

06.1;07.3

Сравнительное исследование электрохромных свойств слоев полианилин—поликислота, нанесенных методами спрей-распыления и полива с добавлением углеродных нанотрубок

© А.А. Некрасов, О.Л. Грибкова, Т.В. Кривенко

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
E-mail: secp@elchem.ac.ru

Поступило в Редакцию 17 мая 2021 г.

В окончательной редакции 17 мая 2021 г.

Принято к публикации 18 октября 2021 г.

Исследовано влияние метода нанесения (спрей-распыление или полив на горизонтальную подложку) на электрохромные характеристики слоев водорастворимого комплекса полианилина с поликислотой. Показано, что при добавлении одностенных углеродных нанотрубок слою комплекса полианилина с поликислотой, полученные масштабируемым методом спрей-распыления, демонстрируют высокие значения скорости окрашивания и электрохромной эффективности.

Ключевые слова: полианилин, электрохромизм, поликислота, углеродные нанотрубки.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.02.51923.18875

Электрохромные материалы находят все большее применение в строительстве („умные окна“ с переменным свето- и теплопропусканием), авиа- и автоиндустрии („умные окна“ и зеркала заднего вида с переменным отражением), для адаптивной маскировки. Среди полимерных электрохромных материалов одним из наиболее перспективных является полианилин (ПАНИ), в особенности водорастворимые композиции на его основе [1]. Ранее нами была разработана композиция на основе водорастворимого комплекса ПАНИ с поликислотой для нанесения функциональных слоев солнечных элементов методом струйной печати [2,3]. Однако этот метод больше подходит для формирования тонких равномерных слоев, необходимых в органической электронике. Для быстрого получения широкоформатных электрохромных слоев предпочтительно использовать более технологичные методы, такие как спрей-распыление. В литературе метод спрей-распыления для изготовления электрохромных устройств упоминается в основном в связи с водорастворимой полимерной композицией поли-3,4-этилендиокситиофена с полистиролсульфонатом [4–6], широко применяемой в органической оптоэлектронике.

Для изготовления электрохромных слоев на основе ПАНИ этот метод ранее применялся с использованием в качестве субстанции для распыления суспензии наночастиц оксида кремния, покрытых ПАНИ [7], или водных композиций, полученных методом ферментативного синтеза ПАНИ в присутствии галловой кислоты и полистиролсульфоната [8].

В настоящей работе проведено исследование электрохромных характеристик слоев на основе комплексов ПАНИ с другой популярной поликислотой — поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислотой (ПАМПСК).

Водорастворимая электрохромная композиция была получена посредством окислительной (персульфат аммония) полимеризации анилина в водном растворе ПАМПСК аналогично приготовлению композиций для струйной печати [2], где оптимальное соотношение ПАНИ:ПАМПСК в реакционной смеси составляло 1:1.5. Электрохромные слои наносили из раствора с концентрацией 3.8 mg/ml на оптически прозрачные электроды FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) с сопротивлением $\sim 7 \Omega/\square$ двумя методами: 1) полив на горизонтально установленную подложку с последующей сушкой в течение 24 h при комнатной температуре в насыщенной водяными парами атмосфере (под чашкой Петри с зазорами); 2) спрей-распыление на разогретую ($\sim 70^\circ\text{C}$) горизонтально установленную подложку с расстояния 20 см при помощи аэрографа.

Для увеличения скорости электрохромного отклика были также приготовлены композиции с добавлением одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в количестве от 2 до 4 mass% в твердом слое ПАНИ–ПАМПСК. Суспензию ОУНТ в воде готовили при ультразвуковой обработке (40 min) с последующим центрифугированием (6000 rpm, 1.5 h) для осаждения крупных агломератов. Суспензию ОУНТ смешивали с раствором ПАНИ–ПАМПСК в необходимом соотношении и подвергались ультразвуковой обработке (10 min). Были получены следующие образцы электрохромных слоев: П — полив; ПН-2 — полив с 2 mass% ОУНТ; ПН-4 — полив с 4 mass% ОУНТ; С — спрей; СН-2 и СН-4 — спрей с содержанием ОУНТ 2 и 4 mass% соответственно.

Морфологию поверхности слоев, нанесенных методом спрей-распыления, исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на АСМ-микроскопе EnviroScope с контроллером Nanoscope V (Bruker).

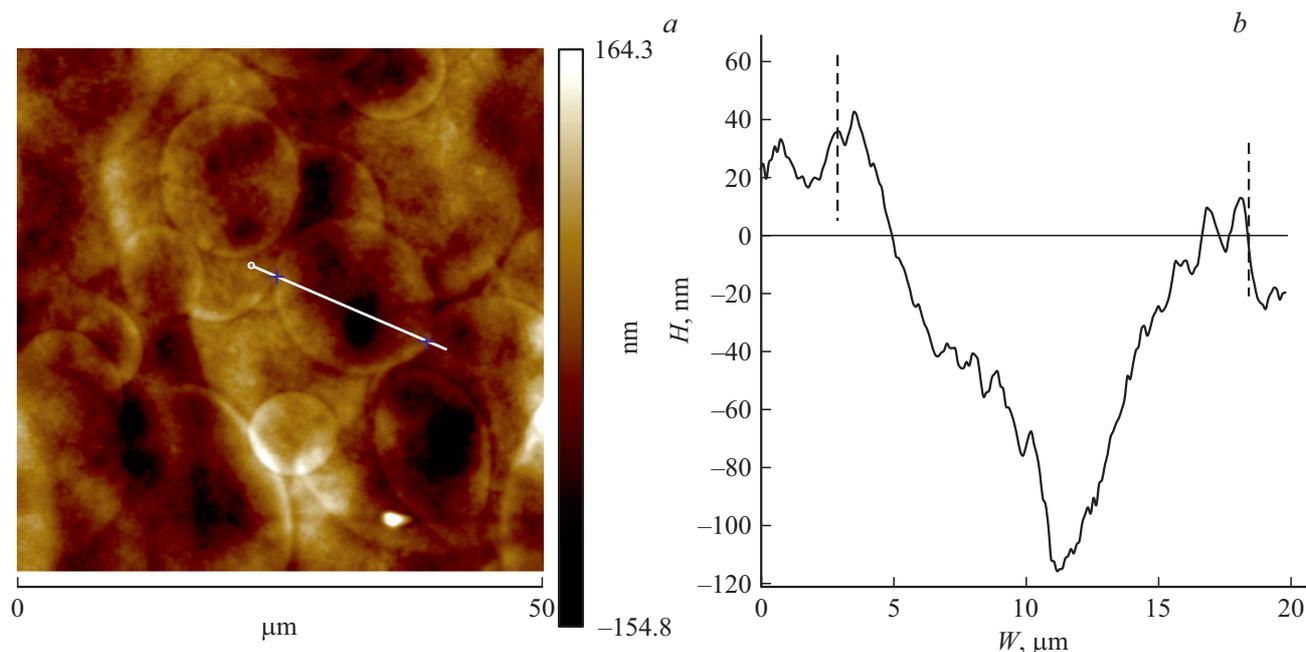


Рис. 1. *a* — АСМ-изображение электрохромного слоя на основе комплекса ПАНИ–ПАМПСК, нанесенного методом спрей-распыления; *b* — профиль сечения вдоль светлой линии на части *a*.

Электрохромные характеристики слоев измеряли в 1М водном растворе HCl в 2 см спектрофотометрической кювете, в которой с помощью тefлоновой крышки-держателя фиксировали рабочий FTO-электрод с пленкой ПАНИ–ПАМПСК, Pt-противоэлектрод и солевой мостик в объем для электрода сравнения — насыщенный хлорид-серебряный электрод (НХСЭ). Потенциал в виде трехкратной последовательности ступеней $-0.2\text{ V (10 s)} \rightarrow +0.8\text{ V (10 s)} \rightarrow -0.2\text{ V (10 s)}$ (относительно НХСЭ) подавали на рабочий электрод с помощью потенциостата/гальваностата НА-501G (Hokuto Denko) и регистрировали переходные токи на цифровом осциллографе Nicolet 2090. Переходные кривые оптического поглощения регистрировали с временным шагом 0.1 s на сканирующем спектрофотометре Avantes 2048 одновременно на трех длинах волн (с усреднением в диапазоне $\pm 3\text{ nm}$): 755, 690 и 570 nm.

На рис. 1, *a* представлено АСМ-изображение нанесенного методом спрей-распыления электрохромного слоя комплекса ПАНИ–ПАМПСК. Видно, что слой составлен преимущественно из круглых высохших капель, в центре которых, согласно профилю сечения (рис. 1, *b*) вдоль светлой линии, наблюдается провал. Такая гетерогенная структура, состоящая из отдельных высохших капель, может (как показано далее) сильно влиять на скорость оптического отклика.

На рис. 2 представлены переходные кривые оптического поглощения в третьем цикле окрашивания/обесцвечивания, а также нормированного оптического поглощения для фронта окрашивания электрохромного слоя на различных длинах волн, которые были выбраны на основании результатов анализа спектров

ПАНИ [9,10]: 755 nm — поляронное поглощение эмеральдиновой формы; 570 nm — поглощение хиноидной формы ПАНИ. При 690 nm наблюдается максимальный (рис. 2, *a*) динамический диапазон изменения оптического поглощения, составляющий 1.0 ± 0.1 единиц поглощения для всех образцов. На переходных кривых при 755 nm (рис. 2, *b*) после фронта роста поглощения для всех образцов наблюдается падение, связанное с трансформацией поляронной формы ПАНИ в хиноидную.

На основании переходных кривых определяли времена (СТ 90% — coloration time) достижения 90% динамического диапазона, представленные в таблице. На основании СТ 90%, интегрируя переходные кривые тока, рассчитывали заряд на единицу площади электрода, необходимый для достижения 90% динамического диапазона. Отношение 90% динамического диапазона к удельному заряду дает значение электрохромной эффективности (СЕ 90% — coloration efficiency). Для сравнения электрохромного отклика на разных длинах волн использована нормированная электрохромная эффективность (NCE 90%), рассчитанная путем нормирования значений поглощения на динамический диапазон для каждой спектральной области.

Как видно из таблицы, нанесенные методом спрей-распыления слои без добавления ОУНТ заметно уступают в скорости окрашивания и электрохромной эффективности слоям, полученным путем полива.

Добавление ОУНТ закономерно увеличивает электрохромную эффективность всех слоев в области 690 nm, причем при содержании ОУНТ 4 mass% нанесенный методом спрей-распыления слой уже превосходит по этому параметру полученный путем полива слой без содержа-

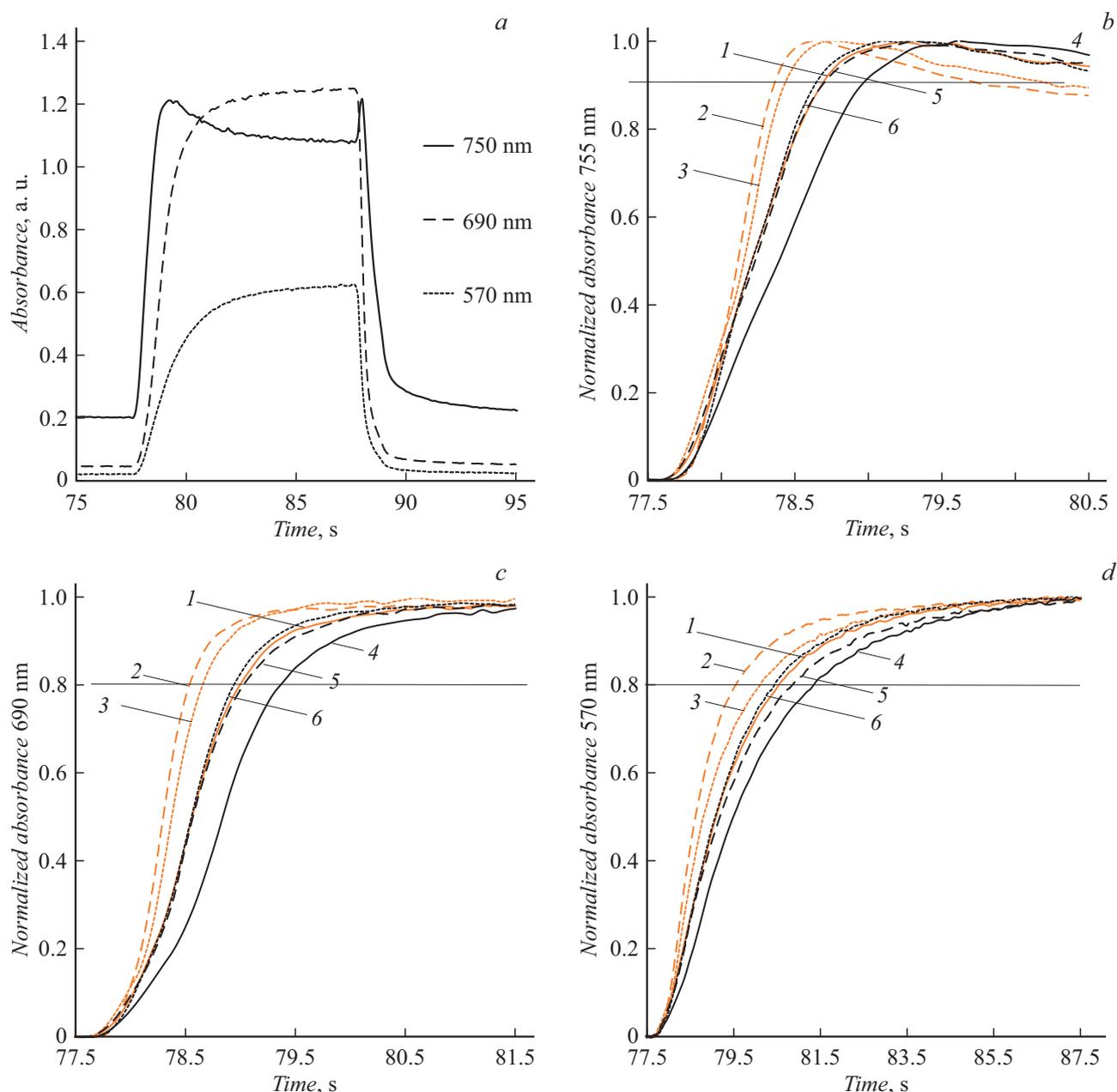


Рис. 2. Переходные кривые оптического поглощения (*a*) для образца П и нормированного оптического поглощения на длинах волн 755 (*b*), 690 (*c*) и 570 nm (*d*) при подаче ступени потенциала $-0.2\text{ V} - +0.8\text{ V}$ (НХСЭ) в третьем цикле окрашивания-обесцвечивания на электрохромные образцы П (1), ПН-2 (2), ПН-4 (3), С (4), СН-2 (5), СН-4 (6).

ния ОУНТ. Добавление ОУНТ по-разному сказывается на быстроте и эффективности окрашивания НСЕ в различных областях спектра. В области поглощения 755 nm проводящих поляронных фрагментов время реакции закономерно сокращается, а электрохромная эффективность растет. В области 570 nm (полупроводниковая хиноидная форма) время электрохромной реакции пленок заметно увеличивается. При этом в образце ПН-4 время реакции при 570 nm больше, чем в образце ПН-2. Аналогично снижается отношение значений НСЕ при 755 и 570 nm с 0.78 (ПН-2) до 0.69 (ПН-4),

т.е. добавление 2 mass% ОУНТ улучшает равномерность электрохромного отклика по спектру, а добавление сверх 2 mass% ухудшает.

Напротив, для слоев, полученных спрей-распылением, с ростом содержания ОУНТ изменений в равномерности электрохромного отклика по спектру практически не происходит, наблюдается лишь рост электрохромной эффективности.

Такие различия можно объяснить следующим образом. Пленки, полученные методом полива, формируются медленно, и присутствующие в них ОУНТ в

Электрохромные характеристики слоев ПАНИ–ПАМПСК, полученных поливом (П) и спрей-распылением (С) с различным содержанием ОУНТ (ПН, СН)

Образец	СТ 90%, s			СЕ 90%, cm ² · C ⁻¹ 690 nm	NCE 90%, cm ² · C ⁻¹		
	755 nm	690 nm	570 nm		755 nm	690 nm	570 nm
П	1.08	1.72	4.20	194	184	157 (0.85)	130 (0.71)
ПН-2	0.76	1.14	2.90	363	334	305 (0.91)	260 (0.78)
ПН-4	0.84	1.28	3.70	316	354	295 (0.83)	243 (0.69)
С	1.36	2.24	5.30	156	160	136 (0.85)	111 (0.69)
СН-2	1.08	1.82	4.70	176	174	144 (0.83)	116 (0.67)
СН-4	1.04	1.74	4.04	196	209	171 (0.82)	142 (0.68)

Примечание. В последних двух столбцах в скобках указано отношение NCE 90% для 690 и 570 nm к NCE 90% для 755 nm.

результате взаимного ориентирования имеют возможность сформировать подобие пространственной сетки, по которой носители заряда переносятся с большой скоростью. Это приводит к заметно большим значениям электрохромной эффективности. Кроме того, медленное высыхание полученных методом полива слоев способствует оптимальной ориентации цепей ПАНИ относительно ОУНТ. В результате увеличивается скорость распространения фронта второй стадии окисления (эмеральдин–пернигранилин) в глубь пленки и выравнивается скорость электрохромного отклика по спектру. Добавление ОУНТ сверх 2 mass% создает заряд-транспортные каналы „в обход“ электрохромного вещества, и протекание по ним тока не приводит к окрашиванию. Напротив, в слоях, полученных спрей-распылением на горячую подложку, формирование такой пространственной сетки маловероятно, и добавление ОУНТ с учетом заметной гетерогенности таких слоев (рис. 1) способствует лишь облегчению переноса тока между границами высохших капель.

Таким образом, несмотря на то что электрохромные слои ПАНИ–ПАМПСК, полученные легкомасштабируемым и технологичным методом спрей-распыления, уступают по электрохромной эффективности слоям, полученным методом полива, их характеристики могут быть значительно улучшены путем добавления углеродных нанотрубок.

Благодарности

АСМ-исследования выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания ИФХЭ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] О.Д. Якобсон, О.Л. Грибкова, А.А. Некрасов, В.А. Тверской, В.Ф. Иванов, П.В. Мельников, Е.А. Поленов, А.В. Ванников, *Физикохимия поверхности и защита материалов*, **52** (6), 613 (2016). DOI: 10.7868/S0044185616060231 [O.D. Yakobson, O.L. Gribkova, A.A. Nekrasov, V.A. Tverskoi, V.F. Ivanov, P.V. Mel'nikov, E.A. Polenov, A.V. Vannikov, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, **52** (6), 1005 (2016). DOI: 10.1134/S207020511606023X].
- [2] О.Л. Грибкова, Л.В. Сафьянова, А.Р. Тамеев, Д.А. Лыпенко, В.А. Тверской, А.А. Некрасов, *Письма в ЖТФ*, **44** (6), 34 (2018). DOI: 10.21883/PJTf.2022.02.51923.18875 [O.L. Gribkova, L.V. Saf'yanova, A.R. Tameev, D.A. Lypenko, V.A. Tverskoi, A.A. Nekrasov, *Tech. Phys. Lett.*, **44** (3), 239 (2018). DOI: 10.1134/S1063785018030173].
- [3] О.Л. Грибкова, В.А. Кабанова, А.Р. Тамеев, А.А. Некрасов, *Письма в ЖТФ*, **45** (17), 8 (2019). DOI: 10.21883/PJTf.2019.17.48215.17875 [O.L. Gribkova, V.A. Kabanova, A.R. Tameev, A.A. Nekrasov, *Tech. Phys. Lett.*, **45** (9), 858 (2019). DOI: 10.1134/S1063785019090050].
- [4] C. Graßmann, M. Mann, L. Van Langenhove, A. Schwarz-Pfeiffer, *Sensors*, **20** (19), 5691 (2020). DOI: 10.3390/s20195691
- [5] K.W. Kim, S.B. Lee, S.H. Kim, H.C. Moon, *Org. Electron.*, **62**, 151 (2018). DOI: 10.1016/j.orgel.2018.07.033
- [6] C.W. Chang-Jian, E.C. Cho, S.C. Yen, B.C. Ho, K.C. Lee, J.H. Huang, Y.S. Hsiao, *Dyes Pigments*, **148**, 465 (2018). DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.09.026
- [7] S. Zhang, S. Chen, F. Hu, R. Xu, B. Yan, M. Jiang, Y. Gu, F. Yang, Y. Cao, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **200**, 109951 (2019). DOI: 10.1016/j.solmat.2019.109951
- [8] J. Díaz-Sánchez, A. Rosas-Aburto, E. Vivaldo-Lima, J.M. Hernández-Alcántara, I. Gracia-Mora, H. Vázquez-Torres, L.C. Ordóñez, P. Roquero, M. Gimeno, *Synth. Met.*, **223**, 43 (2017). DOI: 10.1016/j.synthmet.2016.11.038
- [9] A.A. Nekrasov, V.F. Ivanov, A.V. Vannikov, *J. Electroanal. Chem.*, **482**, 11 (2000). DOI: 10.1016/S0022-0728(00)00005-X
- [10] А.А. Некрасов, В.Ф. Иванов, А.В. Ванников, *Электрохимия*, **36** (8), 1001 (2000). [A.A. Nekrasov, V.F. Ivanov, A.V. Vannikov, *Russ. J. Electrochem.*, **36** (8), 883 (2000). DOI: 10.1007/BF02757063].