997.
34. Sandu G., Ernould B., Rolland J., Cheminet N., Brassinne J., Das P.R., Filinchuk Y., Cheng L., Komsijska L., Dubois P., Melinte S., Gohy J.-F., Lazzaroni R., Vlad A. Mechanochemical Synthesis of PEDOT:PSS Hydrogels for Aqueous Formulation of Li-Ion Battery Electrodes // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. — 2017. — V. 9. — № 40. — P. 34865–34874.
35. Liu J., Davis N.R., Liu D.S., Hammond P.T. Highly transparent mixed electron and proton conducting polymer membranes // *J. Mater. Chem.* — 2012. — V. 22. — № 31. — P. 15534–15539.
36. Stöcker T., Köhler A., Moos R. Why does the electrical conductivity in PEDOT:PSS decrease with PSS content? A study combining thermoelectric measurements with impedance spectroscopy // *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* — 2012. — V. 50. — № 14. — P. 976–983.
37. Fan Z., Du D., Yao H., Ouyang J. Higher PEDOT Molecular Weight Giving Rise to Higher Thermoelectric Property of PEDOT:PSS: A Comparative Study of Clevios P and Clevios PH1000 // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. — 2017. — V. 9. — № 13. — P. 11732–11738.
38. Kim T., Kim J., Kim Y., Lee T., Kim W., Suh K.S. Preparation and characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) using partially sulfonated poly(styrene-butadiene-styrene) triblock copolymer as a polyelectrolyte // *Curr. Appl. Phys.* — 2009. — V. 9. — № 1. — P. 120–125.

39. Harman D.G., Gorkin R., Stevens L., Thompson B., Wagner K., Weng B., Chung J.H.Y., in het Panhuis M., Wallace G.G. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):dextran sulfate (PEDOT:DS) – A highly processable conductive organic biopolymer // *Acta Biomater.* — 2015. — V. 14. — P. 33–42.
40. Lin Y.-J., Ni W.-S., Lee J.-Y. Effect of incorporation of ethylene glycol into PEDOT:PSS on electron phonon coupling and conductivity // *J. Appl. Phys.* — 2015. — V. 117. — № 21. — 215501. — P. 1–4.
41. Ouyang J., Xu Q., Chu C.-W., Yang Y., Li G., Shinar J. On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment // *Polymer.* — 2004. — V. 45. — № 25. — P. 8443–8450.
42. Khan Z.U., Bubnova O., Jafari M.J., Brooke R., Liu X., Gabrielsson R., Ederth T., Evans D.R., Andreasen J.W., Fahlman M., Crispin X. Acido-basic control of the thermoelectric properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)tosylate (PEDOT-Tos) thin films // *J. Mater. Chem. C.* — 2015. — V. 3. — № 40. — P. 10616–10623.
43. Palumbiny C.M., Heller C., Schaffer C.J., Körstgens V., Santoro G., Roth S.V., Müller-Buschbaum P. Molecular Reorientation and Structural Changes in Cosolvent-Treated Highly Conductive PEDOT:PSS Electrodes for Flexible Indium Tin Oxide-Free Organic Electronics // *J. Phys. Chem. C.* — 2014. — V. 118. — № 25. — P. 13598–13606.
44. Culebras M., Gómez C.M., Cantarero A. Enhanced thermoelectric performance of PEDOT with different counter-ions optimized by chemical reduction // *J. Mater. Chem. A.* — 2014. — V. 2. — № 26. — P. 10109–10115.
45. Jonas F., Krafft W., Muys B. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Conductive coatings, technical applications and properties // *Macromol. Symp.* — 1995. — V. 100. — № 1. — P. 169–173.
46. Tang B., Li J., Ren Q., Wang C. Synthesis of poly(sodium styrene sulfonate)-b-poly(butyl acrylate) block copolymers via RAFT emulsifier-free emulsion polymerization and their application in PEDOT aqueous dispersions // *Synth. Met.* — 2019. — V. 258. — 116188. — P. 1–7.
47. Somboonsub B., Invernale M.A., Thongyai S., Praserttham P., Scola D.A., Sotzing G.A. Preparation of the thermally stable conducting polymer PEDOT – Sulfonated poly(imide) // *Polymer.* — 2010. — V. 51. — № 6. — P. 1231–1236.
48. Diah A.W.M., Wirayudha A., Kandolia T.V., Pujianti N.K.T., Widyakirana I., Hasriani N.A.S., Saehana S., Holdsworth C.I. The Effect of Synthetic Conditions on the Characteristics of Carrageenan-Doped Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) // *Macromol. Symp.* — 2020. — V. 391. — № 1. — 1900162. — P. 1–5.
49. McDonald M.B., Hammond P.T. Efficient transport networks in a dual electron/lithium-conducting polymeric composite for electrochemical applications // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — 2018. — V. 10. — № 18. — P. 15681–15690.
50. Hansen T.S., West K., Hassager O., Larsen N.B. Highly Stretchable and Conductive Polymer Material Made from Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Polyurethane Elastomers // *Adv. Funct. Mater.* — 2007. — V. 17. — № 16. — P. 3069–3073.

51. Diah A.W.M., Quirino J.P., Belcher W., Holdsworth C.I. Investigation of the doping efficiency of poly(styrene sulfonic acid) in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrene sulfonic acid) dispersions by capillary electrophoresis // *Electrophoresis*. — 2014. — V. 35. — № 14. — P. 1976–1983.
52. Vosgueritchian M., Lipomi D.J., Bao Z. Highly Conductive and Transparent PEDOT:PSS Films with a Fluorosurfactant for Stretchable and Flexible Transparent Electrodes // *Adv. Funct. Mater.* — 2012. — V. 22. — № 2. — P. 421–428.
53. Chen C., LaRue J.C., Nelson R.D., Kulinsky L., Madou M.J. Electrical conductivity of polymer blends of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Poly(styrenesulfonate): N-methyl-2-pyrrolidinone and polyvinyl alcohol // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2012. — V. 125. — № 4. — P. 3134–3141.
54. Li P., Sun K., Ouyang J. Stretchable and Conductive Polymer Films Prepared by Solution Blending // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. — 2015. — V. 7. — № 33. — P. 18415–18423.
55. Yin H.-E., Wu C.-H., Kuo K.-S., Chiu W.-Y., Tai H.-J. Innovative elastic and flexible conductive PEDOT:PSS composite films prepared by introducing soft latexes // *J. Mater. Chem.* — 2012. — V. 22. — № 9. — P. 3800–3810.
56. Ghosh S., Inganäs O. Self-assembly of a conducting polymer nanostructure by physical crosslinking: applications to conducting blends and modified electrodes // *Synth. Met.* — 1999. — V. 101. — № 1–3. — P. 413–416.
57. Lang U., Müller E., Naujoks N., Dual J. Microscopical Investigations of PEDOT:PSS Thin Films // *Adv. Funct. Mater.* — 2009. — V. 19. — № 8. — P. 1215–1220.
58. Xia Y., Ouyang J. Significant Different Conductivities of the Two Grades of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate), Clevios P and Clevios PH1000, Arising from Different Molecular Weights // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. — 2012. — V. 4. — № 8. — P. 4131–4140.
59. J. Rivnay, S. Inal, B.A. Collins, M. Sessolo, E. Stavrinidou, X. Strakosas, C. Tassone, D.M. DeLongchamp, G.G. Malliaras, Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers // *Nat. Commun.* — 2016. — V. 7. — 11287. — P. 1–9.
60. Kim S., Sanyoto B., Park W.-T., Kim S., Mandal S., Lim J.-C., Noh Y.-Y., Kim J.-H. Purification of PEDOT:PSS by Ultrafiltration for Highly Conductive Transparent Electrode of All-Printed Organic Devices // *Adv. Mater.* — 2016. — V. 28. — № 46. — P. 10149–10154.
61. Alemu D., Wei H.-Y., Ho K.-C., Chu C.-W. Highly conductive PEDOT:PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells // *Energy Environ. Sci.* — 2012. — V. 5. — № 11. — P. 9662–9671.
62. Nardes A.M., Kemerink M., Janssen R.A.J. Anisotropic hopping conduction in spin-coated PEDOT:PSS thin films // *Phys. Rev. B*. — 2007. — V. 76. — № 8. — 085208. — P. 1–7.
63. Lang U., Naujoks N., Dual J. Mechanical characterization of PEDOT:PSS thin films // *Synth. Met.* — 2009. — V. 159. — № 5–6. — P. 473–479.
64. Bießmann L., Saxena N., Hohn N., Hossain M.A., Veinot J.G.C., Müller-Buschbaum P. Highly Conducting, Transparent PEDOT:PSS Polymer Electrodes from Post-Treatment

- with Weak and Strong Acids // *Adv. Electron. Mater.* — 2019. — V. 5. — № 2. — 1800654. — P. 1–10.
65. de Izarra A., Park S., Lee J., Lansac Y., Jang Y.H. Ionic Liquid Designed for PEDOT:PSS Conductivity Enhancement // *J. Am. Chem. Soc.* — 2018. — V. 140. — № 16. — P. 5375–5384.
 66. Li G., Pickup P.G. Ion transport in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–poly(styrene-4-sulfonate) composites // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2000. — V. 2. — № 6. — P. 1255–1260.
 67. Arbizzani C., Bisio M., Manferrari E., Mastragostino M. Methanol oxidation by pEDOT-pSS/PtRu in DMFC // *J. Power Sources.* — 2008. — V. 178. — № 2. — P. 584–590.
 68. Stavriniidou E., Leleux P., Rajaona H., Khodagholy D., Rivnay J., Lindau M., Sanaur S., Malliaras G.G. Direct Measurement of Ion Mobility in a Conducting Polymer // *Adv. Mater.* — 2013. — V. 25. — № 32. — P. 4488–4493.
 69. Ghosh S. Networks of Electron-Conducting Polymer in Matrices of Ion-Conducting Polymers Applications to Fast Electrodes // *Electrochem. Solid-State Lett.* — 1999. — V. 3. — № 5. — P. 213–215.
 70. Wen Y., Xu J. Scientific Importance of Water-Processable PEDOT-PSS and Preparation, Challenge and New Application in Sensors of Its Film Electrode: A Review // *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* — 2017. — V. 55. — № 7. — P. 1121–1150.
 71. Tseghai G.B., Mengistie D.A., Malengier B., Fante K.A., Van Langenhove L. PEDOT:PSS-Based Conductive Textiles and Their Applications // *Sensors.* — 2020. — V. 20. — № 7. — 1881. — P. 1–18.
 72. Sotzing G.A., Briglin S.M., Grubbs R.H., Lewis N.S. Preparation and Properties of Vapor Detector Arrays Formed from Poly(3,4-ethylenedioxy)thiophene–Poly(styrene sulfonate)/Insulating Polymer Composites // *Anal. Chem.* — 2000. — V. 72. — № 14. — P. 3181–3190.
 73. Mengistie D.A., Wang P.-C., Chu C.-W. Effect of molecular weight of additives on the conductivity of PEDOT:PSS and efficiency for ITO-free organic solar cells // *J. Mater. Chem. A.* — 2013. — V. 1. — № 34. — P. 9907–9915.
 74. Xue Z., He D., Xie X. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries // *J. Mater. Chem. A.* — 2015. — V. 3. — № 38. — P. 19218–19253.
 75. Hopkins A.R., Reynolds J.R. Crystallization Driven Formation of Conducting Polymer Networks in Polymer Blends // *Macromolecules.* — 2000. — V. 33. — № 14. — P. 5221–5226.
 76. Aihara Y., Appetecchi G.B., Scrosati B. A New Concept for the Formation of Homogeneous, Poly(ethylene oxide) based, Gel-Type Polymer Electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* — 2002. — V. 149. — № 7. — P. A849–A854.
 77. Xu T., Wu D., Wu L. Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO)—A versatile starting polymer for proton conductive membranes (PCMs) // *Prog. Polym. Sci.* — 2008. — V. 33. — № 9. — P. 894–915.

78. Yang S., Gong C., Guan R., Zou H., Dai H. Sulfonated poly(phenylene oxide) membranes as promising materials for new proton exchange membranes // *Polym. Adv. Technol.* — 2006. — V. 17. — № 5. — P. 360–365.
79. Huang R.Y.M., Kim J.J. Synthesis and transport properties of thin film composite membranes. I. Synthesis of poly(phenylene oxide) polymer and its sulfonation // *J. Appl. Polym. Sci.* — 1984. — V. 29. — № 12. — P. 4017–4027.
80. Petreanu I., Marinoiu A., Sisu C., Varlam M., Fierascu R., Stanescu P., Teodorescu M. Synthesis and testing of a composite membrane based on sulfonated polyphenylene oxide and silica compounds as proton exchange membrane for PEM fuel cells // *Mater. Res. Bull.* — 2017. — V. 96. — P. 136–142.
81. Li C., Liu J., Guan R., Zhang P., Zhang Q. Effect of heating and stretching membrane on ionic conductivity of sulfonated poly(phenylene oxide) // *J. Membr. Sci.* — 2007. — V. 287. — № 2. — P. 180–186.
82. Petreanu I., Ebrasu D., Sisu C., Varlam M. Thermal analysis of sulfonated polymers tested as polymer electrolyte membrane for PEM fuel cells // *J. Therm. Anal. Calorim.* — 2012. — V. 110. — № 1. — P. 335–339.
83. Acosta J.L., Fierro J.L.G., Linares A., Casanova M.J. Characterization of polymer systems based on sulfonated poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) // *Polym. Int.* — 2000. — V. 49. — № 11. — P. 1534–1538.
84. Jung B., Kim B., Yang J.M. Transport of methanol and protons through partially sulfonated polymer blend membranes for direct methanol fuel cell // *J. Membr. Sci.* — 2004. — V. 245. — № 1-2. — P. 61–69.
85. Argun A.A., Ashcraft J.N., Hammond P.T. Highly Conductive, Methanol Resistant Polyelectrolyte Multilayers // *Adv. Mater.* — 2008. — V. 20. — № 8. — P. 1539–1543
86. Li X.-F., Paoloni F.P.V., Weiber E.A., Jiang Z.-H., Jannasch P. Fully Aromatic Ionomers with Precisely Sequenced Sulfonated Moieties for Enhanced Proton Conductivity // *Macromolecules.* — 2012. — V. 45. — № 3. — P. 1447–1459.
87. Vuković R., Bogdanić G., Karasz F.E., MacKnight W.J. Phase Behavior and Miscibility in Binary Blends Containing Polymers and Copolymers of Styrene, of 2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide, and of Their Derivatives // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* — 1999. — V. 28. — № 3. — P. 851–868.
88. Tongwen X., Weihua Y., Binglin H. Ionic conductivity threshold in sulfonated poly (phenylene oxide) matrices: a combination of three-phase model and percolation theory // *Chem. Eng. Sci.* — 2001. — V. 56. — № 18. — P. 5343–5350.
89. Bahlakeh G., Nikazar M. Molecular dynamics simulation analysis of hydration effects on microstructure and transport dynamics in sulfonated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) fuel cell membranes // *Int. J. Hydrogen Energ.* — 2012. — V. 37. — № 17. — P. 12714–12724.
90. Kreuer K.D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells // *J. Membr. Sci.* — 2001. — V. 185. — № 1. — P. 29–39.

91. Bouzek K., Moravcová S., Samec Z., Schauer J. H^+ and Na^+ Ion Transport Properties of Sulfonated Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyleneoxide) Membranes // *J. Electrochem. Soc.* — 2003. — V. 150. — № 6. — P. E329–E336.
92. Wang C., Huang Y., Cong G., Lin G., Zhao S. Single-ion conducting polymeric electrolytes based on sulfonated poly(phenylene oxide) // *J. Appl. Polym. Sci.* — 1997. — V. 63. — № 5. — P. 559–563.
93. Duan J., Hou H., Liu X., Liao Q., Liu S., Yao Y. Sulfonated poly(phenylene oxide)/ Ti^{3+}/TiO_2 nanotube arrays membrane/electrode with high performances for lithium ion battery // *Ionics*. — 2017. — V. 23. — № 11. — P. 3037–3044.
94. Liu Y., Turner A.P.F., Zhao M., Mak W.C. Facile synthesis of highly processable and water dispersible polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) microspheres for enhanced supercapacitive performance // *Eur. Polym. J.* — 2018. — V. 99. — P. 332–339.
95. Fabregat G., Estrany F., Casas M.T., Alemán C., Armelin E. Detection of Dopamine Using Chemically Synthesized Multilayered Hollow Microspheres // *J. Phys. Chem. B.* — 2014. — V. 118. — № 17. — P. 4702–4709.
96. Zhang K., Xu J., Duan X., Lu L., Hu D., Zhang L., Nie T., Brown K.B. Controllable synthesis of multi-walled carbon nanotubes/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) core-shell nanofibers with enhanced electrocatalytic activity // *Electrochim. Acta.* — 2014. — V. 137. — P. 518–525.
97. Lepage D., Michot C., Liang G., Gauthier M., Schougaard S.B. A Soft Chemistry Approach to Coating of $LiFePO_4$ with a Conducting Polymer // *Angew. Chem.* — 2011. — V. 123. — № 30. — P. 7016–7019.
98. Meng Y., Jin L., Cai B., Wang Z. Facile fabrication of flexible core-shell graphene/conducting polymer microfibers for fibriform supercapacitors // *RSC Adv.* — 2017. — V. 7. — № 61. — P. 38187–38192.
99. Liu Y.D., Zhang K., Zhang W.L., Choi H.J. Conducting Material-incorporated Electrorheological Fluids: Core-shell Structured Spheres // *Aust. J. Chem.* — 2012. — V. 65. — № 9. — P. 1195–1202.
100. An J.S., Moon I.J., Kwon S.H., Choi H.J. Swelling-diffusion-interfacial polymerized core-shell typed polystyrene/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) microspheres and their electro-responsive characteristics // *Polymer.* — 2017. — V. 115. — P. 137–145.
101. Kelly T.L., Wolf M.O. Template approaches to conjugated polymer micro- and nanoparticles // *Chem. Soc. Rev.* — 2010. — V. 39. — № 5. — P. 1526–1535.
102. Han M.G., Foulger S.H. Crystalline Colloidal Arrays Composed of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Coated Polystyrene Particles with a Stop Band in the Visible Regime // *Adv. Mater.* — 2004. — V. 16. — № 3. — P. 231–234.
103. Han M.G., Armes S.P. Synthesis of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Silica Colloidal Nanocomposites // *Langmuir.* — 2003. — V. 19. — № 11. — P. 4523–4526.
104. Poverenov E., Li M., Bitler A., Bendikov M. Major Effect of Electropolymerization Solvent on Morphology and Electrochromic Properties of PEDOT Films // *Chem. Mater.* — 2010. — V. 22. — № 13. — P. 4019–4025.

105. Reza Nabid M., Tabatabaei Rezaei S.J., Zahra Hosseini S. A novel template-free route to synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) with fiber and sphere-like morphologies // *Mater. Lett.* — 2012. — V. 84. — P. 128–131.
106. Wang X., Sjöberg-Eerola P., Eriksson J.-E., Bobacka J., Bergelin M. The effect of counter ions and substrate material on the growth and morphology of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films: Towards the application of enzyme electrode construction in biofuel cells // *Synth. Met.* — 2010. — V. 160. — № 13-14. — P. 1373–1381.
107. Rao J.P., Geckeler K.E. Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters // *Prog. Polym. Sci.* — 2011. — V. 36. — № 7. — P. 887–913.
108. Zhong X., Fei G., Xia H. Synthesis and characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles obtained through ultrasonic irradiation // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2010. — V. 118. — № 4. — P. 2146–2152.
109. Xia Y., Wei M., Lu Y. One-step fabrication of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) hollow spheres in the presence of poly(vinylpyrrolidone) // *Synth. Met.* — 2009. — V. 159. — № 5-6. — P. 372–376.
110. Mumtaz M., Labrugère C., Cloutet E., Cramail H. Synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) latexes using poly(N-vinylpyrrolidone)-based copolymers as reactive stabilizers // *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* — 2010. — V. 48. — № 17. — P. 3841–3855.
111. Sui J., Li W., Pan Q. Vesicle-templating poly (3,4-ethylenedioxythiophene) hollow microspheres with enhanced electrocatalytic activity toward ascorbic acid oxidation // *Int. J. Polym. Mater.* — 2017. — V. 66. — № 5. — P. 258–264.
112. Cloutet E., Mumtaz M., Cramail H. Synthesis of PEDOT latexes by dispersion polymerization in aqueous media // *Mater. Sci. Eng. C.* — 2009. — V. 29. — № 2. — P. 377–382.
113. Han M.G., Sperry J., Gupta A., Huebner C.F., Ingram S.T., Foulger S.H. Polyaniline coated poly(butyl methacrylate) core-shell particles: roll-to-roll printing of templated electrically conductive structures // *J. Mater. Chem.* — 2007. — V. 17. — № 14. — P. 1347–1352.
114. Wu C.-H., Chiu W.-Y., Don T.-M. Conductive composite particles synthesized via pickering emulsion polymerization using conductive latex of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) as stabilizer // *Polymer.* — 2012. — V. 53. — № 5. — P. 1086–1092.
115. Luo S.-C., Yu H., Wan A.C.A., Han Y., Ying J.Y. A General Synthesis for PEDOT-Coated Nonconductive Materials and PEDOT Hollow Particles by Aqueous Chemical Polymerization // *Small.* — 2008. — V. 4. — № 11. — P. 2051–2058.
116. Han M.G., Foulger S.H. Preparation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) coated silica core-shell particles and PEDOT hollow particles // *Chem. Commun.* — 2004. — № 19. — P. 2154–2155.
117. Liu Y.D., Kim J.E., Choi H.J. Core-Shell Structured Monodisperse Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)/Poly(Styrenesulfonic Acid) Coated Polystyrene Microspheres

- and Their Electrorheological Response // *Macromol. Rapid Commun.* — 2011. — V. 32. — № 12. — P. 881–886.
118. Szűcs J., Lindfors T., Bobacka J., Gyurcsányi R.E. Ion-selective Electrodes with 3D Nanostructured Conducting Polymer Solid Contact // *Electroanalysis.* — 2016. — V. 28. — № 4. — P. 778–786.
 119. Krzyczmonik P., Socha E., Skrzypek S., Soliwoda K., Celichowski G., Grobelny J. Honeycomb-structured porous poly(3,4-ethylenedioxythiophene) composite layers on a gold electrode // *Thin Solid Films.* — 2014. — V. 565. — P. 54–61.
 120. Martin D.C., Wu J., Shaw C.M., King Z., Spanninga S.A., Richardson-Burns S., Hendricks J., Yang J. The Morphology of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) // *Polym. Rev.* — 2010. — V. 50. — № 3. — P. 340–384.
 121. Kelly T.L., Yamada Y., Che S.P.Y., Yano K., Wolf M.O. Monodisperse Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–Silica Microspheres: Synthesis and Assembly into Crystalline Colloidal Arrays // *Adv. Mater.* — 2008. — V. 20. — № 13. — P. 2616–2621.
 122. Kelly T.L., Yano K., Wolf M.O. Supercapacitive Properties of PEDOT and Carbon Colloidal Microspheres // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — 2009. — V. 1. — № 11. — P. 2536–2543.
 123. Zhou W., Hu X., Bai X., Zhou S., Sun C., Yan J., Chen P. Synthesis and electromagnetic, microwave absorbing properties of core-shell Fe_3O_4 -poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) microspheres. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — 2011. — V. 3. — № 10. — P. 3839–3845.
 124. Ha S.T., Park O.O., Im S.H. Size control of highly monodisperse polystyrene particles by modified dispersion polymerization // *Macromol. Res.* — 2010. — V. 18. — № 10. — P. 935–943.
 125. Khan M.A., Armes S.P., Perruchot C., Ouamara H., Chehimi M.M., Greaves S.J., Watts J.F. Surface characterization of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)-coated latexes by X-ray photoelectron spectroscopy // *Langmuir.* — 2000. — V. 16. — № 9. — P. 4171–4179.
 126. Burchell M.J., Cole M.J., Lascelles S.F., Khan M.A., Barthet C., Wilson S.A., Cairns D.B., Armes S.P. Acceleration of conducting polymer-coated latex particles as projectiles in hypervelocity impact experiments // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 1999. — V. 32. — P. 1719–1728.
 127. Sun L., Sun X., Zheng Y., Lin Q., Su H., Wang Y., Qi C. Preparation and characterization of core-shell polystyrene/polyaniline/Pd composites and their catalytic properties for the reduction of 4-nitrophenol // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2017. — V. 134. — № 19. — 44812. — P. 1–7.
 128. Huang Z., Wang C., Li Y., Wang Z. Controlled preparation of core-shell polystyrene/polypyrrole nanocomposite particles by a swelling-diffusion-interfacial polymerization method // *Colloid. Polym. Sci.* — 2012. — V. 290. — № 10. — P. 979–985.
 129. Yin D., Li Y., Huang Z., Gu H., Wang Z. Facile synthesis and light scattering characteristics of polystyrene/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanocomposite particles // *Polymer.* — 2011. — V. 52. — № 21. — P. 4785–4791.

130. Khan M.A., Armes S.P. Conducting Polymer-Coated Latex Particles // *Adv. Mater.* — 2000. — V. 12. — № 9. — P. 671–674.
131. Kim S.H., Kim J.H., Choi H.J., Park J. Pickering emulsion polymerized poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)/polystyrene composite particles and their electric stimuli-response // *RSC Adv.* — 2015. — V. 5. — № 88. — P. 72387–72393.
132. Nitta N., Wu F., Lee J.T., Yushin G. Li-ion battery materials: present and future // *Mater. Today.* — 2015. — V. 18. — № 5. — P. 252–264.
133. Zhang X., Ji L., Toprakci O., Liang Y., Alcoutlabi M. Electrospun Nanofiber-Based Anodes, Cathodes, and Separators for Advanced Lithium-Ion Batteries // *Polym. Rev.* — 2011. — V. 51. — № 3. — P. 239–264.
134. Chen J., Cheng F. Combination of Lightweight Elements and Nanostructured Materials for Batteries // *Acc. Chem. Res.* — 2009. — V. 42. — № 6. — P. 713–723.
135. Wang Y., He P., Zhou H. Olivine LiFePO_4 : development and future // *Energy Environ. Sci.* — 2011. — V. 4. — № 3. — P. 805–817.
136. Delacourt C., Laffont L., Bouchet R., Wurm C., Leriche J.-B., Morcrette M., Tarascon J.-M., Masquelier C. Toward Understanding of Electrical Limitations (Electronic, Ionic) in LiMPO_4 (M=Fe, Mn) Electrode Materials // *J. Electrochem. Soc.* — 2005. — V. 152. — № 5. — P. A913–A921.
137. Kim J.-M., Park H.-S., Park J.-H., Kim T.-H., Song H.-K., Lee S.-Y. Conducting Polymer-Skinned Electroactive Materials of Lithium-Ion Batteries: Ready for Monocomponent Electrodes without Additional Binders and Conductive Agents // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — 2014. — V. 6. — № 15. — P. 12789–12797.
138. Wang J., Sun X. Understanding and recent development of carbon coating on LiFePO_4 cathode materials for lithium-ion batteries // *Energy Environ. Sci.* — 2012. — V. 5. — № 1. — P. 5163–5185.
139. Озерова В.В., Стенина И.А., Кузьмина А.А., Кулова Т.Л., Ярославцев А.Б. Катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов на основе композитов фосфата лития-железа и PEDOT // *Неорган. Материалы.* — 2020. — Т. 56. — № 6. — С. 681–689.
140. Liu G., Zheng H., Song X., Battaglia V.S. Particles and polymer binder interaction: a controlling factor in lithium-ion electrode performance // *J. Electrochem. Soc.* — 2012. — V. 159. — № 3. — P. A214–A221.
141. Shi Y., Zhou X., Yu G. Material and Structural Design of Novel Binder Systems for High-Energy, High-Power Lithium-Ion Batteries // *Acc. Chem. Res.* — 2017. — V. 50. — № 11. — P. 2642–2652.
142. Levin O.V., Eliseeva S.N., Alekseeva E.V., Tolstopjatova E.G., Kondratiev V.V. Composite LiFePO_4 /poly-3,4-ethylenedioxythiophene Cathode for Lithium-Ion Batteries with Low Content of Non-Electroactive Components // *Int. J. Electrochem. Sci.* — 2015. — V. 10. — № 10. — P. 8175–8189.
143. Lee B.-S., Wu Z., Petrova V., Xing X., Lim H.-D., Liu H., Liu P. Analysis of Rate-Limiting Factors in Thick Electrodes for Electric Vehicle Applications // *J. Electrochem. Soc.* — 2018. — V. 165. — № 3. — P. A525–A533.

144. Porcher W., Lestriez B., Jouanneau S., Guyomard D. Design of Aqueous Processed Thick LiFePO_4 Composite Electrodes for High-Energy Lithium Battery // *J. Electrochem. Soc.* — 2009. — V. 156. — № 3. — P. A133–A144.
145. Yu F., Zhang L., Li Y., An Y., Zhu M., Dai B. Mechanism studies of LiFePO_4 cathode material: lithiation/delithiation process, electrochemical modification and synthetic reaction // *RSC Adv.* — 2014. — V. 4. — № 97. — P. 54576–54602.
146. Wood D.L., Li J., Daniel C. Prospects for reducing the processing cost of lithium ion batteries // *J. Power Sources.* — 2015. — V. 275. — P. 234–242.
147. Bresser D., Buchholz D., Moretti A., Varzi A., Passerini S. Alternative binders for sustainable electrochemical energy storage – the transition to aqueous electrode processing and bio-derived polymers // *Energy Environ. Sci.* — 2018. — V. 11. — № 11. — P. 3096–3127.
148. Ling M., Qiu J., Li S., Yan C., Kiefel M.J., Liu G., Zhang S. Multifunctional SA-PProDOT Binder for Lithium Ion Batteries // *Nano Letters.* — 2015. — V. 15. — № 7. — P. 4440–4447.
149. Kwon Y.H., Minnici K., Huie M.M., Takeuchi K.J., Takeuchi E.S., Marschilok A.C., Reichmanis E. Electron/Ion Transport Enhancer in High Capacity Li-Ion Battery Anodes // *Chem. Mater.* — 2016. — V. 28. — № 18. — P. 6689–6697.
150. Higgins T.M., Park S.-H., King P.J., Zhang C.(J), McEvoy N., Berner N.C., Daly D., Shmeliov A., Khan U., Duesberg G., Nicolosi V., Coleman J.N. A Commercial Conducting Polymer as Both Binder and Conductive Additive for Silicon Nanoparticle-Based Lithium-Ion Battery Negative Electrodes // *ACS Nano.* — 2016. — V. 10. — № 3. — P. 3702–3713.
151. Shao D., Zhong H., Zhang L. Water-Soluble Conductive Composite Binder Containing PEDOT:PSS as Conduction Promoting Agent for Si Anode of Lithium-Ion Batteries // *ChemElectroChem.* — 2014. — V. 1. — № 10. — P. 1679–1687.
152. Zhong H., He A., Lu J., Sun M., He J., Zhang L. Carboxymethyl chitosan/conducting polymer as water-soluble composite binder for LiFePO_4 cathode in lithium ion batteries // *J. Power Sources.* — 2016. — V. 336. — P. 107–114.
153. Nguyen V.A., Kuss C. Review—Conducting Polymer-Based Binders for Lithium-Ion Batteries and Beyond // *J. Electrochem. Soc.* — 2020. — V. 167. — № 6. — 065501.
154. Das P.R., Komsiyyska L., Osters O., Wittstock G. Electrochemical Stability of PEDOT:PSS As Cathodic Binder for Li-Ion Batteries // *ECS Trans.* — 2015. — V. 68. — № 2. — P. 45–58.
155. Das P.R., Komsiyyska L., Osters O., Wittstock G. Effect of solid loading on the processing and behavior of PEDOT:PSS binder based composite cathodes for lithium ion batteries // *Synth. Met.* — 2016. — V. 215. — P. 86–94.
156. Cíntora-Juárez D., Pérez-Vicente C., Ahmad S., Tirado J.L. Improving the cycling performance of LiFePO_4 cathode material by poly(3,4-ethylenedioxythiophene) coating // *RSC Adv.* — 2014. — V. 4. — № 50. — P. 26108–26114.
157. Cíntora-Juárez D., Pérez-Vicente C., Kazim S., Ahmad S., Tirado J.L. Judicious design of lithium iron phosphate electrodes using poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for high

- performance batteries // *J. Mater. Chem. A.* — 2015. — V. 3. — № 27. — P. 14254–14262.
158. Trinh N.D., Saulnier M., Lepage D., Schougaard S.B. Conductive polymer film supporting LiFePO_4 as composite cathode for lithium ion batteries // *J. Power Sources.* — 2013. — V. 221. — P. 284–289.
 159. Das P.R., Komsiyiska L., Osters O., Wittstock G. PEDOT: PSS as a Functional Binder for Cathodes in Lithium Ion Batteries // *J. Electrochemical Soc.* — 2015. — V. 162. — № 4. — P. A674–A678.
 160. Vicente N., Haro M., Cíntora-Juárez D., Pérez-Vicente C., Tirado J.L., Shahzada A., Garcia-Belmonte G. LiFePO_4 particle conductive composite strategies for improving cathode rate capability // *Electrochim. Acta.* — 2015. — V. 163. — P. 323–329.
 161. Apraksin R.V., Eliseeva S.N., Tolstopjatova E.G., Rumyantsev A.M., Zhdanov V.V., Kondratiev V.V. High-rate performance of $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ cathode materials with poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)/carboxymethylcellulose // *Mater. Lett.* — 2016. — V. 176. — P. 248–252.
 162. Елисеева С.Н., Левин О.В., Толстомятова Е.Г., Алексеева Е.В., Апраксин Р.В., Румянцев А.М., Жданов В.В., Кондратьев В.В. Свойства катодного материала на основе феррофосфата лития с добавками проводящего полимера для перезаряжаемых литий-ионных батарей // *Электрохимическая энергетика.* — 2015. — Т. 15. — № 1. — С. 39–44.
 163. Eliseeva S.N., Apraksin R.V., Tolstopjatova E.G., Kondratiev V.V. Electrochemical impedance spectroscopy characterization of LiFePO_4 cathode material with carboxymethylcellulose and poly-3,4-ethylenedioxythiophene/polystyrene sulfonate // *Electrochim. Acta.* — 2017. — V. 227. — P. 357–366.
 164. Casado N., Hernández G., Veloso A., Devaraj S., Mecerreyes D., Armand M. PEDOT Radical Polymer with Synergetic Redox and Electrical Properties // *ACS Macro Lett.* — 2016. — V. 5. — № 1. — P. 59–64.
 165. Das P.R., Gräfenstein A., Ledwoch D., Osters O., Komsiyiska L., Wittstock G. Conducting Polymers as Binder Additives for Cathodes in Li Ion Battery // *ECS Trans.* — 2014. — V. 63. — № 1. — P. 31–43.
 166. Haselrieder W., Westphal B., Bockholt H., Diener A., Höft S., Kwade A. Measuring the coating adhesion strength of electrodes for lithium-ion batteries // *Int. J. Adhes. Adhes.* — 2015. — V. 60. — P. 1–8.
 167. Billot N., Günther T., Schreiner D., Stahl R., Kranner J., Beyer M., Reinhart G. Investigation of the Adhesion Strength along the Electrode Manufacturing Process for Improved Lithium-Ion Anodes // *Energy Technol.* — 2020. — V. 8. — № 2. — P. 1801136. — P. 1–7.
 168. Kil K.C., Lee M.E., Kim G.Y., Cho C.-W., Kim K., Kim G., Paik U. Enhanced Electrochemical Properties of LiFePO_4 Electrodes with Carboxylated Poly(vinyl difluoride) in Lithium-Ion Batteries: Experimental and Theoretical Analysis // *J. Phys. Chem. C.* — 2011. — V. 115. — № 32. — P. 16242–16246.

169. Pan J., Xu G., Ding B., Chang Z., Wang A., Dou H., Zhang X. PAA/PEDOT:PSS as a multifunctional, water-soluble binder to improve the capacity and stability of lithium-sulfur batteries // *RSC Adv.* — 2016. — V. 6. — № 47. — P. 40650–40655.
170. Kovalenko I., Zdyrko B., Magasinski A., Hertzberg B., Milicev Z., Burtovyy R., Luzinov I., Yushin G. A Major Constituent of Brown Algae for Use in High-Capacity Li-Ion Batteries // *Science.* — 2011. — V. 334. — № 6052. — P. 75–79.
171. Javier A.E., Patel S.N., Hallinan D.T., Srinivasan V., Balsara N.P. Simultaneous Electronic and Ionic Conduction in a Block Copolymer: Application in Lithium Battery Electrodes // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2011. — V. 50. — № 42. — P. 9848–9851.
172. Huh Y.-I., Jung H.-R., Lee W.-J. Preparation and characteristics of polypyrrole/sulfonated poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) composite electrode // *Polym. Korea.* — 2007. — V. 31. — P. 74–79.
173. Cánovas M.J., Acosta J.L., Linares A. Polymer thermoplastic proton conductors based on PPO and PS ionomer blends // *Macromol. Chem. Phys.* — 2005. — V. 206. — № 6. — P. 680–688.
174. Barrales-Rienda J.M., Pepper D.C. Intrinsic viscosities and dimensions of poly (phenylene oxide) // *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.* — 1966. — V. 4. — № 12. — P. 939–941.
175. Belharouak I., Johnson C., Amine K. Synthesis and electrochemical analysis of vapor-deposited carbon-coated LiFePO_4 // *Electrochem. Commun.* — 2005. — V. 7. — № 10. — P. 983–988.
176. Pires Costa M.C., Galembeck F. Polystyrene latex fractionation and particle size determination: The use of density gradients in a low-speed centrifuge // *Colloids Surf.* — 1988. — V. 33. — P. 175–184.
177. Ali M.A., Kim H.H., Lee C.Y., Soh H.S., Lee J.G. Effects of the FeCl_3 concentration on the polymerization of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) thin films on (3-aminopropyl) trimethoxysilane monolayer-coated SiO_2 surfaces // *Met. Mater. Int.* — 2009. — V. 15. — № 6. — P. 977–981.
178. Qin Z., Joo J., Gu L., Sailor M.J. Size Control of Porous Silicon Nanoparticles by Electrochemical Perforation Etching // *Part. Part. Syst. Charact.* — 2014. — V. 31. — № 2. — P. 252–256.
179. Kozlov N.K., Natashina U.A., Tamarov K.P., Gongalsky M.B., Solovyev V.V., Kudryavtsev A.A., Sivakov V., Osminkina L.A. Recycling of silicon: from industrial waste to biocompatible nanoparticles for nanomedicine // *Mater. Res. Express.* — 2017. — V. 4. — № 9. — 095026. — P. 1–6.
180. ASTM D1876-01, Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2001.
181. Piskarev M.S., Gil'man A.B., Kechek'yan A.S., Kuznetsov A.A. Adhesion Properties of Films of Polypyromellitimide Modified in a Direct-Current Discharge // *Polym. Sci. Ser. D.* — 2018. — V. 11. — № 3. — P. 239–241.
182. Kubarkov A.V., Pyshkina O.A., Karpushkin E.A., Stevenson K.J., Sergeyev V.G. Electrically conducting polymeric microspheres comprised of sulfonated polystyrene cores

- coated with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) // *Colloid Polym. Sci.* — 2017. — V. 295. — № 6. — P. 1049–1058.
183. Liang C.Y., Krimm S. Infrared spectra of high polymers. VI. Polystyrene // *J. Polym. Sci.* — 1958. — V. 27. — № 115. — P. 241–254.
 184. Cánovas M.J., Sobrados I., Sanz J., Acosta J.L., Linares A. Proton mobility in hydrated sulfonated polystyrene // *J. Membr. Sci.* — 2006. — V. 280. — № 1-2. — P. 461–469.
 185. Fitzgerald J.J., Weiss R.A. Cation-anion and cation-cation interactions in sulfonated polystyrene ionomers: spectroscopic studies of the effects of solvents // Eisenberg A., Bailey F.E., eds. *Coulombic interactions in macromolecular systems.* // Washington: American Chemical Society. — 1986. — P. 35–53.
 186. Li H.-M., Liu J.-C., Zhu F.-M., Lin S.-A. Synthesis and physical properties of sulfonated syndiotactic polystyrene ionomers // *Polym. Int.* — 2001. — V. 50. — № 4. — P. 421–428.
 187. Fischer J.P., Nölken E. Correlation between latex stability data determined by practical and colloid chemistry-based methods // Hummel K., Schurz J., eds. *Dispersed systems.* // Dresden: Steinkopff. — 1988. — P. 180–194.
 188. Breite D., Went M., Prager A., Schulze A. Tailoring Membrane Surface Charges: A Novel Study on Electrostatic Interactions during Membrane Fouling // *Polymers.* — 2015. — V. 7. — № 10. — P. 2017–2030.
 189. Lapitan L.D.S., Tongol B.J.V., Yau S.-L. Molecular Assembly and Electropolymerization of 3,4-Ethylenedioxythiophene on Au(111) Single Crystal Electrode as Probed by In Situ Electrochemical STM in 0.10 M HClO₄ // *Langmuir.* — 2010. — V. 26. — № 13. — P. 10771–10777.
 190. Janssen E.A.W.G., Zirkzee H.F., German A.L., Maxwell I.A. Particle sizing of flocculated latex particles by physisorption of nitrogen // *J. Appl. Polym. Sci.* — 1994. — V. 52. — № 13. — P. 1913–1916.
 191. Haq Z., Thompson L. Significance of glass transition temperature to polymer latex stabilisation by nonionic surfactants // *Colloid. Polym. Sci.* — 1982. — V. 260. — № 2. — P. 212–217
 192. Kvarnström C., Neugebauer H., Blomquist S., Ahonen H.J., Kankare J., Ivaska A. In situ spectroelectrochemical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) // *Electrochim. Acta.* — 1999. — V. 44. — № 16. — P. 2739–2750.
 193. Jang B.N., Wilkie C.A. The thermal degradation of polystyrene nanocomposite // *Polymer.* — 2005. — V. 46. — № 9. — P. 2933–2942.
 194. Faravelli T., Pincioli M., Pisano F., Bozzano G., Dente M., Ranzi E. Thermal degradation of polystyrene // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* — 2001. — V. 60. — № 1. — P. 103–121.
 195. Neely J.W. Characterization of polymer carbons derived from porous sulfonated polystyrene // *Carbon.* — 1981. — V. 19. — № 1. — P. 27–36.
 196. Yue L., Wang S., Zhao X., Zhang L. Nano-silicon composites using poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) as elastic polymermatrix and carbon

- source for lithium-ion battery anode // *J. Mater. Chem.* — 2012. — V. 22. — № 3. — P. 1094–1099.
197. Matsushita S., Yan B., Yamamoto S., Jeong Y.S., Akagi K. Helical Carbon and Graphite Films Prepared from Helical Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films Synthesized by Electrochemical Polymerization in Chiral Nematic Liquid Crystals // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2014. — V. 53. — № 6. — P. 1659–1663.
198. Mikkelsen A., Kertmen A., Khobaib K., Rajňák M., Kurimský J., Rozynek Z. Assembly of 1D Granular Structures from Sulfonated Polystyrene Microparticles // *Materials.* — 2017. — V. 10. — № 12. — P. 1–14.
199. Kubarkov A.V., Lipovskikh S.A., Pyshkina O.A., Karpushkin E.A., Stevenson K.J., Sergeyev V.G. Preparation and morphology characterization of core-shell water-dispersible polystyrene/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) microparticles // *Colloid Polym. Sci.* — 2018. — V. 296. — № 4. — P. 737–744.
200. Garreau S., Duvail J.L., Louarn G. Spectroelectrochemical studies of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in aqueous medium // *Synth. Met.* — 2001. — V. 125. — № 3. — P. 325–329.
201. De Vries K.J., Gellings P.J. The thermal decomposition of potassium and sodium-pyrosulfate // *J. Inorg. Nucl. Chem.* — 1969. — V. 31. — № 5. — P. 1307–1313.
202. Jiang D.D., Yao Q., McKinney M.A., Wilkie C.A. TGA/FTIR studies on the thermal degradation of some polymeric sulfonic and phosphonic acids and their sodium salts // *Polym. Degrad. Stab.* — 1999. — V. 3. — № 63. — P. 423–434.
203. Kubarkov A.V., Pyshkina O.A., Sergeyev V.G. Synthesis and physicochemical properties of copolymers of aniline and 3,4-ethylenedioxythiophene // *Polym. Sci. Ser. B.* — 2014. — V. 56. — № 3. — P. 360–368.
204. Kubarkov A.V., Turkina P.I., Shepeleva A.S., Pyshkina O.A., Zakharova Yu.A., Sergeyev V.G. Interpolyelectrolyte Complexes of Polyaniline and Sulfonated Poly(phenylene oxide) // *Polym. Sci. Ser. B.* — 2019. — V. 61. — № 6. — P. 691–697.
205. Kubarkov A.V., Drozhzhin O.A., Karpushkin E.A., Stevenson K.J., Antipov E.V., Sergeyev V.G. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonic acid)–polymer composites as functional cathode binders for high power LiFePO₄ batteries // *Colloid Polym. Sci.* — 2019. — V. 297. — № 3. — P. 475–484.
206. Zundel G. Hydration and intermolecular interaction: infrared investigations with polyelectrolyte membranes / Hydration and intermolecular interaction: infrared investigations with polyelectrolyte membranes // New York, “Academic Press.” — 1969. P. 7–14.
207. Lattach Y., Deniset-Besseau A., Guigner J.-M., Remita S. Radiation chemistry as an alternative way for the synthesis of PEDOT conducting Polymers under “soft” Conditions // *Radiat. Phys. Chem.* — 2013. — V. 82. — P. 44–53.
208. Popov A., Zakharova J., Wasserman A., Motyakin M., Kasaikin V. Macromolecular and Morphological Evolution of Poly(styrene sulfonate) Complexes with Tetradecyltrimethylammonium Bromide // *J. Phys. Chem. B.* — 2012. — V. 116. — № 40. — P. 12332–12340.

209. Guan R., Gong C., Lu D., Zou H., Lu W. Development and characterization of homogeneous membranes prepared from sulfonated poly(phenylene oxide) // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2005. — V. 98. — № 3. — P. 1244–1250.
210. Hamad F., Khulbe K.C., Matsuura T. Characterization of gas separation membranes prepared from brominated poly (phenylene oxide) by infrared spectroscopy // *Desalination.* — 2002. — V. 148. — № 1-3. — P. 369–375.
211. Wu D., Wu L., Woo J.-J., Yun S.-H., Seo S.-J., Xu T., Moon S.-H. A simple heat treatment to prepare covalently crosslinked membranes from sulfonated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) for application in fuel cells // *J. Membr. Sci.* — 2010. — V. 348. — № 1-2. — P. 167–173.
212. Ingratta M., Jutemar E.P., Jannasch P. Synthesis, Nanostructures and Properties of Sulfonated Poly(phenylene oxide) Bearing Polyfluorostyrene Side Chains as Proton Conducting Membranes // *Macromolecules.* — 2011. — V. 44. — № 7. — P. 2074–2083.
213. Mistri E.A., Mohanty A.K., Banerjee S. Synthesis and characterization of new fluorinated poly(ether imide) copolymers with controlled degree of sulfonation for proton exchange membranes // *J. Membr. Sci.* — 2012. — V. 411–412. — P. 117–129.
214. Tan N.C.B., Liu X., Briber R.M., Peiffer D.G. Immiscibility in polystyrene/sulfonated polystyrene blends // *Polymer.* — 1995. — V. 36. — № 10. — P. 1969–1973.
215. Yuan Z., Li X., Hu J., Xu W., Cao J., Zhang H. Degradation mechanism of sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) ion exchange membranes under vanadium flow battery medium // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2014. — V. 16. — № 37. — P. 19841–19847.
216. Fongy C., Gaillot A.-C., Jouanneau S., Guyomard D., Lestriez B. Ionic vs Electronic Power Limitations and Analysis of the Fraction of Wired Grains in LiFePO_4 Composite Electrodes // *J. Electrochem. Soc.* — 2010. — V. 157. — № 7. — P. A885–A891.
217. Lee S.-Y., Ueno K., Angell C.A. Lithium Salt Solutions in Mixed Sulfone and Sulfone-Carbonate Solvents: A Walden Plot Analysis of the Maximally Conductive Compositions // *J. Phys. Chem. C.* — 2012. — V. 116. — № 45. — P. 23915–23920.