

СПЕКТРОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК PEDOT/WO₃

УДК 544.138:544.65
БАК: 02.00.05

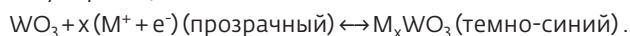
Кукушкина О.В., Смирнова Е.А., Жужельский Д.В., к.х.н., ООО "ОмЛиберСайнс",
d.zhuzhelsky@ohmliberscience.ru

На оптически прозрачном электроде (FTO-электрод) электрохимическим осаждением оксида вольфрама из метастабильного кислого раствора поливольфрамовой кислоты в тонкую пленку поли-3,4-этилендиокситиофена получена композитная пленка поли-3,4-этилендиокситиофена/оксида вольфрама (PEDOT/WO₃). Изучены *in situ* электронные спектры композиционных пленок PEDOT/WO₃ и их компонентов: полимера PEDOT и оксида вольфрама при различных электродных потенциалах. В целом хорошая аддитивность спектров композиционного материала и его отдельных компонентов позволяет заключить, что между его компонентами нет видимых специфических химических взаимодействий, помимо электростатических.

ВВЕДЕНИЕ

Электрохромизм означает стойкие и обратимые изменения оптических свойств под действием электрического тока в результате электрохимической реакции. В последние годы электрохромным материалам [1–14] уделяется большое внимание во многих перспективных приложениях, таких как интеллектуальные окна для энергоэффективных зданий, самозатемняющиеся задние зеркала для автомобилей, информационные дисплеи и электрохромные электронные кожи, устройства хранения энергии, включая электрохромные суперконденсаторы и электрохромные батареи и т.д. [15–19]. Типичное электрохромное устройство – это многослойная структура, состоящую из прозрачного проводника, электрохромной пленки, слоя электролита и пленки для хранения ионов. При импульсе напряжения электрохромный слой, например на основе комбинации органических и неорганических соединений, меняет свои оптические свойства (обычно коэффициент пропускания видимого света) и может легко вернуться в обесцвеченное исходное состояние.

Один из наиболее известных и повсеместно распространенных неорганических электрохромных материалов – оксид вольфрама WO₃. Изменение его окраски с прозрачного на темно-синий при катодном заряде определяется интеркаляцией катионов, таких как H⁺, Li⁺, Na⁺, сопровождающих электроны, при восстановлении W⁶⁺ до W⁵⁺. Обратимое электрохромное явление соответствует реакции:



Электрохромные характеристики WO₃ сильно зависят от его кристаллической структуры и размера частиц. Поэ-

тому эффективная стратегия улучшения этих характеристик пленки WO₃ – наноструктурирование [20, 21].

Оксид вольфрама привлекателен для включения в проводящие полимеры при получении электрохромных гибридных материалов. В обычных условиях проводящие полимеры проявляют интересные оптические свойства с разнообразными вариациями цвета за счет наличия нескольких редокс-состояний. Однако скорости переключения окраски у них низки из-за медленного перемещения зарядкомпенсирующих ионов-допантов в объеме материала. С другой стороны, у наноструктур на основе оксидов металлов велико отношение площади поверхности к объему, их структура хорошо пространственно организована, что облегчает процессы ионно-электронного транспорта и способствует обратимости переключения [15, 16]. Наноконпозиты проводящих полимеров и WO₃ обещают преимущества синергетического влияния оксида вольфрама на электрохромные свойства проводящего полимера, демонстрируя как улучшенные электрохромные свойства, так и более высокие скорости переключения и эффективность окрашивания [10–14].

Ранее уже сообщалось о получении ряда электрохромных наноконпозитов, основанных на включении наноструктур WO₃ в матрицы проводящих полимеров, таких как полианилин (PANI) [7, 8, 11, 13, 14] и поли-3,4-этилендиокситиофен (PEDOT) [9, 10, 14, 16, 18]. Данная работа посвящена исследованию электрохромных свойств композита, полученного электроосаждением оксида вольфрама на проводящую полимерную пленку PEDOT, полученного из метаста-



Рис.1. Потенциостат-гальваностат CORRTEST CS350 со встроенным модулем FRA

бильного кислого раствора изополифраматов. Как и ожидалось, электронные спектры поглощения композитного материала сочетают полосы поглощения, характерные для спектров полимера PEDOT и оксида вольфрама. Однако были обнаружены некоторые особенности, свидетельствующие о том, что доля полос поглощения, связанных с вкладом двух основных окисленных форм в полимере – поляронов и биполяронов, меняется в композите по сравнению с исходной полимерной пленкой, что связано с влиянием оксида вольфрама.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез пленок PEDOT проводили в гальваностатических условиях при плотности тока $j \sim 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ на поверхности стекол с тонким слоем оксида олова, легированного фтором (SnO_2/F , FTO-электроды, Sigma-Aldrich). Пленки осаждали из растворов, содержащих 0,05 М 3,4-этилендиокситиофена (EDOT) и 0,5 М перхлората лития (LiClO_4) в ацетонитриле (ACN) [22]. Электроосаждение оксида вольфрама проводили из метастабильного кислого раствора изополивольфрамата, содержащего 0,005 М вольфрамата натрия (Na_2WO_4) и 0,5 М серной кислоты (H_2SO_4) согласно процедуре [23].

Все растворы готовились на основе бидистиллированной воды. H_2SO_4 (18 М) дважды перегонялась в вакууме. Применялись следующие реактивы: вольфрамат натрия дигидрат х.ч., перхлорат лития (Sigma-Aldrich, ACSreagent), ацетонитрил ч.д.а. и 3,4-этилендиокситиофен 97% (Sigma-Aldrich).

Электронные спектры поглощения пленок на FTO-электроде регистрировались сканирующим спектро-

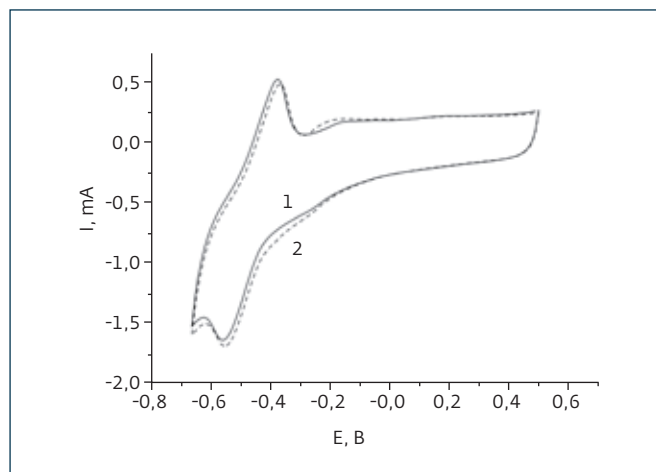


Рис.2. Циклические вольтамперограммы пленки PEDOT/ WO_3 на FTO-электроде в 0,5 М H_2SO_4 ($v=50 \text{ V/B/c}$): 1 – свежесинтезированная пленка, 2 – после проведения эксперимента

фотометром Shimadzu UV-1700 (Shimadzu Corporation, Япония). FTO-электрод с полимерной или композитной пленкой помещался в электрохимическую ячейку на базе кварцевой фотометрической кюветы, что позволяло *in situ* регистрировать оптические спектры в видимом (400–800 нм), ближнем ИК (800–1100 нм) и УФ (250–400 нм) диапазонах волн. Конструкция кюветы позволяла одновременно проводить спектрофотометрические и электрохимические измерения. Для вольтамперометрических измерений использовался одноканальный потенциостат-гальваностат-FRA CORRTEST CS350 (Wuhan Corrttest Instrument Co., Ltd, Китай) (рис.1).

Потенциал FTO-электрода измерялся относительно хлорид-серебряного электрода ($E = 0,201 \text{ V}$). Вспомогательным электродом служила платиновая сетка большой площади поверхности. Стационарные электронные спектры поглощения регистрировались после достижения стационарного состояния по оптической плотности: устанавливали в предварительных экспериментах, до постоянного значения поглощения при заданном потенциале, обычно 300 с. Сохранение электроактивности пленки контролировали, регистрируя циклическую вольтамперограмму до и после эксперимента. Результаты обрабатывались только в случае воспроизводимости вольтамперных кривых с погрешностью не более 10%. Измерения проводили при температуре $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Циклические вольтамперограммы свежей и после проведения эксперимента композитной пленки PEDOT/

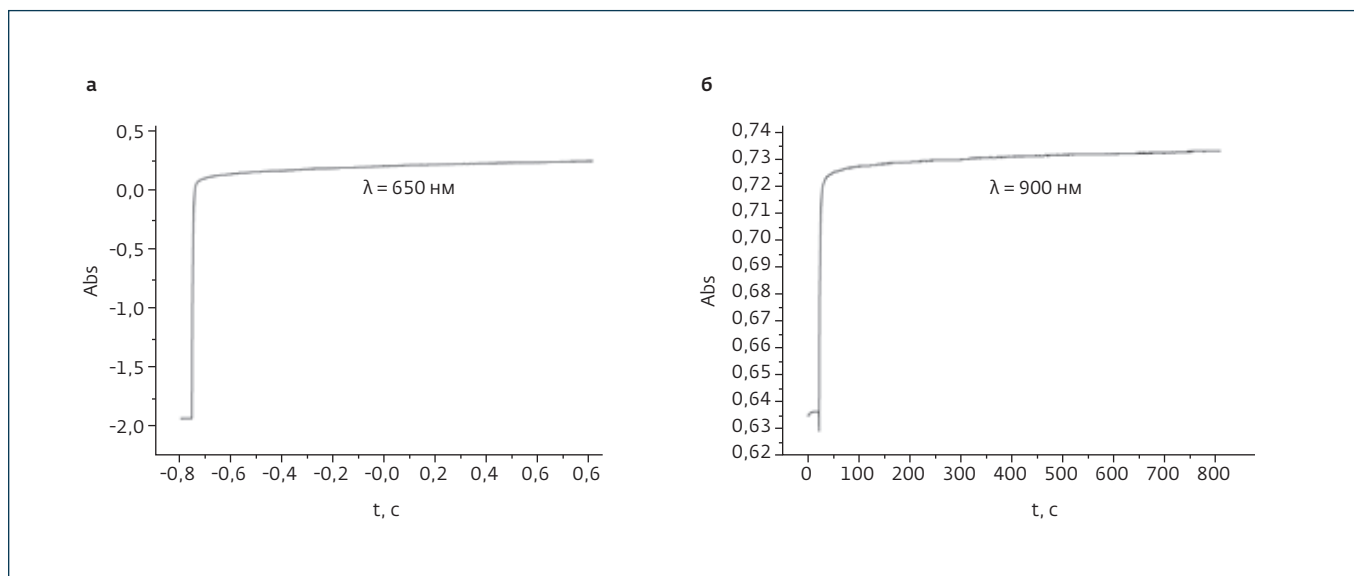


Рис.3. Изменение оптического отклика электродов FTO/PEDOT/WO₃ во времени при E = -0,5 В: а) λ = 650 нм, б) λ = 900 нм

WO₃ на FTO-электроде в растворе 0,5 М H₂SO₄ представлены на рис.2. На фоне токов заряд-разрядных процессов в пленке проводящего полимера PEDOT в области потенциалов от -0,6... -0,2 В проявляется пара хорошо выраженных редокс-пигов, отвечающих процессам перезарядки вольфрама W(VI)/W(V). Видно,

что циклическая вольтамперограмма не претерпевала заметных изменений в ходе экспериментов.

Из зависимости оптической плотности от времени для двух длин волн при импульсном изменении потенциала электрода в пленке PEDOT/WO₃ в пределах от +0,5 до -0,5 В (рис.3) видно, что после наложения заданного скачка потенциала регистрируется достаточно быстрая стабилизация поглощения.

Для выяснения природы полученных пленок были сняты их электронные спектры поглощения. Прежде всего проанализируем спектры поглощения пленки PEDOT (рис.4). Длина волны λ_{max} максимума поглощения восстановленной формы пленки PEDOT составляет около 600 нм и близка к представленным в литературе данным [24, 25]. В спектре проводящего полимера PEDOT присутствуют две изобестические точки: первая λ ~725 нм в области потенциалов от -0,4 до +0,4 В, а при дальнейшем смещении потенциала в положительном направлении появляется вторая точка, при λ = 850 нм. Это объясняется постоянным присутствием в структуре полимера трех основных поглощающих фрагментов, соотношение между которыми определяется величиной потенциала. Первая полоса с выраженным максимумом при λ = 600 нм относится к электронным переходам π→π* в восстановленном состоянии пленки PEDOT [25, 26]. Две другие полосы отвечают окисленным фрагментам пленки: при λ_{max} = 850 нм и при λ_{max} > 1100 нм (не регистрировался в рамках обсуждаемых экспериментов). В целом вид электронных спектров поглощения для пленок PEDOT в водных растворах серной кислоты в зави-

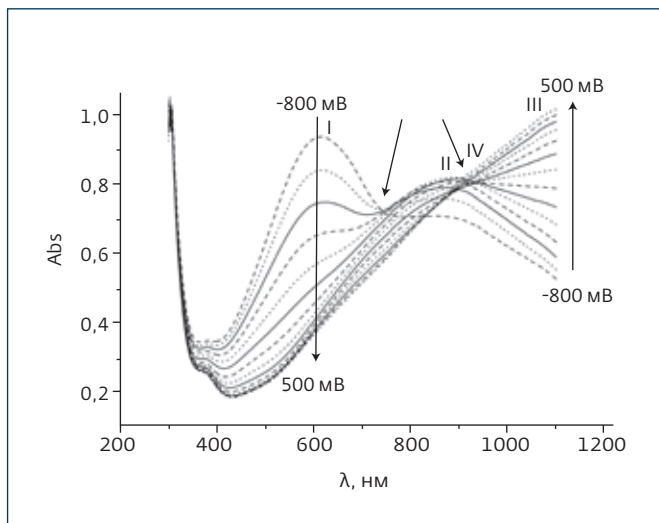


Рис.4. Изменение электронных спектров поглощения пленки PEDOT на FTO-электроде в растворе 0,5 М H₂SO₄ в диапазоне потенциала -0,8-0,5 В (шаг 0,1 В). Стрелками показано направление изменения полосы поглощения при увеличении потенциала, где I – полоса поглощения π→π* электронного перехода, II и III – полосы поглощения окисленных фрагментов, IV – изобестическая точка

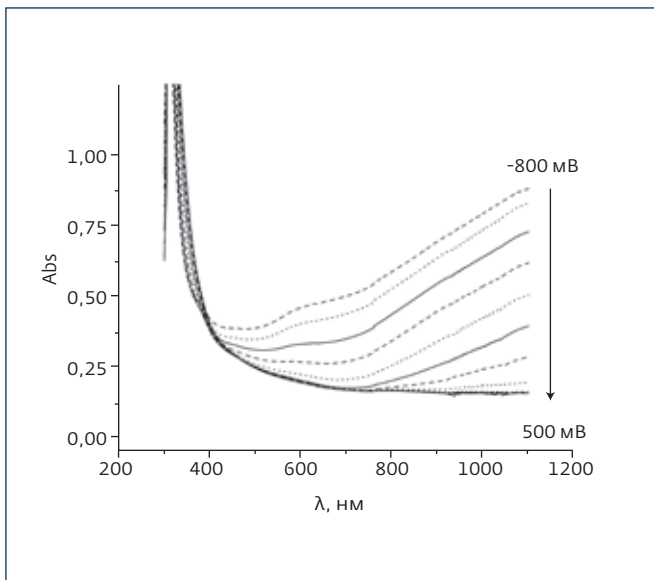


Рис.5. Изменение электронных спектров поглощения пленки оксида вольфрама на FTO-электроде в растворе 0,5 М H_2SO_4 в диапазоне потенциала $-0,8-0,5$ В

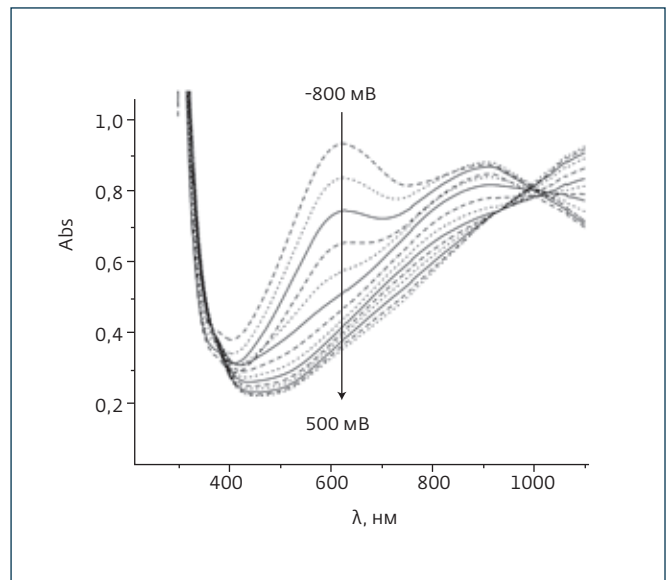


Рис.6. Электронные спектры поглощения пленки PEDOT/ WO_3 на FTO-электроде в растворе 0,5 М H_2SO_4 в диапазоне потенциала $-0,8-0,5$ В

симости от приложенного потенциала имеет много общего с ранее наблюдавшимися данными для других политиофенов [27] и PEDOT в растворах $LiClO_4/CH_3CN$ и Vu_4NPF_6/CH_3CN [26].

На рис.5 показаны типичные электронные спектры пленки оксида вольфрама на FTO-электроде. В области потенциалов от +0,3 до 0,0 В рост поглощения оксида вольфрама происходит преимущественно в ближней ИК-области спектра (800–1100 нм), а при смещении потенциала до $-0,8$ В подключается рост поглощения в видимой части спектра (500–800 нм). Определенно выделяются две основных полосы поглощения с λ_{max} около 610 нм и свыше 1100 нм.

На рис.6 показаны спектры поглощения композитной пленки PEDOT/ WO_3 в 0,5 М H_2SO_4 . Видно, что при включении в состав пленки PEDOT оксида вольфрама происходит ожидаемое сильное изменение вида электронного спектра в области длин волн от 600 до 1100 нм. Заметно исчезновение первой изобестической точки и увеличение оптической плотности в области длин волн 750–900 нм, которые можно связать с параллельным поглощением хромоформными частицами полимера и оксида вольфрама в составе композита при потенциалах $-0,1... -0,8$ В. Кроме того, заметно снижается интенсивность поглощения в третьей полосе поглощения пленки PEDOT, точнее, в ее начальной части, что связано с появлением окисленной (биполярной) формы в составе полимера.

На рис.7 представлены результаты вычитания электронного спектра оксида вольфрама из спектра композитной пленки PEDOT/ WO_3 при одном и том же заданном потенциале. Видно, что форма разностных спектров напоминает спектр оксида вольфрама, полученного электроосаждением на поверхность FTO-электрода (см. рис.5). На спектрах выделяются полосы поглощения с максимумами, близкими к случаю чистого оксида вольфрама – при 610 нм и около 1000 нм. Различие в абсолютной величине поглощения,

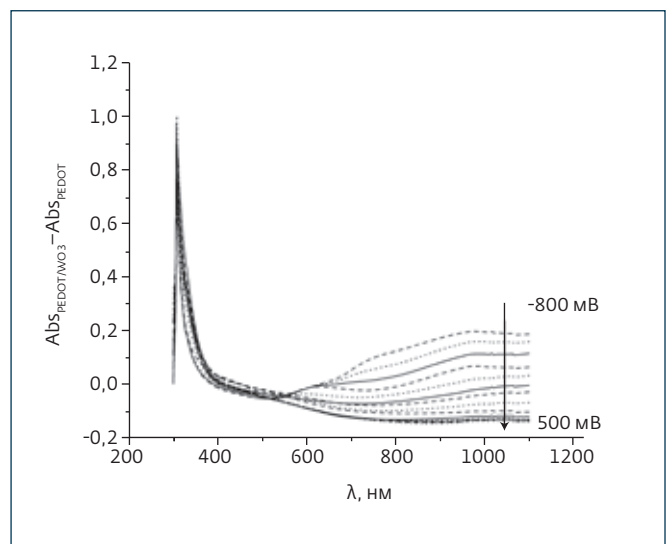


Рис.7. Электронные спектры поглощения в разностной форме $A_{PEDOT/WO_3} - A_{PEDOT}$

по-видимому, определяется различными условиями осаждения оксида вольфрама в пленку полимера и на поверхность чистого FTO-электрода, приводящими к разному количеству осажденного оксида.

Но есть и некоторые принципиальные различия: на спектрах при разных потенциалах отсутствует подъем поглощения в области 1000–1100 нм, выраженный на исходном спектре для WO₃ (см. рис.5). Уменьшение поглощения в области 1000–1100 нм видно и на спектре композитной пленки PEDOT/WO₃ в сравнении с пленкой PEDOT (см. рис.4, 6).

Наиболее вероятная интерпретация гашения полос поглощения биполярных фрагментов PEDOT и оксида вольфрама при λ около 1090 нм состоит в следующем: несмотря на то что по мере увеличения степени допирования полимера (при потенциалах выше 0,6 В) в его составе появляется множество биполярных фрагментов PEDOT, несущих двойной положительный заряд, взаимодействие между анионной формой оксида вольфрама и катионной формой поляронов ведет к стабилизации поляронов

форм и уменьшению степени делокализации заряда. В результате снижается доля биполярных форм, что и проявляется в снижении поглощения в данной области спектра. Таким образом, в композитном материале PEDOT/WO₃ поглощение в области спектра около 1090 нм снижается за счет редокс-взаимодействия полимера и оксида вольфрама.

ВЫВОДЫ

Электронный спектр поглощения композита PEDOT/WO₃ сочетает в себе полосы поглощения полимера PEDOT и оксида вольфрама. Однако мы обнаружили особенности, указывающие на долю полос поглощения в композите PEDOT/WO₃, связанную с вкладом двух основных форм окисления (полярона и биполярона), что указывает на электростатические взаимодействия между оксидом вольфрама и проводящим полимером. Данный эффект существенно не изменяет оптоэлектронные свойства компонентов композита, но приводит к перераспределению долей поляронов и биполярных форм в полимере.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Granqvist C.G., Avendaño E., Azens A.** Electrochromic coatings and devices: survey of some recent advances // *Thin Solid Films*. 2003. Vol. 442. P. 201. doi 10.1016/S0040-6090(03)00983-0.
2. **Somani P.R., Radhakrishnan S.** Electrochromic materials and devices: present and future // *Mater. Chem. Phys.* 2002. Vol. 77. P. 117. DOI:10.1016/S0254-0584(01)00575-2.
3. **Monk P.M.S., Mortimer R.J., Rosseinsky D.R.** Electrochromism and electrochromic devices / Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
4. **Darmawi S., Burkhardt S., Leichtweiss T., Weber D.A., Wenzel S., Janek J., Elm M.T., Klar P.J.** Correlation of electrochromic properties and oxidation states in nanocrystalline tungsten trioxide // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17. P. 15903. DOI:10.1039/C5CP02482J.
5. **Wang J., Khoo E., Lee P.S., Ma J.** Construction of hydrated tungsten trioxide nanosheet films for efficient electrochromic performance // *J. Phys. Chem. C*. 2009. Vol. 113. P. 9655. DOI:10.1021/jp901650v.
6. **Li H., Wang J., Shi G., Wang H., Zhang Q., Li Y.** Construction of hydrated tungsten trioxide nanosheet films for efficient electrochromic performance // *RSC Adv*. 2015. Vol. 5. P. 196. DOI:10.1039/C4RA12099J.
7. **Cai G.F., Tu J.P., Zhou D., Zhang J.H., Wang X.L., Gu C.D.** Dual electrochromic film based on WO₃/polyaniline core/shell nanowire array // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2014. Vol. 122. P. 51. DOI:10.1016/j.solmat.2013.11.015.
8. **Zou B.-X., Liang Y., Liu X.-X., Diamond D., Lau K.-T.** Electrodeposition and pseudocapacitive properties of tungsten oxide/polyaniline composite // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196. P. 4842. DOI:10.1016/j.jpowsour.2011.01.073.
9. **Deepa M., Srivastava A.K., Sood K.N., Murugan A.V.** Nanostructured Tungsten Oxide-Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate)Hybrid Films: Synthesis, Electrochromic Response, and Durability Characteristics // *J. Electrochem. Soc.* 2008. Vol. 155. P. D703. DOI:10.1149/1.2975388.
10. **Kalagi S.S., Dalavi D.S., Mali S.S., Inamdar A.I., Patil R.S., Patil P.S.** Study of Novel WO₃-PEDOT:PSS Bilayered Thin Film for Electrochromic Applications // *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 2012. Vol. 4. P. 1146. DOI:10.1166/nnl.2012.1452.
11. **Zhang K., Li N., Wang Y., Ma X., Zhao J., Qiang L., Hou S., Ji J., & Li Y.** Bifunctional urchin-like WO₃@PANI electrodes for superior electrochromic behavior and lithium-ion battery // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2018. Vol. 29. P. 14803. DOI:10.1007/s10854-018-9617-8.
12. **Kumar R., Pathak D.K., Chaudhary FA.** Current status of some electrochromic materials and devices: a brief review // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2021. Vol. 54. P. 503002. DOI:10.1088/1361-6463/ac10d6.
13. **Meng Y., Yin J., Wang L., Yang X., Li X., Jiang Y.** Facile WO₃@PANI composite film for applications in double-layer photoelectrochromic supercapacitors // *Mater. Lett.* 2023. Vol. 15. P. 133809. DOI:10.1016/j.matlet.2022.133809.
14. **Yue Y., Li H., Li K., Wang J., Wang H., Zhang Q., Li Y., Chen P.** High-performance complementary electrochromic device based on WO₃·0.33H₂O/PEDOT and prussian blue electrodes // *J. Phys. Chem. Solids*. 2017. Vol. 110. P. 2017. DOI:10.1016/j.jpccs.2017.06.02.

15. **Lokhande V.C., Lokhande A.C., Lokhande C.D., Kim J.H., Ji T.** Supercapacitive composite metal oxide electrodes formed with Carbon, Metal Oxides and Conducting Polymers // *J. Alloys. Compd.* 2016. Vol. 685. P.381. DOI:10.1016/j.jallcom.2016.04.242.
16. **Meng Q., Cai K., Chen Y., Chen L.** Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials // *Nano Energy.* 2017. Vol. 36. P. 268. DOI:10.1016/j.nanoen.2017.04.040.
17. **Holze R.** Metal oxides in supercapacitors / Eds D. P. Dubal, P. Gomez-Romero. Amsterdam: Elsevier, 2017, P. 219–245.
18. **Zhuzhelskii D.V., Tolstopjatova E.G., Eliseeva S.N., Ivanov A.V., Miao S., Kondratiev V.V.** Electrochemical properties of PEDOT/WO₃ composite films for high performance supercapacitor application // *Electrochim. Acta.* 2019. Vol. 299. P. 182. DOI:10.1016/j.electacta.2019.01.007.
19. **Xiang H., Deng N., Zhao H., Wang X., Wei L., Wang M., Cheng B., Kang W.** A review on electronically conducting polymers for lithium-sulfur battery and lithium-selenium battery: Progress and prospects // *J. Energy Chem.* 2022. Vol. 66. P. 30. DOI:10.1016/j.jechem.2020.10.029.
20. **Cong S., Geng F., Zhao Z.** Tungsten Oxide Materials for Optoelectronic Applications // *Adv Mater.* 2016. Vol.25. P. 10518. DOI:10.1002/adma.201601109.
21. **Zhou D., Xie D., Xia X., Wang X., Gu G., Tu J.** All-solid-state electrochromic devices based on WO₃ NiO films: material developments and future applications // *Sci. China: Chem.* 2016. Vol. 60 P. 3. DOI:10.1007/s11426-016-0279-3
22. **Tolstopjatova E.G., Eliseeva S.N., Nizhegorodova A.O., Kondratiev V.V.** Electrochemical Properties of Composite Electrodes, Prepared by Spontaneous Deposition of Manganese Oxide into Poly-3,4-ethylenedioxythiophene // *Electrochim. Acta.* 2015. Vol. 173. P. 40. DOI:10.1016/j.electacta.2015.05.033.
23. **Zhuzhel'skii D.V., Yalda K.D., Spiridonov V.N., Apraksin R.V., Kondrat'ev V.V.** Synthesis and special features of electrochemical behavior of tungsten oxide deposited on various substrates// *Russ. J. General Chem.* 2018, Vol. 88. N. 3. P. 520. DOI:10.1134/S1070363218030209.
24. **Толстопятова Е.Г., Погуляйченко Н.А., Елисеева С.Н., Кондратьев В.В.** Спектроэлектрохимическое исследование пленок поли-3, 4-этилендиокситиофена в присутствии разных фоновых электролитов // *Электрохимия.* 2009. Т. 45. № 3. С. 270.
25. **Tourillon G.** Polythiophene and its derivatives. // *Handbook of Conducting Polymers / Ed T.A. Skotheim.* N.Y.: Marcel Dekker, 1986, P. 293-350.
26. **Inzelt G., Pineri M., Schultze J.W., Vorotyntsev M.A.** Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects // *Electrochim. Acta.* 2000. Vol. 45. P. 2403. DOI:10.1016/S0013-4686(00)00329-7.
27. **Groenendaal L., Jonas F., Freitag D., Pielartzik H., Reynolds J.R.** Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future // *Adv. Mater.* 2000. Vol. 12. P. 481. DOI:10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C.

РЕКЛАМА

Не только квадрат... и не только черный



28-я международная специализированная выставка

Интерлакокраска

Россия, Москва, ЦВК «ЭКСПОЦЕНТР»

Салоны:

- «Обработка поверхности»
- «Покрытия со специальными свойствами»
- «Защита от коррозии»

Организатор: АО «ЭКСПОЦЕНТР»

При поддержке:

- Министерства промышленности и торговли РФ
- Российского Союза химиков
- ОАО «НИИТЭХИМ»
- Ассоциации «Союзкраска»
- Российского химического общества им. Д.И. Менделеева

Под патронатом ТПП РФ



Реклама 12+

www.interlak-expo.ru



ЭКСПОЦЕНТР