

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*

**Фролов Дмитрий Григорьевич**

**Влияние структуры сомомера на электрохромные свойства  
электрохимически активного фрагмента поли (пиридиний)  
трифлатов и полиаминоамидов**

Специальность 02.00.06 –«высокомолекулярные соединения»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2021 г.

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов  
физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

- Научный руководитель** – **Махаева Елена Евгеньевна** – доктор физико-математических наук, доцент
- Официальные оппоненты** – **Годовский Дмитрий Юльевич** – доктор физико-математических наук, ФБГОУ «Институт Элементоорганических Соединений РАН», старший научный сотрудник лаборатории физической химии полимеров
- Некрасов Александр Александрович** – доктор химических наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, заведующий лабораторией
- Карпушкин Евгений Александрович** – кандидат физико-математических наук, химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, доцент

Защита диссертации состоится «09» сентября 2021 г. в 15 ч. 30 мин. на заседании диссертационного совета МГУ.01.01 Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ, Физический факультет.

E-mail: laptin@polly.phys.msu.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/376481693/>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат физ.-мат. наук

Т.В. Лаптинская

## **Общая характеристика работы**

### **Актуальность работы**

На основе электрохромных веществ возможно создание информационных дисплеев и так называемых «умных» окон. Это устройства с управляемой оптической проницаемостью, позволяющие уменьшить потери тепла, сократить расходы на кондиционирование и освещение. Несмотря на большие успехи в развитии технологий «умных» окон, большая часть коммерческих прототипов разрабатывается на основе неорганических веществ. Основной причиной этого является плохая стабильность, обусловленная медленным транспортом носителей заряда, характерным для органических соединений. При этом одной из сильных сторон органических электрохромных материалов является возможность изменять свойства посредством модификации структуры. Регулируя ширину запрещенной зоны, можно изменять окрашенные состояния как в легированной, так и в нейтральной форме. Существует множество стратегий синтеза для настройки ширины запрещенной зоны органических электрохромных соединений. Наиболее перспективным и действенным подходом к улучшению характеристик электрохромных полимеров является модификация структуры полимерного звена, что может привести не только к улучшению электрохимических и электрохромных свойств, но и увеличить число окрашенных состояний. Таким образом, исследование влияния структуры сомономеров полимера на электрохромные свойства, несомненно, является актуальной задачей.

### **Цель работы**

Изучение влияния структуры сомомера на электрохромные свойства электрохимически активного мономерного звена поли(пиридиний) трифлатов и полиаминоамидов.

**Постановка задач.** Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Исследовать влияние боковых метильных заместителей на электрохромные и электрохимические характеристики поли(пиридиний) трифлатов (ПВ);
- Исследовать влияние сомономеров с сопряженными системами  $\pi$ -электронов на электрохромные и электрохимические характеристики поли(пиридиний) трифлатов;
- Исследовать электрохромные свойства поли(пиридиний) трифлатов (ПВ) (ПВ1, ПВ2, ПВ12) в разных фоновых электролитах;
- Исследовать влияние последовательно протекающих окислительно-восстановительных реакций и электрохромные свойства пленок полиаминоамидов (ПАА1 и ПАА2), содержащих три (ПАА1) и четыре (ПАА2) электроактивных центра;
- Исследовать влияние многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) на электрохромные и электрохимические свойства ПАА2.

### **Объект и предмет исследования**

Объектом исследования были электрохромные трифлаты поли(пиридиния) (ПВ1, ПВ2, ПВ12), содержащие одинаковые электроактивные звенья [4,4'-(*p*-фенилен)бис(2,6-дифенилпиридиний)] и разные сомомеры, а также ароматические поли(аминоамиды), мономерные звенья которых содержат 3 (ПАА1) и 4 (ПАА2) электроактивные группы. Предметом исследования являлось изучение электрохромного поведения пленок, приготовленных из растворов ПВ1, ПВ2, ПВ12 и ПАА1, ПАА2.

### **Научная новизна**

- Впервые систематически исследовано влияние структуры мономерных звеньев поли(пиридиний) трифлатов на электрохромные и электрохимические свойства в разных фоновых электролитах. Показано сохранение трендов характеристик полимеров при изменении фонового

электролита и лимитирующая роль транспорта катионов для всех производных ПВ.

- Впервые систематически исследованы электрохимические и электрохромные характеристики сопряженных и несопряженных ПВ в виде пленок и в качестве катодного компонента в «умных» устройствах. Установлена роль сопряженной структуры и сохранение зависимостей в обеих системах.
- Впервые установлены пределы и последовательность протекания обратимых и необратимых редокс-реакций полиаминоамидов (ПАА1 и ПАА2) с N-фенилкарбазолом и/или трифениламино в качестве боковых звеньев. Определены причины необратимости редокс-реакций.
- Впервые получены и систематически исследованы в контексте электрохимических и электрохромных характеристик пленки полимерного композита ПАА2/МУНТ.

### **Практическая значимость**

Сравнительный анализ основных характеристик электрохромных свойств ряда полимеров одного класса позволяет определить методы регулирования электрохромных соединений для достижения или улучшения электрохромных характеристик: высокого оптического контраста, многоцветности, малых времен окрашивания и обесцвечивания.

### **Методология работы**

Данная работа представляет собой экспериментальное исследование электрохимических и электрохромных свойств ПВ и ПАА методом циклической вольтамперометрии, спектроэлектрохимии и хронамперометрии. Пленки ПВ изготавливались методом спинкоутинга, а ПАА методом полива. Прототипы «умных» окон на основе ПВ1 и ПВ12 были изготовлены с использованием однослойной модели сборки устройства. Анализ составов был произведен методами оптической и ближней-УФ спектроскопии, гравиметрии, сканирующей электронной микроскопии, а также Фурье-спектроскопии в

инфракрасной области. Для получения изображений пленок и дополнительного описания использовали метод сканирующей электронной спектроскопии. Полученные результаты систематически проанализированы и сопоставлены с ведущими мировыми исследованиями данной тематики.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

- Все исследованные производные поли(пиридиный) трифлатов демонстрируют обратимое переключение между слабо-желтым и синим цветом. Значения основных параметров электрохимических реакций зависят от структуры полимерной цепи.
- Электрохимические и электрохромные характеристики всех исследованных пленок ПВ в трехэлектродной ячейке лимитируются транспортом катионов; балансирующими противоионами являются катионы фонового электролита.
- ПВ с сопряженными системами  $\pi$ -электронов демонстрируют лучший электрохимический и электрохромный отклик по сравнению с ПВ, содержащим несопряженный сомономер как в качестве рабочего электрода в трехэлектродной ячейке, так и в системе прототипа «умного» устройства в качестве катодного компонента.
- Обратимость, последовательность, диапазоны протекания и окислительно-восстановительных реакций и многоцветность полиаминоамидов определяются структурой сомономеров.
- Введение бокового заместителя N-дифениламина (ПАА2) приводит к дополнительной стабильной редокс-реакции и изменению спектроэлектрохимических свойств. Пленки ПАА2 демонстрируют многоцветный электрохромизм с ярко выраженным обратимым переключением между слабо-желтым, зеленым и синим цветом и необратимым переключением на темно-синий цвет.
- Пленки ПАА2/МУНТ демонстрируют электрохромное поведение аналогичное пленкам ПАА2 с разницей в уменьшении времени окрашивания и обесцвечивания пленок, содержащих МУНТ.

## **Достоверность и обоснованность результатов**

Достоверность и обоснованность представленных в работе результатов обусловлена хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных и согласованностью результатов, полученных различными экспериментальными методами. Результаты диссертационной работы опубликованы в высокорейтинговых научных журналах и многократно докладывались на российских и международных конференциях.

## **Апробация работы**

По теме диссертационной работы опубликованы 3 статьи в рецензируемых журналах: *Synthetic Metals* [1, 2], *Materials Today Communications* [3]. Основные результаты работы были представлены автором на следующих конференциях: XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019» (Москва, 8 – 12 апреля 2019 года), XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018» (Москва, 9 – 13 апреля 2018 года), Седьмая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры — 2017» (Москва, 13 – 17 июня 2017), Конференция-конкурс научных работ молодых ученых и специалистов по химии элементоорганических соединений и полимеров, ИНЭОС (Москва, 21 ноября 2016 года), XXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2014» (Москва, 7 – 11 апреля 2014 года).

## **Личный вклад автора**

Электрохромные полимеры ПВ и ПАА были синтезированы ведущим научным сотрудником ИНЭОС РАН, д.х.н. Кештовым Мухамедом Лостанбиевичем. Все экспериментальные результаты, представленные в диссертации, получены лично автором или при его непосредственном участии. Измерения СЭМ и ИК-спектров проведены при непосредственном участии автора. Исследования влияния фонового электролита были проведены совместно с аспирантом

кафедры физики полимеров и кристаллов Петровым Михаилом Михайловичем. Постановка задач исследований, определение методов их решения и интерпретация результатов выполнены совместно с научным руководителем, доктором физико-математических наук, профессором кафедры физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова Махаевой Еленой Евгеньевной.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 118 страниц текста, 53 рисунка, схемы и изображения, 16 таблиц, 112 библиографических наименований.

### **Содержание работы**

**Во введении** кратко изложено описание темы исследований и ее актуальности, а также обоснование актуальности, формулировка цели исследований, основные задачи, защищаемые положения, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

**В первой главе** дан литературный обзор основных терминов, необходимых для описания электрохромного поведения различных электроактивных полимеров. Показаны основные методики улучшения эффективности работы электрохромных полимеров, такие как модификации мономерного звена, влияние ионного состава системы, а также метод создания композитных материалов на основе многостенных углеродных нанотрубок.

**Во второй главе** представлено описание методик проведения эксперимента. Описана методика получения исследуемых образцов: прототипов электрохромных «умных» окон, а также плёнок исследуемых электрохромных полимеров методом полива и спинкоутинга. Изложены методы экспериментального исследования: циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии, спектроскопии электрохимии, сканирующей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии. Представлены методы расчета основных

электрохромных параметров, характеризующих электрооптическое поведение системы: электрохромного (оптического) контраста, времени переключения, эффективности окрашивания, стабильности и анализа цветов, основанном на цветовых пространствах CIE.

**В третьей главе** представлены полученные экспериментальные результаты и их обсуждение. Глава состоит из четырех разделов. **Первый раздел третьей главы** посвящен систематическому изучению свойств солей поли(пиридиния) с точки зрения влияния структуры сомономеров на электрохромные и электрохимические характеристики электроактивного фрагмента макромолекулы в разных фоновых электролитах. Исследуемые соли поли(пиридиния) (ПВ) содержат одинаковые электроактивные звенья [4,4'-(p-фенилен)бис(2,6-дифенилпиридиний)] и разные сомомеры. Химическая структура исследуемых полимеров показана на схеме 1.

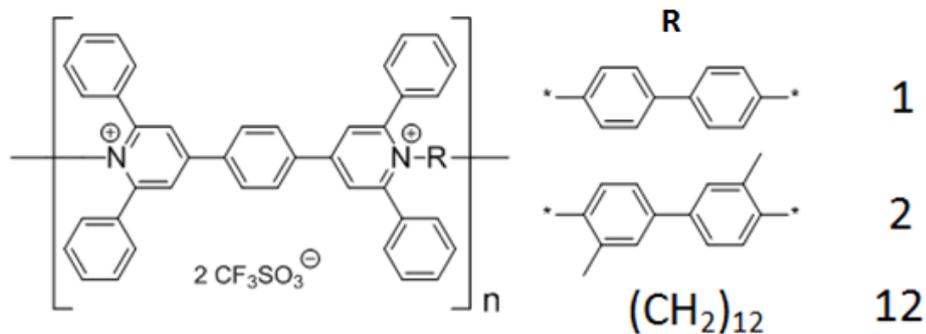


Схема 1. Химическая структура ПВ1, ПВ2 и ПВ12.

Для определения особенностей окислительно-восстановительных реакций ПВ в зависимости от структуры мономерного звена использовали метод циклической вольтамперометрии. Рисунок 1 демонстрирует типичные циклические вольтамперограммы пленок ПВ1 в сравнении с пленками ПВ2 и ПВ12 в 0.1 М КСl в воде при скорости развертки 100 мВс<sup>-1</sup>. Схема окислительно-восстановительной реакции для всех производных ПВ соответствует типичному поведению поливиологенов (схема 2). Окрашивание соответствует восстановлению дикатиона ПВ<sup>2+</sup> до катион-радикала ПВ<sup>+</sup>, а обесцвечивание – обратному окислению ПВ<sup>+</sup> до ПВ<sup>2+</sup>.

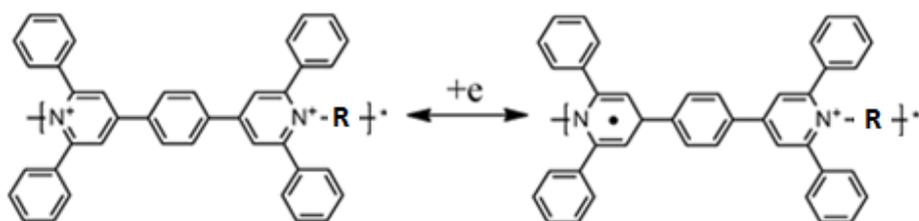


Схема 2. Схема редокс-реакций ПВ.

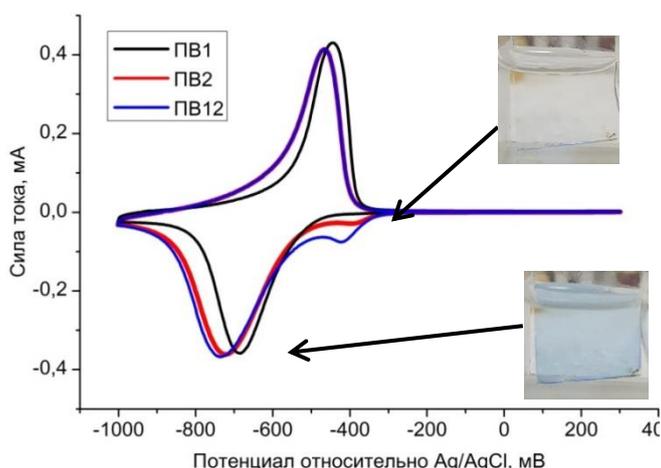


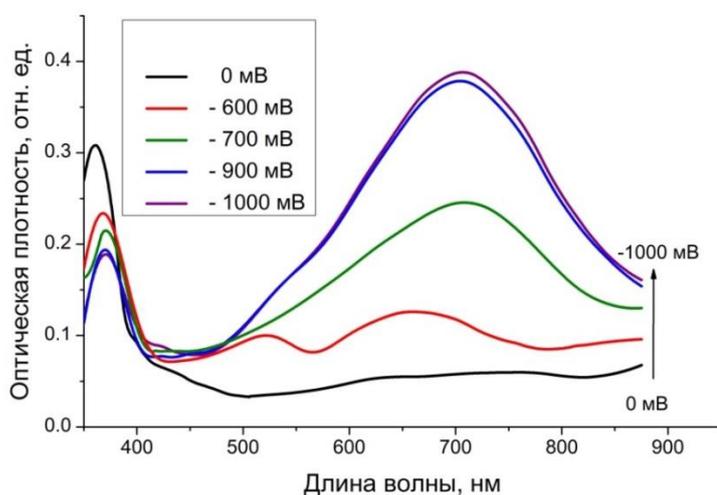
Рисунок 1. Циклические вольтамперограммы пленок ПВ1, ПВ2 и ПВ12 в 0.1 М водном растворе KCl (vs Ag/AgCl). Скорость развертки 100 мВс<sup>-1</sup>.

Параметр ширины пика на полувысоте как для реакции окисления, так и для реакции восстановления ПВ2 и ПВ12 превосходят аналогичные значения для ПВ1. Увеличение ширины пиков на полувысоте для ПВ2 и ПВ12 может объясняться затруднением транспорта носителей зарядов: электронов и балансирующих ионов<sup>1</sup>. Стоит отметить, что ширина пика окисления на полувысоте (110 мВ для ПВ1, 120 мВ для ПВ2 и 125 мВ для ПВ12) намного меньше, чем ширина пика восстановления (145 мВ для ПВ1, 175 мВ для ПВ2 и 200 мВ для ПВ12), указывая на то, что реакция восстановления протекает медленнее по сравнению с окислением катион-радикала.

Методом спектроскопии электрохимии было изучено изменение в спектрах поглощения, вызванное протеканием окислительно-восстановительной реакции. С некоторыми различиями восстановление и окисление

<sup>1</sup> Mortimer, R. J. (2011). Electrochromic Materials. *Annual Review of Materials Research*, 41(1), 241 – 268.

сопровождалось характерным для поливиологенов обратимым изменением цвета со слабо-желтого на синий. На рисунке 2 показаны спектры поглощения пленки ПВ1 в зависимости от приложенного потенциала. Пленки ПВ1 прозрачны в диапазоне потенциалов от 0 до -500 мВ, где преобладает бесцветное состояние дикатиона  $PV^{2+}$ . Увеличение приложенного потенциала от -500 до -900 мВ сопровождалось одновременным появлением двух широких пиков в области 525 нм и 700 нм. Такое оптическое поведение характерно для сосуществования восстановленных отдельных катионов радикалов  $PV^+$  и дикатиона  $PV^{2+}$ <sup>2</sup>. В диапазоне приложения напряжения от -900 мВ до -1000 мВ спектр остается практически неизменным, т.е. при -900 мВ степень окраски пленки полимера достигает максимума. Спектроэлектрохимическое поведение ПВ2 и ПВ12 демонстрирует незначительные отличия от ПВ1. При отрицательных потенциалах пики поглощения ПВ2 и ПВ12 смещаются в коротковолновую область. В полностью окрашенных состояниях пик максимального поглощения ( $\lambda_{max}$ ) находится на длине волны 700 нм для ПВ1, 675 нм для ПВ2 и 650 нм для ПВ12.



*Рисунок 2. Спектр поглощения пленки ПВ1 (толщина  $20 \pm 5$  нм) на стеклянном электроде ИТО в 0.1 М водном растворе KCl при различных приложенных потенциалах.*

<sup>2</sup> Kosower, E. M., Cotter, J. L. (1964). Stable Free Radicals. II. The Reduction of 1-Methyl-4-сyanopyridinium Ion to Methylviologen Cation Radical, *Journal of the American Chemical Society*, 86(24), 5524 – 5527.

Данные потенциала начала восстановления ( $E_{\text{нач. восст}}$ ), положения начала пика поглощения ( $\lambda_{\text{нач}}$ ), уровней энергии ВЗМО ( $E_{\text{ВЗМО}}$ ) и НСМО ( $E_{\text{НСМО}}$ ) и значения оптической ширины запрещенной зоны ( $E_{\text{опт}}$ ) для ПВ1, ПВ12 и ПВ2 приведены в Таблице 1. Для расчета оптической ширины запрещенной зоны полимеров была использована УФ-видимая спектроскопия. Введение дополнительного бокового метильного заместителя в сомономер (ПВ2) вызвало незначительное увеличение ширины запрещенной зоны. Эти результаты хорошо согласуются с вышеупомянутым сдвигом потенциала пика восстановления ПВ2 в сторону более высоких потенциалов. Аналогично для пленок ПВ12 ширина оптической запрещенной зоны превысила значения ПВ1 и ПВ2, подтверждая влияние сопряжения полимера на данный параметр.

*Таблица 1. Потенциал начала восстановления ( $E_{\text{нач. восст}}$ ), уровни энергии ВЗМО и НСМО и значения оптической ширины запрещенной зоны ( $E_{\text{опт}}$ ) ПВ1, ПВ2, ПВ12.*

<i>Полимер</i>	$\lambda_{\text{нач}}$ , нм	$E_{\text{нач.восст}}$ , эВ	$E_{\text{ВЗМО}}$ , эВ	$E_{\text{НСМО}}$ , эВ	$E_{\text{опт}}$ , эВ
<i>ПВ1</i>	409	-0.605	-7.04	-4.02	3.02
<i>ПВ2</i>	399	-0.617	-7.12	-4.01	3.11
<i>ПВ12</i>	391	-0.620	-7.17	-4.00	3.17

Таблица 2 содержит основные электрохромные характеристики поливиологенов: электрохромный контраст, времена переключения, величину прошедшего заряда и эффективность окрашивания. Для пленок ПВ2 уменьшение оптического контраста может быть объяснено изменением морфологии пленки из-за введения боковых метильных заместителей в полимерную цепь. Боковые заместители способствуют образованию пористой структуры пленки, уменьшая количество потенциальных электроактивных групп в пленке ПВ2 по сравнению с пленкой ПВ1 такой же толщины. Уменьшение числа электроактивных групп повлияло не только на оптический контраст, но и на уменьшение времени окрашивания и обесцвечивания.

Уменьшение оптического контраста и увеличение времени переключения в пленках ПВ12 можно связать с нарушением сопряжения полимерной цепи алкильным мостиком ПВ12, что приводит к ухудшению переноса заряда. Доказательством уменьшенного количества электроактивных групп, вступивших в реакцию, может являться измерение заряда, прошедшего через пленку во время окислительно-восстановительной реакции. Наибольшая величина прошедшего заряда зафиксирована для ПВ1 и составляет  $1.01 \times 10^{-3}$  Кл, при этом для ПВ2 и ПВ12 отмечено существенное снижение прошедшего заряда –  $0.81 \times 10^{-3}$  Кл и  $0.76 \times 10^{-3}$  Кл соответственно. Наибольшие значения эффективности окрашивания были зафиксированы для пленок ПВ2 (204 см<sup>2</sup>/Кл для ПВ1, 225 см<sup>2</sup>/Кл для ПВ2, 117 см<sup>2</sup>/Кл для ПВ12). Если в случае с ПВ12 наличие алкильного спейсера между электроактивными центрами ухудшает интенсивность окрашивания, то для ПВ2 мезомерный и стерический эффекты метильных заместителей дают положительный прирост эффективности окрашивания.

*Таблица 2. Электрохромные характеристики пленок ПВ1, ПВ2 и ПВ12 в 0.1 М КСl (средние значения для 20 образцов). Оптический контраст измерен на длине волны 700 нм (ПВ1), 675 нм (ПВ2) и 650 нм (ПВ12).*

<i>Полимер</i>	<i>ПВ1</i>	<i>ПВ2</i>	<i>ПВ12</i>
<i>Оптический контраст, %</i>	$34 \pm 1$	$30 \pm 1$	$28 \pm 1$
<i>Время окрашивания, сек</i>	$0.39 \pm 0.08$	$0.34 \pm 0.05$	$2.18 \pm 0.42$
<i>Время обесцвечивания, сек</i>	$0.26 \pm 0.05$	$0.22 \pm 0.05$	$0.54 \pm 0.10$
<i>Прошедший заряд, <math>10^{-3}</math> Кл</i>	$1.01 \pm 0.05$	$0.81 \pm 0.05$	$0.76 \pm 0.10$
<i>Эффективность окрашивания, см<sup>2</sup>/Кл</i>	$204 \pm 18$	$225 \pm 18$	$117 \pm 25$

С целью изучения механизма ионного обмена в процессе окислительно-восстановительной реакции и его влияния на электрохромные характеристики пленок ПВ, полимеры были исследованы в фоновых электролитах с различными размерами катионов и анионов (в водных растворах LiCl, NaCl,

KCl и KBr). Размер гидратированных катионов увеличивается в ряду  $K^+$ ,  $Na^+$  и  $Li^+$ , гидратированные ионы лития характеризуются меньшей ионной подвижностью и более высоким обобщенным потенциалом. Пики окисления в NaCl смещены в сторону отрицательных потенциалов (на 15 мВ для ПВ1, 20 мВ для ПВ12 и 10 мВ для ПВ2) по сравнению с KCl, в то время как пики восстановления сохраняют свои положения. В свою очередь, замена электролита KCl на LiCl приводит к такому же, но более выраженному эффекту (смещение на 30 мВ для ПВ1, 25 мВ для ПВ12 и 10 мВ для ПВ2). Таким образом, гистерезис пиков расширяется для всех полимеров с увеличением размера катиона. Такой результат показывает, что перенос заряда затруднен, если ионы  $K^+$  заменены катионами больших размеров.

Общие электрохромные характеристики полимерных пленок в электролитах представлены в таблице 3. Замена катиона фонового электролита  $K^+$  на  $Li^+$  привела к уменьшению оптического контраста для всех полимеров. Времена окрашивания образцов в растворе LiCl увеличиваются, а времена обесцвечивания, напротив, уменьшаются. Принимая во внимание потерю положительного заряда внутри пленки при восстановлении пиридиниевых групп, баланс заряда может быть достигнут либо путем проникновения катионов в полимерную пленку, либо путем переноса анионов (противоионов трифлатов) в раствор электролита, либо сочетанием обоих факторов. Когда фоновый электролит KCl был заменен на LiCl, изменился только размер катиона. Поскольку размер гидратированных ионов  $Li^+$  больше, чем у  $K^+$ , а подвижность  $Li^+$  меньше, чем у  $K^+$ , все электрохромные изменения, вызванные заменой электролита (KCl на LiCl), можно связать с увеличением размера катиона. Соответственно, наблюдаемые электрохромные изменения демонстрируют роль катионов в окислительно-восстановительном процессе поливиологенов. В случае растворов NaCl оптический контраст уменьшается по сравнению с KCl и остается аналогичным LiCl. Для всех полимеров ПВ в растворе NaCl по сравнению с KCl времена окрашивания увеличиваются, а времена обесцвечивания уменьшаются. Однако время окрашивания и

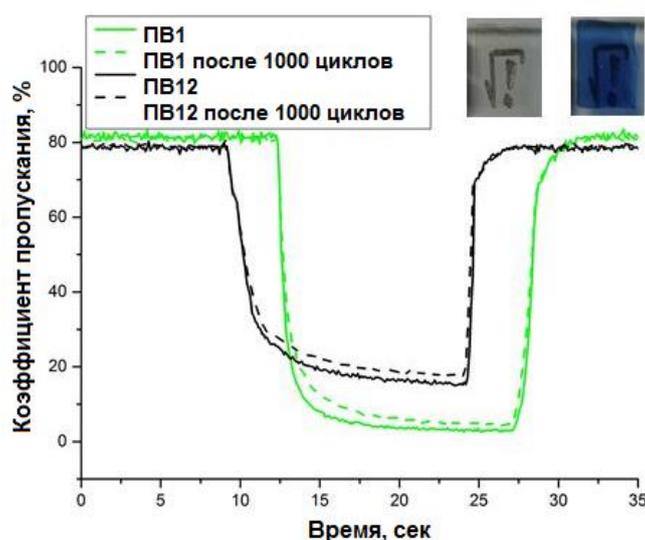
обесцвечивания при использовании  $\text{Na}^+$  меньше изменяется по сравнению с  $\text{Li}^+$ . Таким образом, показано, что редокс-процессы связаны с диффузией катионов фонового электролита; увеличение размера катиона приводит к увеличению времени окрашивания, уменьшению значения оптического контраста и времени обесцвечивания. Следует отметить, что относительное изменение электрохромных характеристик при замене электролита для ПВ2 менее значимо, чем для пленок ПВ1 и ПВ12. Данная зависимость объясняется более пористой структурой пленки ПВ2, обусловленной наличием метильных групп, способствующей лучшему переносу ионов  $\text{Li}$ .

Таблица 3. Электрохромные характеристики пленок ПВ в 0.1 М KCl, 0.1 М NaCl и 0.1 М LiCl в воде.

Полимер	Электролит	Оптический контраст	Время окрашивания	Время обесцвечивания
ПВ1	KCl	$34 \pm 1$	$0.42 \pm 0.07$	$0.25 \pm 0.05$
	NaCl	$30 \pm 1$	$0.48 \pm 0.08$	$0.20 \pm 0.04$
	LiCl	$30 \pm 1$	$0.65 \pm 0.09$	$0.17 \pm 0.03$
	KBr	$34 \pm 1$	$0.41 \pm 0.07$	$0.25 \pm 0.05$
ПВ2	KCl	$30 \pm 1$	$0.34 \pm 0.04$	$0.22 \pm 0.03$
	NaCl	$28 \pm 1$	$0.49 \pm 0.07$	$0.19 \pm 0.02$
	LiCl	$28 \pm 1$	$0.51 \pm 0.07$	$0.19 \pm 0.02$
	KBr	$30 \pm 1$	$0.36 \pm 0.04$	$0.19 \pm 0.03$
ПВ12	KCl	$28 \pm 1$	$2.18 \pm 0.42$	$0.54 \pm 0.10$
	NaCl	$26 \pm 1$	$2.78 \pm 0.52$	$0.42 \pm 0.04$
	LiCl	$26 \pm 1$	$2.95 \pm 0.48$	$0.32 \pm 0.02$
	KBr	$28 \pm 1$	$2.08 \pm 0.40$	$0.50 \pm 0.10$

Сравнительный анализ общих электрохромных и электрохимических характеристик ПВ в водных растворах 0.1 М KBr и 0.1 М KCl не выявил заметных различий. Таким образом, редокс-процессы пленок ПВ в водном растворе электролита не чувствительны к изменению аниона электролита или, по меньшей мере, к изменению размера и подвижности в пределах одного и того же порядка. Причина заключается в том, что во всех исследуемых ПВ-поликатионах противоионами служат объемные анионы – трифлаты ( $\text{CF}_3\text{SO}^-$ ). Их небольшая подвижность ограничивает диффузию анионов независимо от структуры поливиологена, что индуцирует транспорт катионов. Полученные результаты показывают преобладание в окислительно-восстановительном процессе диффузии катионов фонового электролита для всех исследованных поливиологенов.

**Второй раздел третьей главы** посвящен исследованию влияния сопряжения полимерной цепи на электрохимические и электрохромные характеристики. Были изучены полимеры ПВ1 и ПВ12 в системе прототипа «умного» однослойного устройства, что позволило изучить поведение полимеров в растворе, исключая влияние морфологии пленки и диффузии ионов в/из пленки.



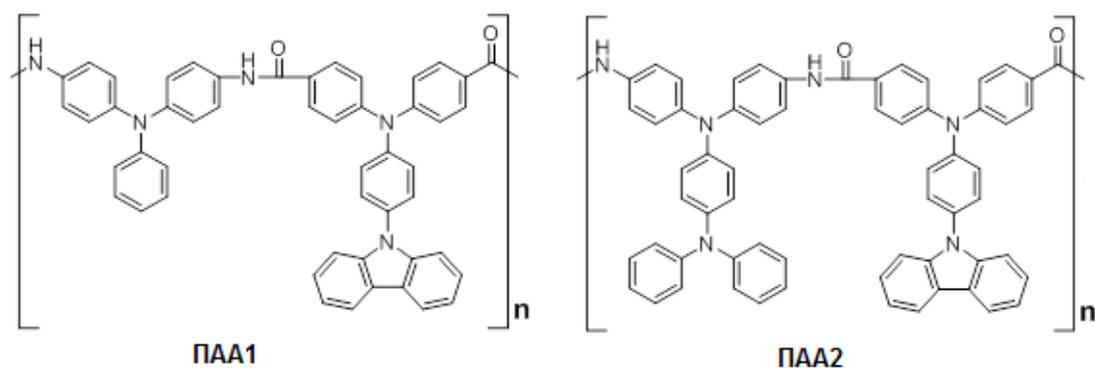
*Рисунок 3. Спектры пропускания устройств на базе ПВ1 и ПВ12 до и после 1000 циклов на длинах волн 650 нм для ПВ12 и 700 нм для ПВ1.*

Прототипы устройства на основе ПВ1 показали увеличение оптического контраста по сравнению с ПВ12 (рисунок 3) при равных концентрациях полимера аналогично изменениям, зафиксированным при измерении полимерных пленок (78% для ПВ1 и 63% для ПВ12). Как и для полимерных пленок, время окраски устройства ПВ12 значительно превышает аналогичное значение для ПВ1 (2.1 с для ПВ1, 4.5 с для ПВ12). Менее заметная разница была обнаружена для времени обесцвечивания (2.0 с для ПВ1, 2.4 с для ПВ12).

Другой важной характеристикой электрохромных прототипов «умных» окон, которая напрямую связана с их использованием и энергопотреблением, является электрохромная (оптическая) стабильность. Как показано на рисунке 3, оптическая стабильность этих полимеров после 1000 циклов сохранялась до 94% для ПВ1 и до 88% для ПВ12. Прототипы «умных» устройств на основе ПВ1 теряют только 6% контраста после 1000 переключений, демонстрируя потенциал для высокой стабильности электрохромных устройств на базе сопряженных полимеров.

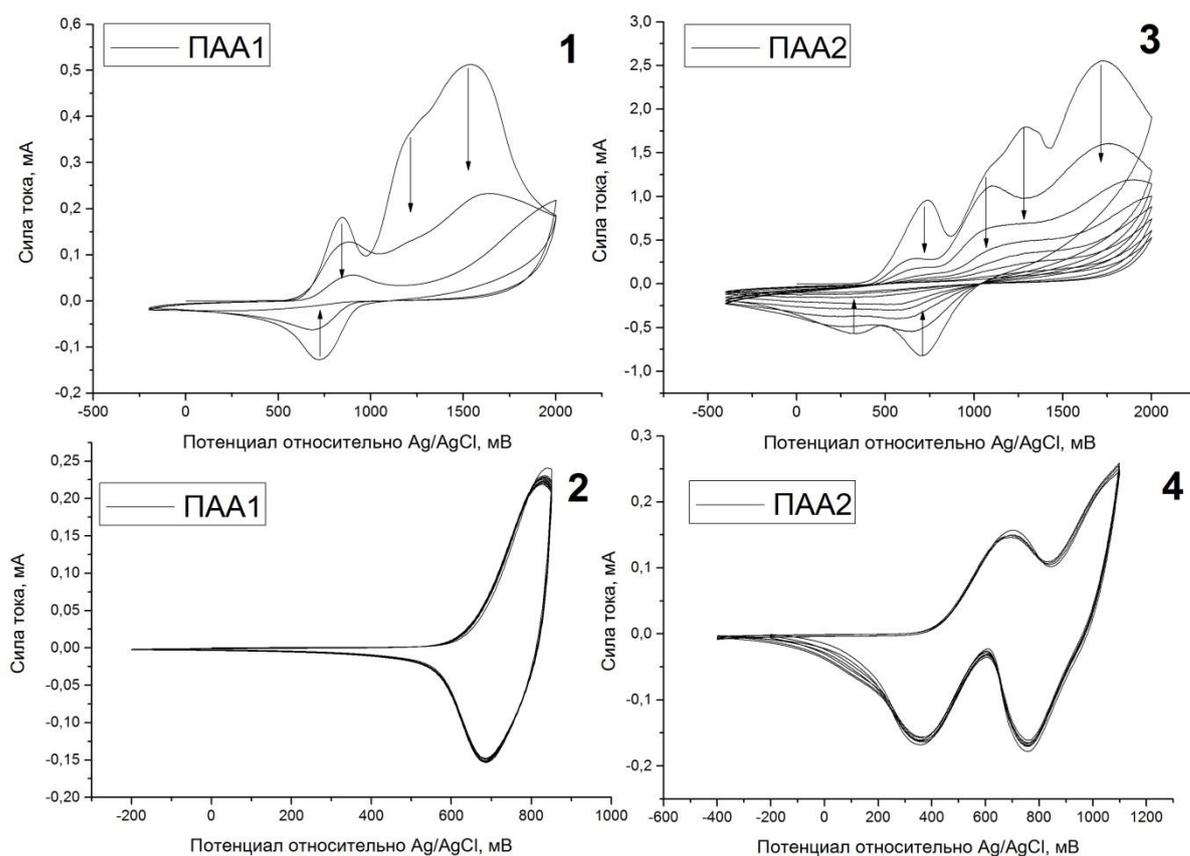
«Умные» устройства на основе сопряженного ПВ1 демонстрируют лучшие электрохромные характеристики: большой оптический контраст, меньшие времена переключения и более длительную электрохромную стабильность, сохраняя тренды электрохромного поведения полимерных пленок. Таким образом, изменения в электрохромных характеристиках ПВ1 и ПВ12 вызваны эффектом сопряжения полимера и не связаны с морфологическими особенностями пленок полимера.

**Третий раздел третьей главы** посвящен изучению еще одного семейства электрохромных полимеров – полиаминоамидов, мономерные звенья которых содержат несколько электроактивных групп и, соответственно, могут проявлять многоцветное электрохромное поведение. Химическая структура исследуемых полимеров показана на схеме 3.



*Схема 3. Химическая структура ПАА1 и ПАА2.*

Для исследования электрохромных свойств использовали пленки, полученные методом полива. Толщина пленок ПАА1 и ПАА2 в случае использования растворов одинаковых концентраций 1.5 мг/мл составляла  $120 \pm 10$  нм.



*Рисунок 4. Циклические вольтамперограммы пленок ПАА1 (1 и 2) и ПАА2 (3 и 4) в 0.1 M LiClO<sub>4</sub> в AcN (vs Ag/AgCl). Скорость развертки 50 мВс<sup>-1</sup>.*

Методом циклической вольтамперометрии было установлено, что пленки ПАА1 при циклировании в диапазоне до 2000 мВ демонстрируют три

выраженных пика окисления на 850 мВ, 1190 мВ и 1530 мВ и один пик восстановления на 730 мВ только на первом цикле вольтамперограммы, последующее циклирование приводит к вырождению редокс-пиков, что указывает на необратимость некоторых реакций окисления (рисунок 4.1). При уменьшении диапазона циклирования до потенциалов, соответствующих протеканию только лишь первой реакции окисления (от -400 до 900 мВ), наблюдали сохранение положения и формы пиков и окисления, и восстановления при проведении 20 циклов (рисунок 4.2). Для пленок ПАА2 на первом цикле вольтамперограммы выделены четыре пика (720, 1070, 1295 и 1730 мВ) и всего два пика восстановления (330 и 720 мВ) (рисунок 4.3), последующее циклирование так же как и для ПАА1 приводит к вырождению вольтамперограммы, что указывает на необратимость некоторых из реакций окисления. При уменьшении диапазона циклирования до 1100 мВ (проходят первые две реакции окисления) даже после 30 циклов положение и высота редокс-пиков практически не изменяется, указывая на обратимость двух редокс-реакций (рисунок 4.4). Электрохимическая реакция ПАА2 с пиками окисления/восстановления 1070/720 мВ связана с дополнительной боковой электроактивной группой – дифениламино.

В отличие от полимера ПАА1, содержащего три электроактивных центра, ПАА2 демонстрировал многоцветный электрохромизм: электрохимические реакции сопровождались изменением цвета полимера со слабо-желтого на зеленый, затем – на синий (рисунок 5.1). Изменение цвета было зафиксировано при приложении 500 мВ и продолжалось по мере увеличения приложенного потенциала. Первой реакции окисления соответствовало изменение поглощения в области 425 нм и широкое поглощение в ближней инфракрасной области 900 нм. Цвет пленки в этом случае менялся со слабо-желтого на зеленый. Соответствующая реакция восстановления с пиком в 330 мВ приводит к полному обесцвечиванию полимерной пленки при ~ 250 мВ (рисунок 5.2). Вторая реакции окисления сопровождается изменением цвета полимера с зеленого на синий. Возникает и с увеличением потенциала растет пик

поглощения на 735 нм, а пик в области 400 нм уменьшается (Рисунок 5.1). Процесс восстановления второй редокс-реакции, сопровождающийся возвратом к зеленому цвету, происходит около 720 мВ (Рисунок 5.2). При циклировании в диапазонах напряжений, превышающих 1100 мВ, происходят необратимые изменения в спектре поглощения пленки: при восстановлении спектр поглощения (цвет пленки) не возвращается в исходное состояние.

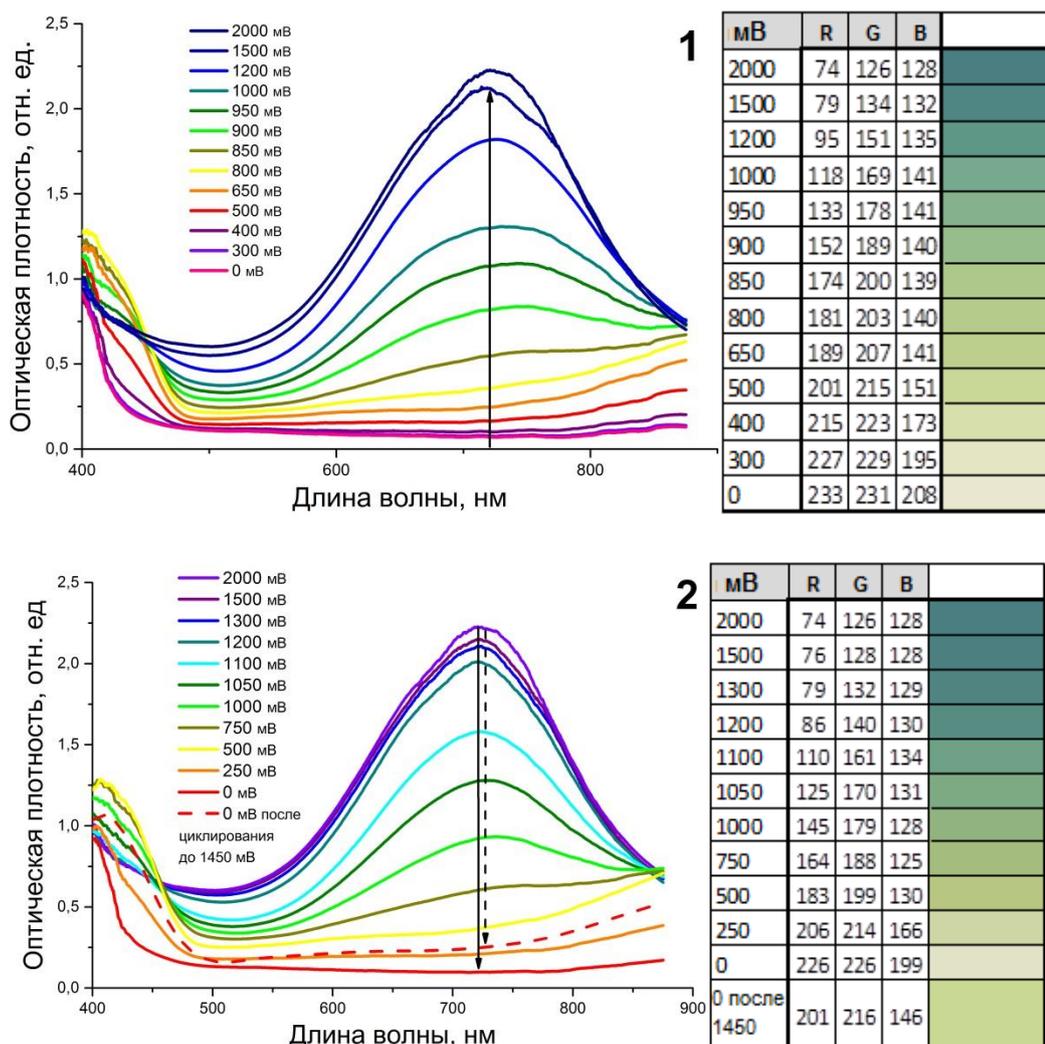
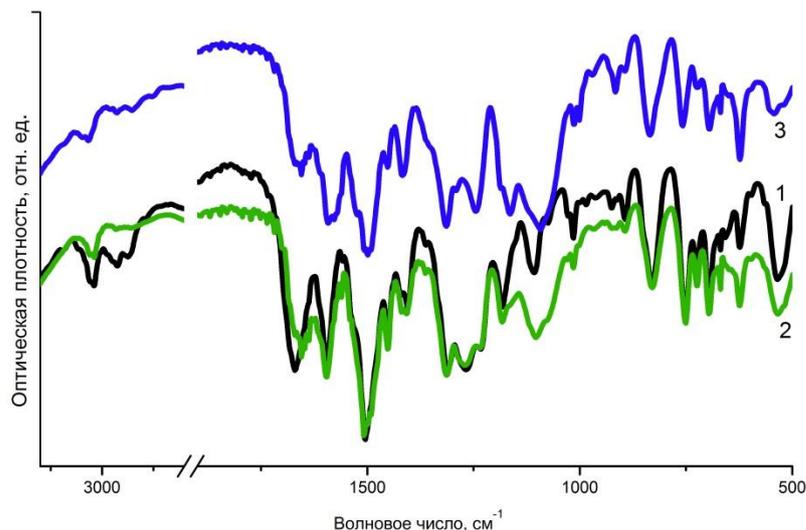


Рисунок 5. Спектр поглощения пленки ПАА2 на ИТО стекле в 0.1 М LiClO<sub>4</sub> в AcN при различных приложенных потенциалах окрашивания (1) и обесцвечивания (2).

Сравнительный анализ ИК-спектров пленок и ПАА1, и ПАА2 (Рисунок 6) до и после электрохимических измерений, выполненных в диапазоне от -400 до 1100 мВ, от -400 до 1450 мВ, и от -400 до 2000 мВ, указывает на значительные

изменения в структуре полимера. Интенсивности полос при  $724\text{ см}^{-1}$ ,  $1015\text{ см}^{-1}$ ,  $1290\text{ см}^{-1}$ ,  $1650\text{ см}^{-1}$ ,  $2864\text{ см}^{-1}$  и  $2927\text{ см}^{-1}$  значительно уменьшаются, что может указывать на разрушение амидной и карбозольной групп. Изменение ИК-спектра отражает изменения химической структуры полимера при протекании необратимых реакций окисления.

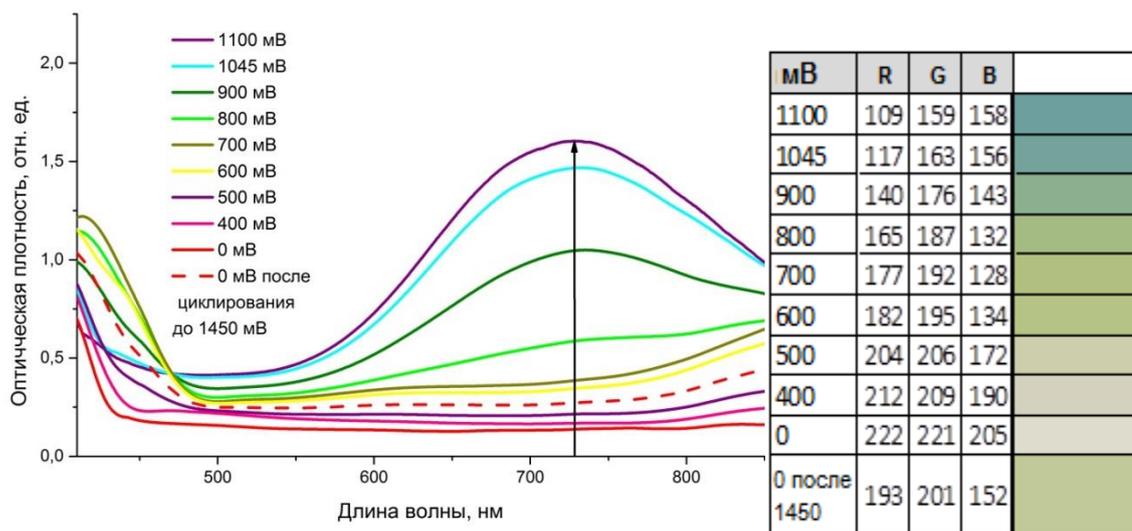


*Рисунок 6. ИК-спектры пленок ПАА2 до (1) и после (2 до 1100 мВ, 1 до 2000 мВ) электрохимических измерений в трех электродной ячейке.*

Совокупность результатов демонстрирует обратимость первой реакции ПАА1 (850/730 мВ), а также первой (720/330 мВ) и второй (1070/720 мВ) окислительно-восстановительных реакций ПАА2 в диапазоне потенциалов от -400 до 1100 мВ. Первую и вторую реакции окисления ПАА2 можно связать с образованием катион-радикалов и дикатиона сопряженных ди- и трифениламинов. Необратимые реакции окисления можно отождествить с окислением трифениламина и связанного с ним карбазольного звена. Реакция окисления атома азота, трифениламина в пара-положениях которого расположены карбонильные группы, приводит к образованию неустойчивого катион-радикала и изменению структуры полимерной цепи. Таким образом, многоцветный обратимый электрохромизм характерен только для ПАА2.

**Четвертый раздел третьей главы** посвящен оценке влияния МУНТ на электрохимические и электрохромные свойства ПАА2. Пленки из дисперсий ПАА2/МУНТ были приготовлены методом полива. Толщина пленок, полученных из растворов с концентрацией 1.5 мг/мл, составила ~120 нм.

По сравнению с пленками ПАА2 пленки ПАА2/МУНТ на циклических вольтамперограммах демонстрируют значительный сдвиг пиков окисления в сторону более низких значений потенциалов (с 720 до 690 мВ и с 1070 до 1040 мВ для первого и второго пика окисления соответственно), а пиков восстановления в сторону более высоких значений потенциалов (с 330 до 370 мВ и с 720 до 770 мВ для первого и второго пика восстановления соответственно). Это изменение может быть связано с улучшением переноса электронов от ИТО к полимеру или уменьшением сопротивления распространению заряда в объеме пленки из-за морфологических изменений, вызванных добавлением МУНТ<sup>3</sup>.



*Рисунок 7. Спектр поглощения пленки ПАА2/МУНТ (мас. 5%) на ИТО стекле в 0.1 М LiClO<sub>4</sub> в AcN при различных приложенных потенциалах.*

Изменения в видимых спектрах поглощения нанокomпозитов ПАА2/МУНТ при окислительно-восстановительных процессах повторяются на

<sup>3</sup> Breuer, O., Sundararaj, U. (2004). Big returns from small fibers: A review of polymer/carbon nanotube composites, *Polymer Composites*, 25(6), 630 – 645

тех же длинах волн, что и для пленок ПАА2, но при более низких значениях потенциала (рисунок 7). Подобно пленкам ПАА2 пленки ПАА2/МУНТ обратимо «переключают» свой цвет со слабо-желтого на зеленый и синий при циклировании в диапазоне потенциалов от -400 мВ до 1100 мВ, указывая на обратимость протекающих реакций. Изменение спектра поглощения пленки ПАА2/МУНТ при циклировании в диапазоне до 1450 мВ и выше происходило аналогично механизму, описанному для ПАА2.

Электрохромные характеристики такие, как время переключения и оптический контраст, были определены для пленок ПАА2 и пленок, содержащих МУНТ. Наиболее значительные изменения электрохромного поведения пленок ПАА2/МУНТ по сравнению с пленками ПАА2 получены для второй стадии окрашивания, которая сопровождается резким увеличением оптического контраста на длине волны 735 нм. Было установлено, что добавление МУНТ способствовало относительно улучшению электрохромных свойств. Пленки ПАА2/МУНТ (5 мас.%) по сравнению с пленками ПАА2 продемонстрировали уменьшения времени окрашивания на 50% (6.15 сек и 3.08 сек) и времени обесцвечивания на 65% (2.59 сек и 0.89 сек), тогда как потеря оптического контраста составляла 25%.

### **Основные результаты и выводы работы**

- Показано, что структура сомомера оказывает влияние на основные характеристики электрохромных свойств звена 4,4' - (п-фенилен)бис (2,6-дифенилпиридиния): оптический контраст (34% для ПВ1, 30% для ПВ2, 28% для ПВ12), времена окрашивания/обесцвечивания (0.42/0.25 сек для ПВ1, 0.34/0.22 сек для ПВ2, 2.18/0.54 сек для ПВ12) и показатели эффективности окрашивания ( $204 \text{ см}^2/\text{Кл}$  для ПВ1,  $225 \text{ см}^2/\text{Кл}$  для ПВ2,  $117 \text{ см}^2/\text{Кл}$  для ПВ12).
- Показано, что электрохимические реакции всех исследованных пленок ПВ в трехэлектродной ячейке лимитируются диффузией ионов: балансирующими противоионами являются катионы фонового электролита. Для всех пленок ПВ с увеличением размера катиона фонового электролита

наблюдается увеличение гистерезиса, указывающего на осложнения транспорта зарядов в системе. Относительные изменения электрохимических и электрохромных характеристик пленок ПВ, обусловленные структурой сомомера, сохраняются независимо от используемого фонового электролита.

- Введение метильных заместителей в полимерную цепь приводит к уменьшению гистерезиса и времен переключения редокс -процессов, увеличению эффективности окрашивания пленок ПВ2 в сравнении с ПВ1 во всех электролитах, при снижении оптического контраста.
- ПВ с сопряженными системами  $\pi$ -электронов демонстрируют лучший электрохимический и электрохромный отклик по сравнению с ПВ, содержащим несопряженный сомомер, и при использовании в качестве рабочего электрода в трех электродной ячейке, и в системе прототипа «умного» устройства в качестве катодного компонента.
- Определены обратимость, последовательность и диапазоны протекания окислительно-восстановительных реакций пленок полиаминоамидов (ПАА1, ПАА2). Показано, что реакции окисления (три для ПАА1 и четыре для ПАА2) наблюдаются для всех электроактивных групп и сопровождаются изменением спектров поглощения. Однако, реакции окисления трифениламина ( $E_{ок} = 1530$  мВ для ПАА1 и  $E_{ок} = 1295$  мВ для ПАА2), в пара-положениях которого расположены электроноакцепторные карбонильные группы, являются необратимыми и сопровождаются изменением структуры полимеров. Анализ ИК-спектров полимеров до и после электрохимических процессов показал разрушение амидной и карбозольной групп.
- Введение бокового заместителя N-дифениламина (ПАА2) приводит к дополнительной обратимой редокс-реакции (пиками окисления/восстановления 720/330 мВ и 1070/720 мВ) и изменению спектроэлектрохимических свойств. Пленки ПАА2 демонстрируют многоцветный электрохромизм с ярко выраженным обратимым переключением между слабо-желтым, зеленым, синим

цветами, что соответствует трем состояниям окисления, и необратимым переключением на темно-синий цвет при увеличении степени окисления.

- Пленки ПАА2/МУНТ демонстрируют электрохромное поведение аналогичное пленкам ПАА2. Пленки ПАА2, содержащие МУНТ показывают уменьшение времени окрашивания для первой электрохимической реакции на 32% и уменьшение времени окрашивания и обесцвечивания для второй редокс-реакции на 50% и 65%, при потере в оптическом контрасте в 25% для обеих редокс-реакций.

### Основные публикации по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемые в базах данных Web of Science и Scopus:

1. **Frolov D.G.**, Petrov M.M., Makhaeva E.E., Keshtov M.L., Khokhlov A.R. (2018). Electrochromic behavior of poly(pyridinium triflates) films: Electrolyte ions influence. *Synthetic Metals*, 239, 29 – 35. Импакт-фактор: 3.286. (Вклад автора 0,6).
2. **Frolov D.G.**, Makhaeva E.E., Keshtov M.L. (2019). Electrochromic behavior of films and «smart windows» prototypes based on  $\pi$ -conjugated and non – conjugated poly(pyridinium triflate)s, *Synthetic Metals*, 248, 14 – 19. Импакт-фактор: 3.286. (Вклад автора 0,8).
3. **Frolov D.G.**, Khorova A.I., Kharitonova E.P., Keshtov M.L., Makhaeva E.E. (2020), Electrochromic behavior of poly(amine-amide) with pendant N-phenylcarbazole and triphenylamine units and its composite with multiwalled carbon nanotubes, *Materials Today Communications*, 25, 101369. Импакт-фактор: 2.678. (Вклад автора 0,7).

Тезисы конференций:

1. **Фролов Д.Г.**, Петров М.М. Влияние структуры мономерного звена на электрохромные свойства поли(пиридилий) трифлата // XXI Международная

конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2014», Москва, 7-11 апреля 2014 года.

2. **Фролов Д.Г.**, Петров М.М., Влияние электролита на электрохромные свойства поли(пиридиний) трифлата, // Конференция-конкурс научных работ молодых ученых и специалистов по химии элементоорганических соединений и полимеров, ИНЭОС 2016.

3. **Фролов Д.Г.**, Петров М.М., Махаева Е.Е. Влияние сопряжения цепи на электрохромные свойства поли(пиридиний) трифлатов // Седьмая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры — 2017».

4. **Фролов Д.Г.**, Хорова А.И., Божьев И.В., Влияние углеродных нанотрубок на электрохромные свойства полиаминоамида // XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018», МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 9-13 апреля 2018.

5. Хорова А.И., **Фролов Д.Г.** Влияние структуры полиаминоамида на электрохромные свойства // XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019», Москва, 8-12 апреля 2019 года.

6. Петров М.М., Пичугов Р.Д., **Фролов Д.Г.**, Антипов А.Е., Махаева Е.Е. Исследование взаимосвязи электрохромных свойств солей поли(пиридиний) трифлата с его системами ионной и электронной проводимости // XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019», Москва, 8-12 апреля 2019 года.