

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Пичугов Роман Дмитриевич

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

Специальность 02.00.06 —
«высокомолекулярные соединения»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Москва – 2020

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** — **Некрасов Александр Александрович**, доктор химических наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, заведующий лабораторией
- Кривенко Александр Георгиевич**, доктор физико-математических наук, Институт проблем химической физики РАН, заведующий лабораторией
- Карпушкин Евгений Александрович**, кандидат физико-математических наук, химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, доцент

Защита диссертации состоится «3» сентября 2020 г. в 15:30 часов на заседании диссертационного совета МГУ.01.01 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 2, физический факультет.

Е-mail: laptin@polly.phys.msu.ru

С диссертацией, а также сведениями о регистрации участия в удаленном интерактивном режиме в защите можно ознакомиться на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/300738409/>

Автореферат разослан «15» июля 2020 г.

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

Т.В. Лаптинская

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования.

Электрохромные материалы представляют собой класс «умных» материалов, способных изменять цвет при приложении внешнего потенциала. Данные материалы интенсивно изучаются в связи с рядом перспективных приложений в различных областях, таких как «умные» окна с управляемой светопрозрачностью и другие оптоэлектронные устройства¹. Существует большое количество различных электрохромных материалов, включая оксиды переходных металлов, низкомолекулярные органические соединения и электроактивные полимеры. Последние обладают рядом достоинств, такими как низкая стоимость, легкость в изготовлении и технологической обработке, высокий оптический контраст, превосходная воспроизводимость свойств, а также гибкость, что позволяет наносить электрохромные полимеры на любой тип поверхности. Среди основных классов электрохромных полимеров можно выделить поливиологены или дизамещенные соли 4,4' – бипиридила, обладающие рядом преимуществ по сравнению с другими электрохромными полимерами: высокая контрастность и эффективность окрашивания, стабильность редокс-состояний².

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

¹Monk, P. M. S.; Mortimer, R. J.; Rosseinsky, D. R. *Electrochromism and Electrochromic Devices*; Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 2007

² Mortimer, R. J., Dyer, A. L., & Reynolds, J. R. (2006). *Electrochromic organic and polymeric materials for display applications*. *Displays*, 27(1), 2–18.

Цели и задачи диссертационной работы.

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

Для достижения поставленных целей и анализа полученных результатов необходимо было решить следующие задачи:

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

Объект исследования

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

Научная новизна

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

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

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

что для комплексов ПВ/ПСС времена переключения значительно увеличиваются по сравнению с ПВ.

Научная и практическая значимость

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

Методология работы

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

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

Положения, выносимые на защиту:

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

Достоверность и обоснованность полученных результатов

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

Апробация работы.

По результатам диссертационной работы опубликовано три статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых системами Web of Science и Scopus: Organic Electronics [1], Electrochimica Acta [2], Journal of Electroanalytical Chemistry [3]. Результаты работы были представлены автором на 7 российских и международных конференциях [4-12]: XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2019" (Москва, 8-12 апреля 2019), 10th Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications, (Брюссель, 26-31 августа 2018), 11-th International Symposium on Polyelectrolytes (Москва, 27-30 Июня 2016), 9th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications (Пиза, 11-16 Сентября 2016), V Всероссийская с международным участием конференция и школа для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Московская область, 4-9 октября 2015), International Fall School on Organic Electronics (IFSOE 2014), (Москва, 21-26 сентября 2014), XII International Conference on Nanostructured Materials (Москва, 13-16 июня 2014).

Личный вклад автора.

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

интерпретация полученных экспериментальных данных проведены совместно с научным руководителем. Подготовка полученных результатов к публикации проводилась совместно с соавторами.

Объем и структура диссертации.

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

Содержание работы

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

В первой главе представлен литературный обзор, в котором содержатся основные научные термины и формулировки, необходимые для понимания работы. Даны определения основных электрохромных характеристик материалов, такие как электрохромный контраст, времена переключения (быстродействие), эффективность окрашивания, стабильность. Перечислены основные группы электрохромных материалов и рассмотрены свойства основных классов электрохромных полимерных материалов. Представлена классификация основных методов модификации и способов изменения электрохромных свойств полимерных материалов. Подробно рассмотрены методы создания композитных материалов на основе электрохромных полимеров (композиты с углеродными нанотрубками, интерполимерные комплексы, гибридные материалы с неорганическими веществами).

На основе литературного обзора показано, что нековалентная модификация полимера позволяет проводить модификацию свойств уже готовых макромолекул, при этом не нарушая его систему π -сопряженных связей. Такой подход представляется актуальным для оптимизации электрохромных свойств одного из представителей поливиологенов – полипиридиния трифлата.

Во второй главе представлено описание использованных объектов исследования, методики приготовления полимерных пленок на основе интерполиэлектrolитных комплексов ПВ/ПСС и нанокомпозитов ПВ/МУНТ. Изложены основные методы экспериментального исследования, включающие электрохимические методы, такие как циклическая вольтамперометрия с разными скоростями развертки потенциала и хроноамперометрия, оптические

методы исследования (УФ/ВИД спектrophотометрия, спектроэлектрохимический метод), а также дополнительные методы исследования (ИК-спектроскопия, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, диэлектрическая спектроскопия). Описание электрохимических методов исследований дополнено интерпретацией экспериментальных кривых и способами расчета концентраций электроактивных групп, степени покрытия, коэффициент диффузии носителей заряда. Представлены методы расчета основных количественных величин для характеристики электрохромных свойств исследуемых экспериментальных образцов, такие как оптический контраст, времена переключения, цвет по колориметрической системе.

В третьей, четвертой и пятой главе представлены экспериментальные результаты и их обсуждение. Поскольку целью работы является изучение влияния электрохромного поведения нанокмпозитов на основе трифлата полипиридиния, то **третья глава** «Электрохимические и оптические свойства пленок ПВ» посвящена разработке методики и проведению исследования электрохромного ПВ, характеристики его электрохимических и оптических свойств при варьировании концентраций исходного раствора. В исходном пункте «Электрохимические свойства пленок ПВ» представлены результаты измерения циклической вольтамперограммы (ЦВА) пленки ПВ, полученной методом центрифугирования из раствора концентрации 5 мг/мл (обозначим как «ПВ5») в диметилформамиде (ДМФА) на подложке из стекла с нанесенным проводящим оксидом индия и олова (ИТО). ЦВА регистрировали при скорости развертки потенциала 50 мВс^{-1} в фоновом электролите 0.1 М KCl в трехэлектродной ячейке, где в качестве рабочего электрода выступает полимерная пленка, нанесенная на ИТО-подложку, платиновая проволока в качестве вспомогательного электрода (противоэлектрод) и хлоридсеребряный электрод сравнения (Ag/AgCl). Пленка ПВ обладает электроактивностью и демонстрирует широкие редокс-пики с центрами при -0.68 В и -0.46 В (отн. Ag/AgCl), отвечающие за обратимые процессы электровосстановления и электроокисления, соответственно (рис. 1).

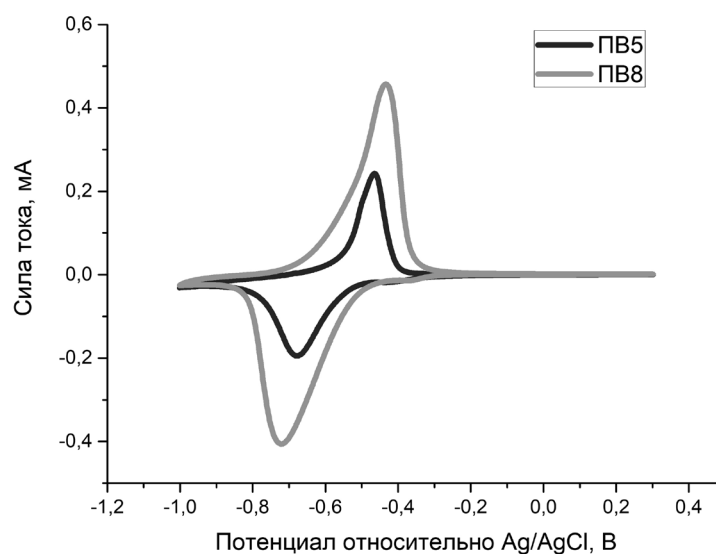


Рис. 1 – А) Циклическая вольтамперограмма пленок ПВ5 и ПВ8 в 0.1 М водном растворе KCl по шкале хлоридсеребряного (Ag/AgCl) электрода сравнения. Скорость развертки потенциала 50 мВ с⁻¹

На циклической вольтамперограмме ПВ видно, что редокс-пики окисления и восстановления разделены между собой (величина гистерезиса составляет ~ 220 мВ), тогда как для идеального одноэлектронного редокс-процесса данная величина составляет 59 мВ³. Такое поведение ЦВА указывает, что редокс-реакции ПВ обусловлены медленным гетерогенным переносом заряда из ИТО-подложки в полимерную пленку или конформационными изменениями при восстановлении и/или окислении ПВ. С ростом концентрации ПВ в растворе до 8 мг/мл (обозначим как «ПВ8») полуширина редокс-пигов и гистерезис между ними увеличивается.

При этом как для пленок ПВ5, так и для пленок ПВ8 токи в пиках I_p окисления и восстановления прямо пропорциональны квадратному корню из скорости сканирования (v) (см. рис. 2), т.е. электрохимические процессы лимитируются диффузией носителей заряда D^4 . Пользуясь методом хроноамперометрии рассчитаны величины, количественно определяющие электроактивное поведение пленок ПВ: коэффициент диффузии носителей заряда D , поверхностная концентрация электроактивного компонента Γ и константа гетерогенного переноса заряда (k_0) (см. таблицу 1).

³ J. Wang, Analytical Electrochemistry, 2nd Edition, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2001

⁴ A. Bard, L. Faulkner, Electrochemical methods: Fundamentals and Applications, 2000, ISBN: 978-0-471-04372-0

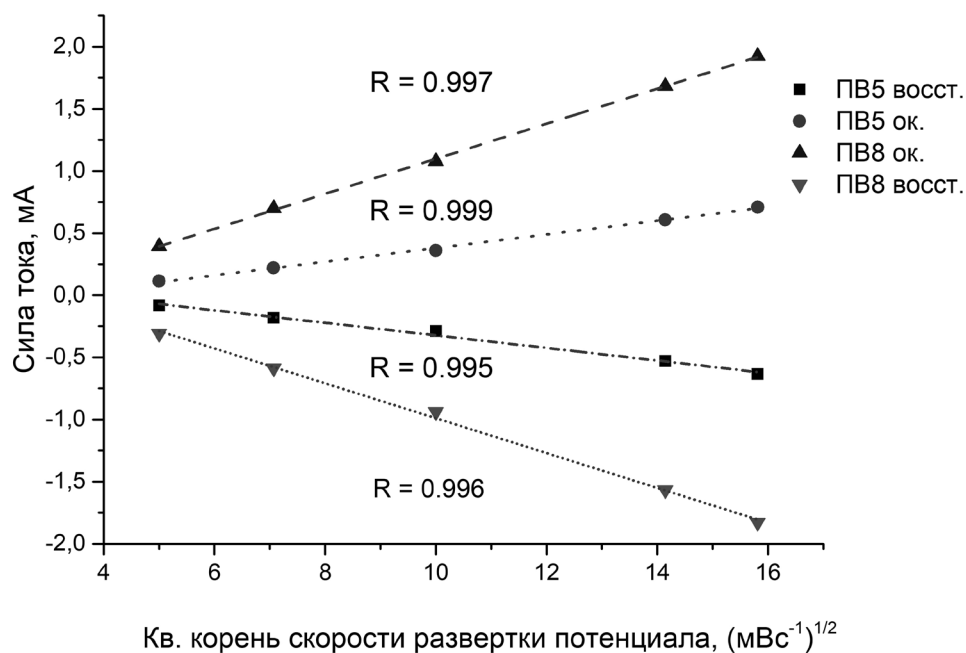


Рис. 2 – Зависимость силы тока в пиках окисления и восстановления для пленок ПВ5 и ПВ8 от квадратного корня скорости развертки

Таблица 1 – Коэффициент диффузии пленок ПВ разной концентрации в исходном растворе и величина константы гетерогенного переноса заряда

Состав	Γ , моль см ⁻²	D , см ² с ⁻¹	k_0 , см с ⁻¹
ПВ5	6×10^{-10}	1.7×10^{-11}	1×10^{-6}
ПВ8	4×10^{-10}	1.9×10^{-11}	1.1×10^{-6}

Сравнение этих значений коэффициента диффузии с литературными данными разных систем виологенов⁵ показывает, что получены достаточно низкие значения D . Другой метод определения D , основанный на уравнении Рэндлса-Шевчика (используя ЦВА для пленок ПВ при разных скоростях развертки и рассчитав количество прошедшего заряда по площади редокс-пиков) демонстрирует значения коэффициента диффузии, совпадающие по порядку величины с полученными коэффициентами из данных хроноамперометрии. Полученные величины k_0 свидетельствуют о квазиобратимости редокс-реакций в пленках ПВ.

⁵ F. M. Raymo, R. J. Alvarado, Electron transport in bipyridinium films, Chem. Rec. 4 (2004) 204

Редокс-процессы сопровождаются изменением окраски пленки ПВ (рис 3). При 0 В пленки ПВ являются высоко прозрачными. На их спектре поглощения выделяется пик на 360 нм. С последовательным увеличением потенциала с -0.5 В до -0.9 В происходит электровосстановление дикатиона PV^{2+} с образованием катион-радикалов $PV^{\bullet+}$. Данный переход между редокс-состояниями сопровождается появлением и ростом широкой полосы поглощения (400-750 нм) с пиком на 700 нм, соответствуя наблюдаемой глубокой синей окраске пленок. При изменении потенциала от -0.9 В до -1В спектры поглощения не изменяются, свидетельствуя о том, что все доступные редокс-активные группы претерпели изменения. При развертке потенциала от -1.0 В до 0 В происходит обратный процесс обесцвечивания. Переключения между редокс-состояниями происходят обратимым образом.

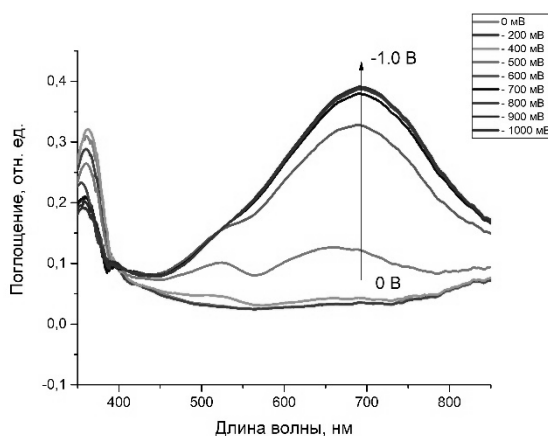


Рис. 3 – In situ спектры оптического поглощения пленки ПВ5 на ИТО-электроде в 0.1 М водном растворе KCl при разных приложенных потенциалах (процесс окрашивания пленок ПВ). Стрелка указывает на развитие реакции восстановления ПВ

Метод хроноамперометрии с синхронным измерением коэффициентов пропускания света позволяет количественно рассчитать электрохромные свойства пленок ПВ – величину оптического контраста (dT , разница коэффициентов пропускания) на длине волны максимума поглощения 700 нм (см. рис. 3) и времена переключения: время окрашивания ($t_{окр}$) и время обесцвечивания ($t_{об}$). В результате рассчитано, что величина оптического контраста пленок ПВ достигает 53 % (для ПВ8) при временах окрашивания и обесцвечивания 600 и 500 мс, соответственно.

Кроме того, для пленок ПВ рассчитана эффективность окрашивания (изменение оптической плотности на единицу заряда), которая составила 1100

$\text{см}^2 \text{ Кл}^{-1}$. Данное значение является чрезвычайно высоким для электрохромных материалов.

Таким образом, в **третьей главе** показано, что несмотря на невысокие значения коэффициентов диффузии и константы гетерогенного переноса, полимер ПВ демонстрирует выдающиеся значения эффективности окрашивания и времен переключения. Для того, чтобы улучшить транспортные характеристики в работе использованы методы нековалентной модификации: 1) нанокомпозиты на основе ПВ и МУНТ и 2) формирование интерполиэлектrolитных комплексов.

В **четвертой главе** «Электрохромные композиты ПВ с углеродными нанотрубками» изучено влияние проводящей добавки на электрохромные свойства ПВ. Поликатион ПВ содержит в своей структуре пиридиновые и бензольные кольца, посредством которых ПВ взаимодействует с МУНТ. Для исследования взаимодействий между полимером и МУНТ были приготовлены смеси полимер/нанотрубки в ДМФА с различными составами компонентов. Массовое содержание МУНТ в стабильных дисперсиях варьировалось от 0.5 до 40 вес. % в зависимости от концентрации ПВ.

На микрофотографиях просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 4А) видно, что МУНТ имеют четкие контуры внутренней структуры, представляющей стенки нанотрубок. Средняя толщина нанотрубок составляет 8.3 ± 3.3 нм (по 20 измерениям). На микрофотографии ПВ/МУНТ видно, что на поверхности МУНТ (показано стрелкой 1 на рис. 4Б) наблюдается равномерное покрытие полимером ПВ, представленное как более светлый слой (показано стрелкой 2). Средняя толщина этого слоя составила 6 ± 1 нм по 20 измерениям.

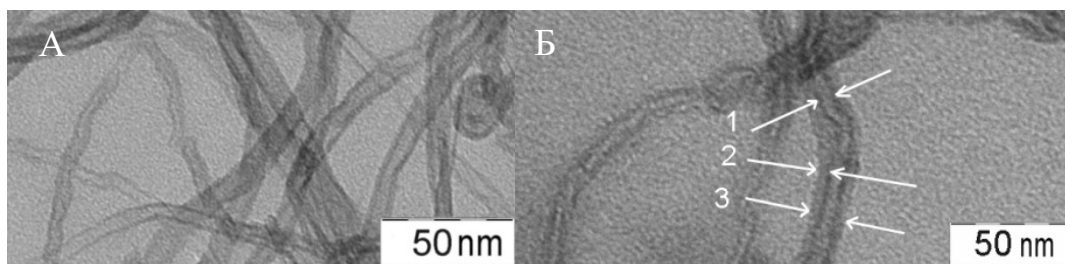


Рис. 4 – Микрофотографии ПЭМ: А) МУНТ в ДМФА; Б) ПВ/МУНТ в ДМФА, полученные при большом увеличении. Стрелки указывают 1) МУНТ 2) слой ПВ, покрывающего поверхность МУНТ, 3) МУНТ со слоем ПВ

На УФ-ВИД спектрах дисперсий ПВ/МУНТ (см. рис. 5) видно, что характерный максимум адсорбции ПВ демонстрирует пренебрежимо малый синий сдвиг характерного максимума адсорбции ПВ (с увеличением массовой доли МУНТ в дисперсии значение синего сдвига ~ 2 нм), что указывает на то, что электронная структура ПВ в значительной степени не изменяется.

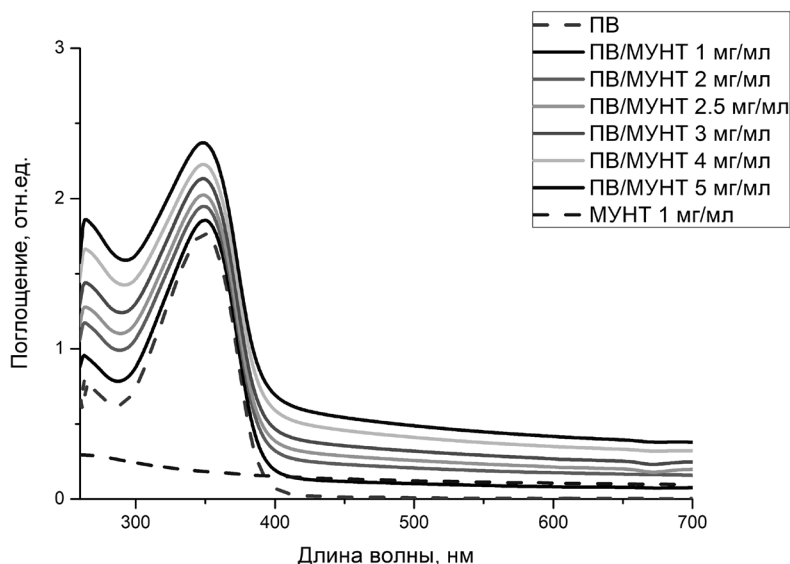


Рис. 5 – Спектры поглощения УФ-видимой области раствора ПВ и дисперсии ПВ/МУНТ в ДМФА. Концентрация ПВ в дисперсиях 5 мг/мл. Спектры поглощения измеряли, разбавляя исходные дисперсии в 200 раз

Для исследования морфологии композитной пленки использовалась сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Полученные изображения пленок ПВ и пленок композитов ПВ/МУНТ представлены на рисунке 6.

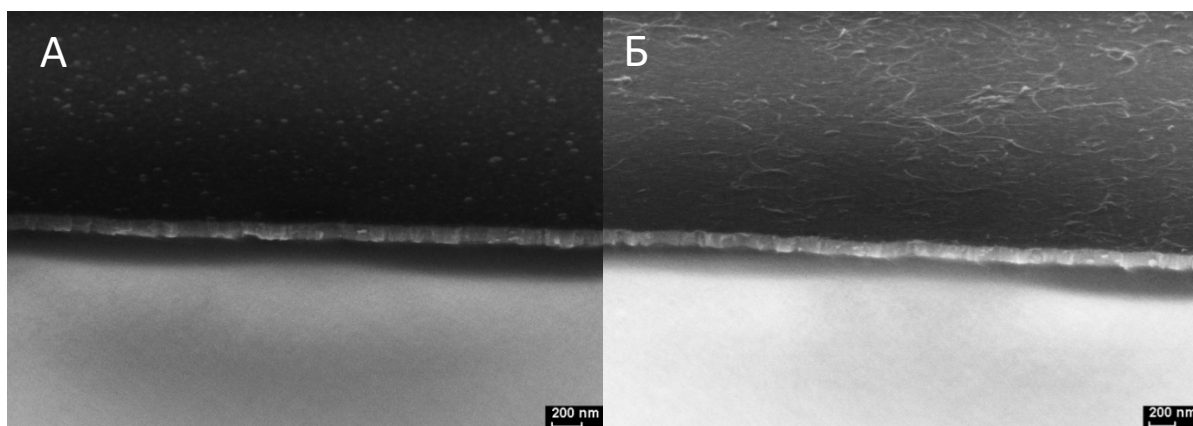


Рис. 6 – СЭМ изображения: А) пленки ПВ; Б) пленки композита ПВ 5 мг/мл/МУНТ 8 вес. %

На микрофотографиях СЭМ можно наблюдать явное различие между поверхностью пленки композита ПВ/МУНТ и контрольной пленки ПВ. Пленка ПВ представляет собой однородное покрытие на ИТО-подложке. На пленках композитов ПВ/МУНТ отчетливо видно равномерное распределение нанотрубок в объеме пленки. Композитная пленка за счет МУНТ обладает увеличенной эффективной площадью контакта электроактивного материала с ИТО-электродом. Вместе с своими электропроводящими свойствами УНТ формируют условия для улучшения транспорта зарядов.

Улучшение транспорта зарядов далее продемонстрировано на циклических вольтамперограммах. Пленки композитов ПВ/МУНТ демонстрируют меньшую величину гистерезиса между редокс-пиками. Величины гистерезисов (ΔE_p) при разных скоростях развертки потенциала для контрольных пленок ПВ и пленок ПВ/МУНТ представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Гистерезис между редокс-пиками при разных скоростях развертки потенциала для пленок композитов ПВ/МУНТ

Состав	ΔE_p на скоростях сканирования, мВ				
	25 мВс⁻¹, мВ	50 мВс⁻¹, мВ	100 мВс⁻¹, мВ	200 мВс⁻¹, мВ	250 мВс⁻¹, мВ
ПВ5	196	221	257	312	339
ПВ5/МУНТ 8 вес. %	179	200	236	289	312
ПВ8	230	271	321	393	424
ПВ8 /МУНТ 5 вес. %	200	240	256	277	300

Пленки нанокомпозитов ПВ/МУНТ аналогично контрольным пленкам ПВ демонстрируют линейную зависимость $I_p(v^{1/2})$, т.е. электрохимические процессы обусловлены диффузией носителей зарядов. Расчет показывает, что коэффициент диффузии носителей заряда возрастает с $1.9 \times 10^{-11} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ для пленки ПВ8 до $1.1 \times 10^{-10} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ для пленки композита ПВ8 с 5 вес. % МУНТ. Константа гетерогенного переноса зарядов также увеличивается от $1.1 \times 10^{-6} \text{ см} \text{ с}^{-1}$ до $2.1 \times 10^{-6} \text{ см} \text{ с}^{-1}$ для данного состава.

Пленки композитов ПВ/МУНТ демонстрируют улучшение электрохромных свойств: при практически идентичном электрохромном

контрасте уменьшаются как времена окрашивания ($t_{окр}$), так и времена обесцвечивания ($t_{об}$) (см. таблицу 3). Эффективность МУНТ растет с увеличением концентрации ПВ в исходном растворе. Для пленок ПВ8/МУНТ $\Delta t_{окр}$ и $\Delta t_{об}$ достигало 28 % и 52 %, соответственно. При этом улучшение кинетики переключения между редокс-состояниями происходит при определенной весовой доле нанотрубок в композите, а дальнейшее увеличение их весовой доли не влияет на функциональные свойства композитных пленок.

Таблица 3 – Электрохромные свойства пленок ПВ и пленок композитов ПВ/МУНТ

$C_{ПВ}$, мг/мл	МУНТ, % вес.	dT , %	$t_{окр}$, с	$t_{обесцв}$, с	$\Delta t_{окр}$, %	$\Delta t_{об}$, %
5	0	34±2	0.4±0.04	0.2±0.03	18	25
	8	30±2	0.33±0.03	0.15±0.03		
	16	31±2	0.36±0.04	0.14±0.03		
	20	28±1	0.39±0.03	0.16±0.01		
	24	28±1	0.34±0.02	0.15±0.01		
	28	26±3	0.37±0.06	0.17±0.02		
	32	27±2	0.28±0.07	0.15±0.05		
8	0	53±3	0.6±0.1	0.5±0.05	28	52
	5	48±2	0.43±0.04	0.24±0.03		
	15	47±2	0.48±0.03	0.23±0.04		
	20	44±3	0.38±0.03	0.22±0.04		

С целью определения причины такого влияния МУНТ проведен анализ диэлектрических свойств композитов. На рисунке 7А-Б изображен спектр реальной части проводимости σ' в зависимости от частоты приложенного поля для пленок ПВ5 и ПВ8 с разным содержанием МУНТ. При малом содержании МУНТ (меньше 0.8 вес. % для ПВ5 и 0.5 вес. % для ПВ8) проводимость зависит от частоты во всем диапазоне частот, т.е. проводимость определяется поляризационными эффектами, и в системе отсутствуют электропроводящие пути (МУНТ изолированы друг от друга). С увеличением содержания МУНТ в композитах проводимость растет и появляется плато. Величина проводимости на плато является проводимостью по постоянному току

образца. При определенном содержании МУНТ происходит переход из непроводящего состояния композитных пленок в проводящее. Соответствующая концентрация МУНТ называется предельной концентрацией или порогом перколяции.

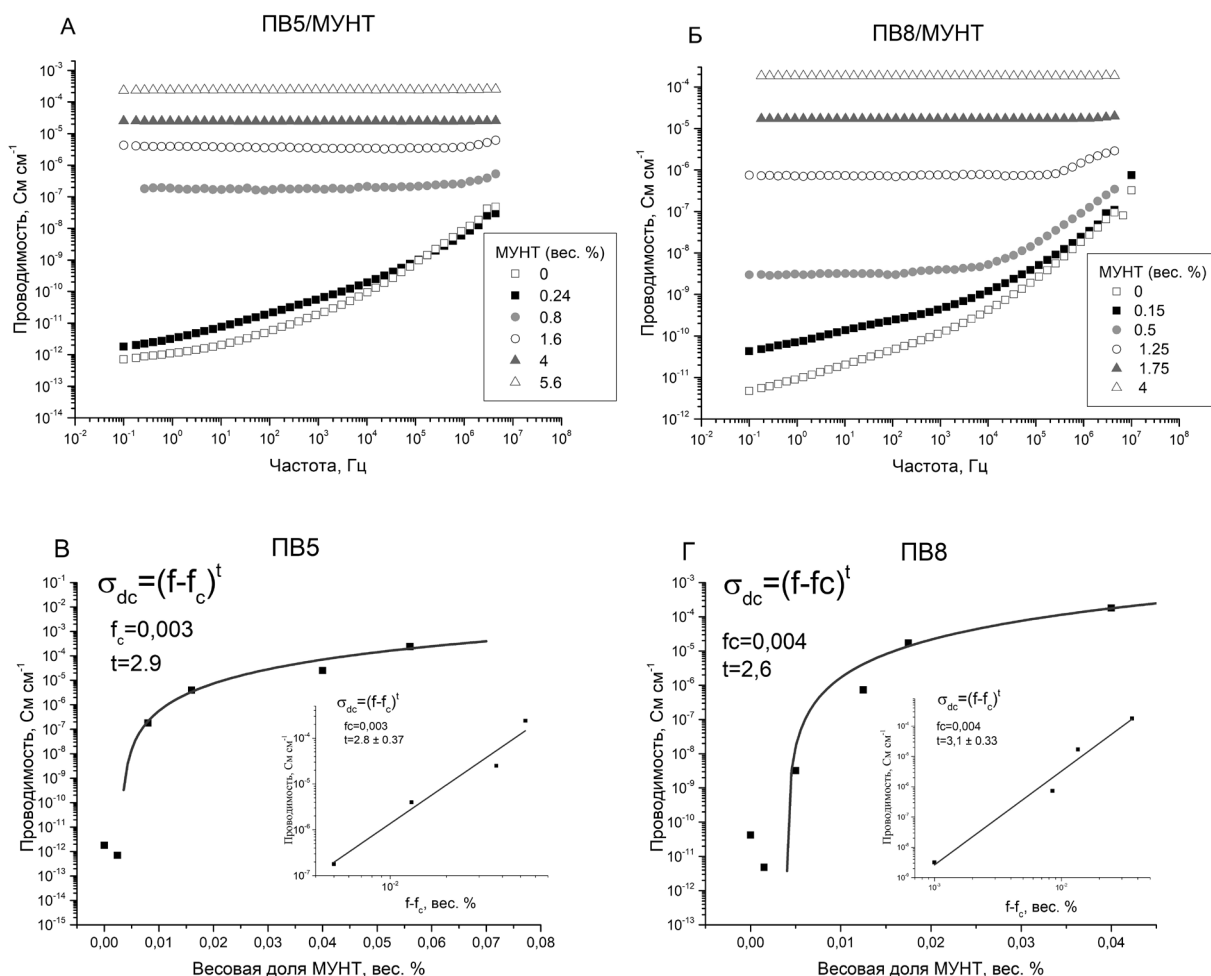


Рис. 7 – Спектры проводимости в зависимости от частоты поля для композитов ПВ/МУНТ с разной весовой долей МУНТ. Концентрация ПВ в исходном растворе: (А) 5 мг/мл, (Б) 8 мг/мл. Проводимость по постоянному току в зависимости от весовой доли МУНТ в нанокompозитах с концентрацией ПВ (В) 5 мг/мл, (Г) 8 мг/мл. На вставках изображены графики зависимостей проводимости по постоянному току от $f - f_c$

На рисунке 7В-Г показаны зависимости величины проводимости по постоянному току (σ_{dc}) от содержания МУНТ. При достижении порога перколяции (f_c) (определенной весовой доли МУНТ) образуются непрерывные токопроводящие пути в объеме пленки, электропроводность композитных пленок возрастает на 5 порядков по сравнению с пленками ПВ. Оценка

величины порога перколяции дает значение $f_c = 0.3$ % вес. для композитов с ПВ5 и 0.4 % вес. для композитов с ПВ8. Показатель критической экспоненты (параметр, отражающий размерность, распределение, степень дисперсности сетки МУНТ) составил 2.8 ± 0.4 для ПВ5 и 3.1 ± 0.3 для ПВ8 (см. рис. 7В-Г).

Показатель критической экспоненты t для композитов ПВ/МУНТ далек от случая равномерного и изотропного распределения проводящего наполнителя (1.94) и указывает как на селективное распределение нанотрубок, так и на сложный механизм проводимости в нанокомпозитах⁶. Линейная зависимость между $\log \sigma_{dc}$ and $f^{1/3}$ (см. рис. 8) указывает на туннельную проводимость в композитах ПВ/МУНТ между МУНТ, изолированными слоем ПВ.

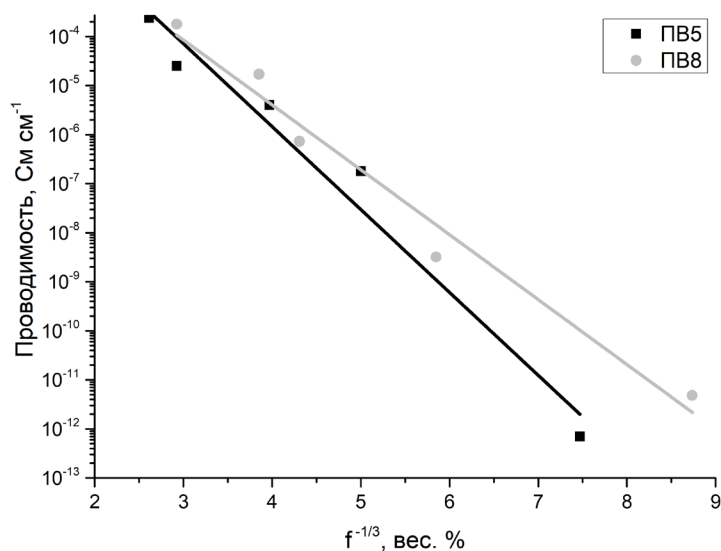


Рис. 8 – График зависимости $\log \sigma_{dc}$ как функции от $f^{1/3}$ для композитов ПВ/МУНТ

Ключевые электрохимические и электрохромные характеристики композитов ПВ/МУНТ с весовыми долями МУНТ вблизи порога перколяции приведены в таблице 4. Для всех составов композитов ПВ/МУНТ наблюдается уменьшение гистерезиса между пиками окисления и восстановления на циклических вольтамперограммах. Коэффициент диффузии носителей заряда уже при 1.6 вес. % для композитов с ПВ5 увеличивается более чем в три раза. Заметное улучшение времен переключений между редокс-состояниями (исключающее погрешность измерений) наблюдается при весовой доле

⁶ W. Bauhofer, J. Z. Kovacs, A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites, Composites Science and Technology, 2009, 69, 10, 1486-1498.

МУНТ 4 % независимо от концентрации полимера, когда электропроводность композитных пленок является постоянной величиной во всем частотном диапазоне. Улучшение функциональных свойств композитных пленок ярко выражено для композитов с большей концентрацией полимера. Так, когда весовая доля МУНТ составила 4 вес. % для композитов с концентрацией полимера 8 мг/мл, уменьшение времени обесцвечивания и окрашивания достигло 50 и 30 %, соответственно. В тоже время оптический контраст в пределах погрешности измерений не изменяется.

Таблица 4 – Ключевые электрохимические и электрохромные свойства пленок композитов ПВ/МУНТ с весовыми долями МУНТ близкими к величине порога перколяции. Цветом выделены составы, при которых заметно улучшение времен окрашивания и обесцвечивания. $\Delta E_{\text{отн}}$ – уменьшение гистерезиса между редокс-пиками по сравнению с пленками ПВ аналогичной концентрации при 50 мВс^{-1}

$C_{\text{пв}}$, мг/мл	МУНТ, вес. %	$\Delta E_{\text{отн}}$, %	D , $\text{см}^2 \text{ с}^{-1}$	$t_{\text{окр}}$, с	$t_{\text{обесцв}}$, мс
5	0		1.7×10^{-11}	0.4 ± 0.04	0.21 ± 0.03
	1.6	4.5	6×10^{-11}	0.42 ± 0.03	0.23 ± 0.03
	4	7.2	6.1×10^{-11}	0.32 ± 0.04	0.16 ± 0.03
	5.6	7.7	6.3×10^{-11}	0.32 ± 0.03	0.15 ± 0.01
8	0		1.9×10^{-11}	0.6 ± 0.02	0.5 ± 0.05
	1.25	6.3	5.6×10^{-11}	0.46 ± 0.04	0.45 ± 0.03
	1.75	9.3	8.3×10^{-11}	0.3 ± 0.03	0.45 ± 0.04
	4	10.4	1×10^{-10}	0.32 ± 0.03	0.35 ± 0.04
	5	10.8	1.1×10^{-10}	0.36 ± 0.05	0.24 ± 0.05

Таким образом, нековалентное взаимодействие между полимером и нанотрубками позволяет получать стабильные дисперсии в широком

диапазоне весовых долей МУНТ. Введение углеродных нанотрубок оказывает значительное влияние на электропроводность композитных пленок.

Для получения полимерных пленок, обладающих улучшенными электрохромными свойствами, необходимо, чтобы было определённое содержание проводящего наполнителя - выше порога перколяции.

В пятой главе «ПВ/ПСС интерполиэлектrolитные комплексы» изучено влияние непроводящего ПСС на электрохромные свойства пленок ПВ. ПСС выбран как компонент, обладающий высокой ионной проводимостью. Взаимодействие между ПВ и ПСС происходит за счёт кулоновского взаимодействия между противоположно заряженными группами на полиэлектrolитах.

Интерполимерный комплекс ПВ/ПСС готовили, смешивая растворы ПВ и ПСС в общем растворителе ДМФА:Вода в соотношении 5:1. Были исследованы ИПЭК ПВ/ПСС в различных мольных соотношениях ПВ/ПСС: 2/1, 1/1, 1/2, 1/3. Комбинация результатов гравиметрического и спектрофотометрического анализа составов ИПЭК ПВ/ПСС показывает, что состав нерастворимого ИПЭК не зависит от начального мольного соотношения полимеров и соответствует осново-мольному соотношению 4/5. Для изучения влияния комплексообразования на электрохромные свойства были приготовлены пленки из дисперсий разного состава. На ЦВА пленок дисперсий ПВ/ПСС отмечено появление второго пика восстановления с центром при -950 мВ и обратного процесса окисления, выраженного широкой волной с центром при -800 мВ (рис. 9). Для полной разрешимости нового пика восстановления диапазон потенциалов для пленок дисперсий ПВ/ПСС был расширен до -1.2 В. Вклад пика восстановления ПВ в комплексе с ПСС растет с увеличением исходной доли ПСС в дисперсиях (с увеличением доли осадка (см. врезку на рис. 9)), при этом одновременно уменьшается характерный для пленки ПВ редокс-пик восстановления. На ЦВА пленок дисперсии ПВ/ПСС с исходным мольным соотношением ПВ/ПСС 1/3, где практически весь ПВ связан в комплексе с ПСС, характерные редокс-пики для ПВ практически неразрешимы.

Таким образом, при образовании нерастворимого ИПЭК ПВ/ПСС происходит смещение и значительное уширение характерных редокс-пигов ПВ, свидетельствуя о затруднении транспорта зарядов.

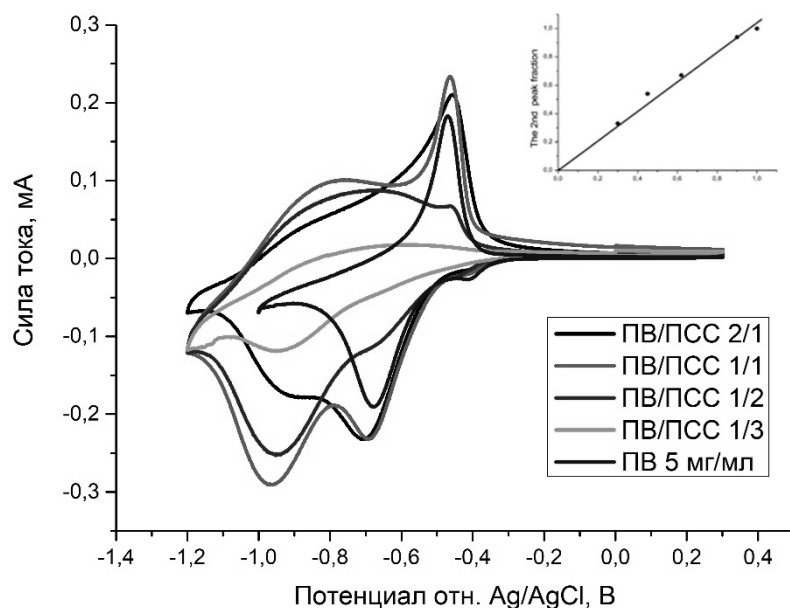


Рис. 9 – ЦВА пленок дисперсий ПВ/ПСС при разных мольных соотношениях ПВ/ПСС. Скорость развертки 50 мВ с^{-1} . Вставка на графике демонстрирует зависимость доли второго пика (по величине тока) от процента нерастворимой фазы в дисперсии

Зависимости $I_p(v)$ для пленок дисперсий ПВ/ПСС не подчиняются уравнению Рэндлса-Шевчика (т.е. не зависят от квадратного корня скорости развертки). Оценка коэффициента диффузии для пленок дисперсий ПВ/ПСС $\sim 7 \times 10^{-14} \text{ см с}^{-1}$, что на три порядка меньше по сравнению с пленками ПВ.

Затруднения для протекания редокс-реакций в пленках ПВ/ПСС оказывает влияние на процесс окрашивания/обесцвечивания образца. Из графиков *in situ* спектроэлектрохимии следует, что процесс окрашивания ПВ (электровосстановление) происходит при более отрицательном потенциале, а обратный процесс обесцвечивания частично необратим (рис. 10).

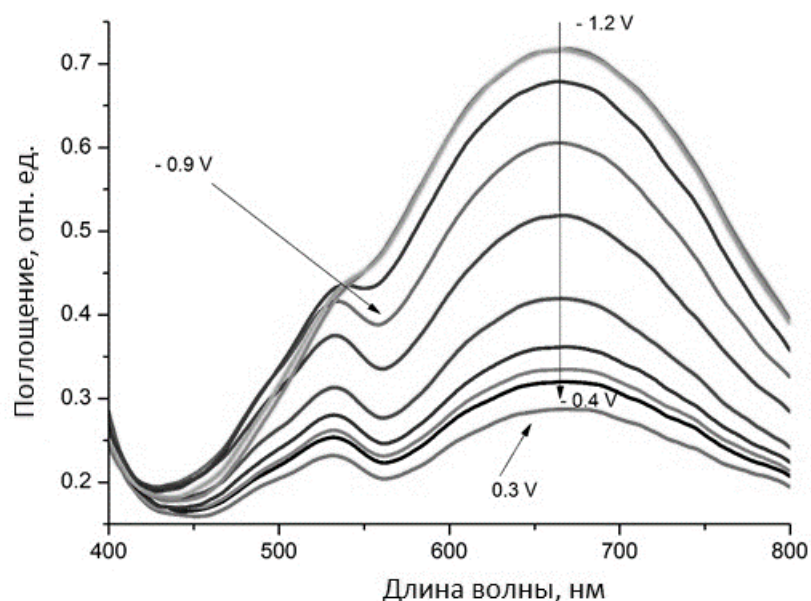


Рис. 10 – Спектры поглощения пленки смеси ПВ/ПСС 1/3 при спектроэлектрохимических измерениях в 0.1 М водном KCl. Процесс обесцвечивания. Спектры регистрируются при различных окислительно-восстановительных потенциалах от -1.2 В до -0.4 В с шагом 0.1 В и при потенциале 0.3 В. Вертикальная стрелка указывает на развитие реакции электроокисления

Помимо этого, пленки дисперсии ПВ/ПСС демонстрируют уменьшение оптического контраста и значительное увеличение времен переключения между редокс-состояниями в сравнении с пленками ПВ, а также плохую стабильность электрохромных свойств - происходит значительное падение величины контраста в зависимости от циклов переключения (таблица 5). Стабильность (S_{45}) в данной таблице означает процентное уменьшение оптического контраста после 45 циклов переключения между редокс-состояниями.

Таблица 5 – Электрохромные свойства пленок дисперсий ПВ/ПСС в сравнении с пленками ПВ

Состав	$c_{пв}$, мг/мл	dT , %	$t_{окр}$, с	$t_{обесцв}$, с	S_{45} , %
ПВ/ПСС 1/1	5	18.3 ± 0.8	2.3 ± 0.9	>15	85 ± 10
ПВ	5	38.0 ± 3.9	0.40 ± 0.06	0.54 ± 0.12	88 ± 5

ПВ/ПСС 1/2	3.5	21.3 ± 4.8	2.93 ± 1.3	>15	31 ± 12
ПВ	4	26.7 ± 4.6	0.39 ± 0.04	0.34 ± 0.03	82 ± 5
ПВ/ПСС 1/3	2.5	21.9 ± 5.9	4.5 ± 1.7	>15	0
ПВ	3	18.3 ± 5.1	0.42 ± 0.11	0.20 ± 0.04	77 ± 7

Таким образом, образование ИПЭК ПВ/ПСС приводит к значительному затруднению транспорта носителей заряда. Характерные окислительно-восстановительные пики смещаются в отрицательную область на ~ 0.25 В. Сформированная при комплексообразовании структура, где редокс-активный центра связывается с противоположно заряженной молекулой ПСС, затрудняет транспорт носителей заряда: коэффициент диффузии носителей заряда в ИПЭК на три порядка меньше по сравнению с пленками полимера. Это отрицательно сказывается на электрохромных свойствах и их стабильности. Пленки дисперсий ПВ/ПСС демонстрируют уменьшение электрохромного контраста, при этом времена переключения многократно увеличиваются по сравнению с пленками ПВ. Происходит быстрая деградация электрохромной стабильности и времени отклика. Образцы ПВ теряют около 10-15% контраста после 45 циклов переключения в то время, как пленки дисперсий ПВ/ПСС теряют до 70%. Уменьшение электрохромного контраста пленок ПВ/ПСС можно связать с уменьшением доступных редокс-активных групп.

В **Заключении** сформулированы и перечислены основные результаты и выводы по работе. Основные выводы соответствуют положениям, выносимым на защиту.

Основные результаты и выводы работы

1. Разработана методика получения стабильных дисперсий МУНТ. Показано, что ПВ является стабилизирующим агентом для МУНТ в полярном растворителе.
2. Установлено, что введение МУНТ способствует улучшению транспорта носителей зарядов в пленках ПВ/МУНТ по сравнению с пленками ПВ, что

выражается уменьшением гистерезиса между редокс-пиками и ростом коэффициента диффузии носителей заряда. Это приводит к сокращению времен переключения при сохранении других электрохромных характеристик.

3. Установлено, что условием улучшения электрохромных свойств композитов ПВ/МУНТ является образование перколяционной сетки МУНТ. При образовании перколяционной сетки МУНТ электропроводность пленок композитов ПВ/МУНТ увеличивается на 5 порядков по сравнению с пленками ПВ.
4. Разработана методика получения интерполиэлектrolитных комплексов на основе ПВ/ПСС. Установлено, что независимо от первоначального мольного соотношения компонентов состав нерастворимого ИПЭК постоянный, осново-мольное соотношение между компонентами 4/5.
5. Показано, что образование нерастворимых ИПЭК ПВ/ПСС приводит к значительному затруднению транспорта носителей заряда: коэффициент диффузии носителей заряда в ИПЭК на три порядка меньше по сравнению с пленками ПВ. Электрохромные пленки дисперсий ПВ/ПСС демонстрируют уменьшение электрохромного контраста, многократное увеличение времен переключения и быструю деградацию электрохромных свойств по сравнению с пленками ПВ. Уменьшение электрохромного контраста пленок дисперсий ПВ/ПСС можно связать с уменьшением доступных редокс-активных групп.

Основные публикации по теме диссертации

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

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

Тезисы конференций:

1. Петров М.М., Пичугов Р.Д., Фролов Д. Г., Антипов А.Е., Махаева Е.Е. Исследование взаимосвязи электрохромных свойств солей поли(пиридиний) трифлата с его системами ионной и электронной проводимости // XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019», Москва, 8-12 апреля 2019 года
2. Malyshkina I., Pichugov R., Makhaeva E.E., Conductivity percolation and electrochromic properties in carbon nanotube/poly(pyridinium triflate) composites // 10th Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications, Брюссель, 26-31 августа 2018 года.
3. Malyshkina I., Pichugov R., Makhaeva E., Dielectric and conductivity studies of Polypyridinium triflate with carbon nanotubes // 9th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications, Пиза, 11-16 сентября 2016 года.
4. Pichugov R.D., Malyshkina I.A., Makhaeva E.E., Effect of carbon nanotubes on the electrochromic properties of poly(pyridinium triflate) // 11-th International symposium on polyelectrolytes, Москва, 27-30 июня 2016 года.
5. Petrov M., Pichugov R., Keshtov M., Makhaeva E. Interpolyelectrolyte complexes of poly(pyridinium)-poly(styrene sulfonate): electrochromic properties // 11-th International symposium on polyelectrolytes, Москва, 27-30 июня 2016 года

6. Petrov M. M., Pichugov R.D., Makhaeva E.E. Electrochromic properties of Poly(pyridinium triflate)/ Poly (styrene sulfonate) interpolymer complex // International Fall School on Organic Electronics (IFSOE 2014), Московская область, 21-26 сентября 2014 года.
7. Pichugov R.D., Petrov M.M., Makhaeva E.E. Poly(pyridinium) triflate/ Poly (styrene sulfonate) Complex: Preparation, Characterization and Electrochromic Properties // XII International Conference on Nanostructured Materials, Москва, 13-18 июня 2014 года
8. Пичугов Р.Д., Петров М.М. Электрохромные свойства интерполимерного комплекса полипиридиния трифлата/полистиролсульфоната // XIII конференция студентов и аспирантов Научно-образовательного центра по физике и химии полимеров, Москва, 29 ноября 2013 года
9. Пичугов Р.Д., Петров М.М. Влияние полистирол сульфокислоты на электрохромные свойства поливиологена, XX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013», Москва, 9-12 апреля 2013 года