

УДК 541.13:547.73-126

Электрохимия и спектроэлектрохимия электронпроводящих политиофенов

Н. М. Алпатова, Е. В. Овсянникова

НИНЕЛЬ МИХАЙЛОВНА АЛПАТОВА — доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории межфазных границ и электрокатализа Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. Область научных интересов: физическая химия и электрохимия электроактивных полимеров, разработка новых композитов на их основе.

ЕЛЕНА ВИКТОРОВНА ОВСЯННИКОВА — кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории межфазных границ и электрокатализа Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. Область научных интересов: электрохимия сольватированных электронов, электрохимия и спектроэлектрохимия проводящих полимеров.

119991 Москва ГСП-1, Ленинский просп., 31, ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, тел. (095)955-40-23, факс (495)952-08-46, E-mail alpatova@elchem.ac.ru

Введение

Политиофены, свойствам которых посвящен обзор, относятся к обширному классу электроактивных полимеров (ЭАП). Так принято называть полимеры, физические и химические свойства которых резко зависят от степени их редокс-превращений. Эти превращения можно осуществлять как химическим методом (добавлением окислителей или восстановителей), так и путем изменения потенциала электрода с нанесенной пленкой ЭАП.

Основным параметром ЭАП, который меняется в процессе их редокс-превращений, является электропроводность. Именно эта характеристика ЭАП при их определенных редокс-состояниях приводит к тому, что иногда для обозначения таких полимеров используют термин «проводящие полимеры».

Начало исследований ЭАП в нашей стране [1, 2] является закономерным продолжением работ по физической химии и электрохимии полимеров и органических полупроводников, начатых в Институте электрохимии РАН по инициативе академика А.Н. Фрумкина в 1958 г. [3]. Значимость этой области науки — физической химии проводящих полимеров была подтверждена присуждением в 2000 г. Нобелевской премии по химии трем ученым, внесшим большой вклад в современный этап развития этого направления — Алану Хигеру (США), Алану МакДайармиду (США) и Хидеки Ширакаве (Япония). Их первая работа по проводящим полимерам опубликована в 1977 г. [4].

ЭАП можно условно разделить на электронпроводящие (ЭП) и редокс-полимеры. Первые представляют собой полисопряженные π -электронные системы, в которых электропроводность обусловлена делокализованными носителями. Области полисопряжения в таких полимерах имеют большую протяженность. Редокс-полимеры представляют собой полимерную матрицу с низкой проводимостью, в которой находят-

ся неподвижные редокс-центры. Электропроводность редокс-полимеров на несколько порядков ниже электропроводности ЭП, и она осуществляется путем переноса электронов между редокс-центрами. Оба класса ЭАП можно обратимо допировать путем инъекции положительного или отрицательного заряда. Вход соответствующих противоионов обеспечивает электронейтральность матрицы окисленного или восстановленного полимера.

Политиофены являются типичными представителями ЭП и могут служить модельными системами для изучения общих закономерностей редокс-превращений ЭП. Как и все основные классы ЭП, политиофены легко претерпевают анодное допирование в апротонных растворителях, где этот процесс протекает наиболее обратимо и стабильно.

Катодное допирование — процесс, известный далеко не для всех классов ЭП. На диаграмме (рис. 1) представлены области потенциалов анодного и катодного допирования некоторых ЭП. Эти величины, как

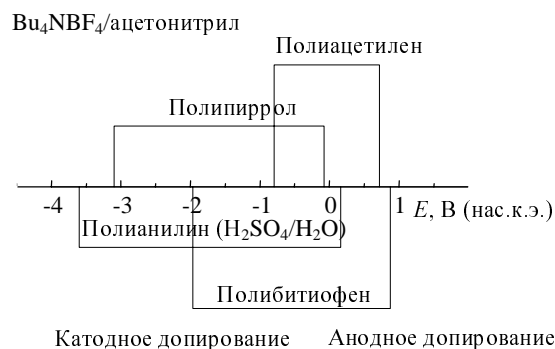


Рис. 1. Диаграмма анодного и катодного допирования некоторых полимерных систем

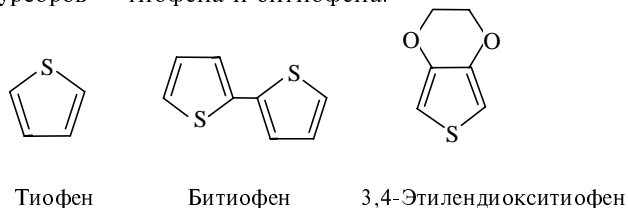
правило, определены экспериментально или вычислены по λ_{\max} полосы поглощения дедопированного полимера [5]. Для редокс-превращений ЭП в средах без сильного донорно-акцепторного взаимодействия растворителя с ионами-допантами соответствующая энергия λ_{\max} примерно отвечает разности формальных потенциалов анодного и катодного допирования [5, 6]. Из диаграммы следует, что такие популярные ЭП как полианилин и полипиррол нельзя реально продопировать катодно, так как для этого требуются слишком отрицательные потенциалы, приводящие к деградации полимера. Из диаграммы также следует, что катодное допирование в принципе можно осуществить на полиацетилене, однако сложность работы с этим полимером связана с тем, что его нельзя получить электрохимически. Электрополимеризация — самый простой и надежный метод получения полимерных пленок заданной толщины, которая регулируется величиной заряда, пропущенного в ходе гальваностатического синтеза полимерных пленок. Соотношения заряд (1 мКл/см²)/толщина известны для целого ряда политиофенов. Поэтому именно эти полимеры являются наиболее удобными системами для проведения катодного допирования в контролируемых условиях.

Таким образом, первой особенностью политиофенов можно назвать возможность их катодного допирования.

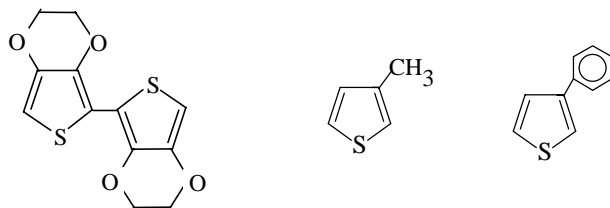
Их второй особенностью является фотоэлектрохимическая активность. Как правило, в дедопированном состоянии политиофены обладают свойствами, близкими к свойствам обычных неорганических полупроводников. При освещении светом с энергией кванта, равной или превышающей ширину запрещенной зоны дедопированных политиофенов, и при наличии в полимере или в растворе акцептора одного из видов генерируемых зарядов, может возникнуть фототок. Это возможно при условии, что направление электрического поля в полимере обеспечит уход оставшегося в «живых» носителя в проводящую подложку, на которую нанесен полимер. Среди ЭП именно политиофены являются основными объектами фотоэлектрохимических исследований [7, 8].

Третьей особенностью политиофенов является их электрохромность, т.е. способность изменять цвет при изменении электродного потенциала. Такие цветовые переходы отличаются высокой контрастностью, обусловленной тем, что редокс-превращения политиофенов не включают процессы протонирования/депротонирования.

Первым в ряду политиофенов* является полимер, который синтезируют из незамещенного тиофена. Его можно получить из двух коммерчески доступных прекурсоров — тиофена и битиофена:



* Термин «политиофен» имеет два значения: 1) представитель класса политиофенов, 2) полимер из незамещенного тиофена.



Би(3,4-этилендиокситиофен) 3-Метилтиофен 3-Фенилтиофен

В качестве прекурсора при электрополимеризации удобнее пользоваться битиофеном (БТ), поскольку он необратимо окисляется при потенциалах около 1,2 В, что примерно на 0,6 В ниже потенциалов, которые требуются для окисления тиофена. Аналогично ведут себя 3,4-этилендиокситиофен (ЭДТ) и его димер би(3,4-этилендиокситиофен) (БЭДТ).

Кроме указанных прекурсоров и их димеров часто используют прекурсора на основе замещенных тиофенов с заместителем в положении 3 тиофенового кольца.

Редокс-превращения политиофенов. Квазиравновесные и заторможенные процессы

Редокс-превращения политиофенов наблюдаются в анодной и катодной областях потенциалов, между которыми расположена область, где полимеры имеют очень низкую электропроводность и электродные процессы на них не протекают (рис. 2). В этой области потенциалов полимеры ведут себя как органические полупроводники и при освещении могут проявлять фотоактивность.

Процессы анодного и катодного допирования можно рассматривать как симметричные — в первом случае полимерная цепь заряжается положительно, во втором она приобретает отрицательный заряд. Электронейтральность заряженных полимерных систем обеспечивается входом в полимер анионов (анодное допирование) или катионов (катодное допирование). Окислительное допирование к настоящему времени хорошо исследовано. Менее изучен процесс катодного допирования, поскольку он протекает, как правило,

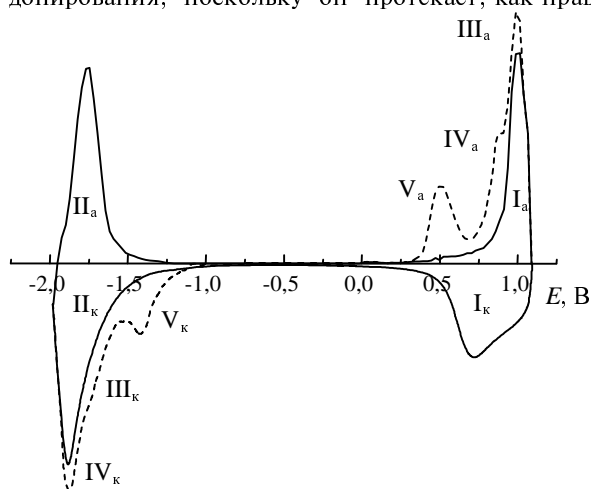


Рис. 2. ЦВА пленки полибитиофена (ПБТ) (130 нм) в 0,1 М растворе (C₄H₉)₄NBF₄/АН, полученные в интервале потенциалов анодного и катодного допирования (сплошные кривые), и в интервале потенциалов, охватывающем обе области допирования (пунктирная линия)

при высоких катодных потенциалах и может сопровождаться деградацией полимера. Катодное допирование обычно проводят в таких растворителях как ацетонитрил (АН) или пропиленкарбонат (ПК), реже — в γ -бутиролактоне и диметилсульфоксиде на фоне солей тетраалкиламмония.

При изучении электрохимического поведения ЭП и, в частности, политиофенов, было показано, что их редокс-превращения обусловлены двумя видами процессов. Первый представляет собой обычное обратимое (или квазиобратимое) редокс-превращение основной части полимера. Второй процесс связан с редокс-превращением той части полимера, которая не подвергается обычному допированию—дедированию. Этот процесс вызван неидеальной обратимостью хранения заряда в полимере, причиной которого является гетерогенность ЭП, носящая как физический, так и химический характер.

Физическая неоднородность ЭП определяется морфологией и пористостью полимерной пленки, которые зависят от ее толщины. Так, при электрополимеризации сначала осаждается тонкий компактный слой, который при дальнейшем росте полимера становится рыхлым.

Химическая гетерогенность ЭП выражается в неравномерном допировании пленок по поверхности и объему, т.е. внутри фазы полимера с одним химическим составом (уровнем допирования) образуются домены с другим химическим составом (уровнем допирования).

В электрохимических превращениях доменная структура полимера сильнее всего проявляется на начальных стадиях допирования (переход изолятор/проводник) и конечных стадиях дедирования (переход проводник/изолятор). Гетерогенность ЭП на начальных стадиях проявляется в образовании зародышей проводящей допированной фазы в непроводящей матрице дедированного полимера. Об этом можно судить, например, по характерному виду хроноамперометрических кривых, типичных для начальных стадий процесса допирования [9—12] и в образовании «пальцев» допированной фазы при распространении фронта допирования вдоль пленки ЭП, что было обнаружено спектрофотометрическими измерениями на свободных полимерных пленках [13]. Микрогетерогенность проводящих полимеров и неравномерность распределения степени допирования между различными участками полимерной фазы были также продемонстрированы с помощью прямых измерений методом кельвиновской микроскопии для процессов как анодного, так и катодного допирования [14—16].

Гетерогенность ЭП можно обнаружить и при переходе полимера из проводящего состояния в изолятор, иначе говоря, на конечных стадиях дедирования полимера. В этом случае удалось выявить не только такую «остаточную» гетерогенность, но и показать влияние на нее условий эксперимента [17].

Если в процессах допирования—дедирования ЭП часть допирующего заряда не успевает выйти из полимерной матрицы, то она оказывается заблокированной внутри полимера, ставшего непроводящим. В англоязычной литературе для описания гетерогенности такого типа обычно используют термин «trapping» (захват, «траппинг»), характеризующий само явление

или «trapped charge» (захваченный заряд) для характеристики остаточного заряда. Это название подчеркивает его «связанность». В дальнейшем мы будем называть этот заряд «заторможенным» (retarded, hindered), подчеркивая его другую особенность — необходимость приложения высокого перенапряжения для его удаления.

Имеющиеся в литературе экспериментальные данные о природе заторможенного заряда довольно противоречивы. Заторможенный заряд обнаруживается в виде дополнительных участков (предпики или «плечи») на циклических вольтамперных кривых (ЦВА), если последние снимают в широком диапазоне потенциалов, охватывающем как анодное, так и катодное допирование ЭП. Эти предпики отсутствуют, если потенциал полимера сканируют только в одной из этих областей, поскольку в этом случае извлечения заторможенного заряда не происходит. Такие дополнительные участки впервые наблюдали на некоторых редокс-полимерах [18, 19], а позднее на таких проводящих полимерах как полифлуорены [20, 21], полибитиофен (ПБТ) [17, 22], полиизофталины [23, 24] и на некоторых замещенных политиофенах [17, 25—28]. Кроме того, в ряде работ [29—31] наблюдался прирост высоты основного пика допирования. В работе [32] впервые было показано, что дополнительные участки ЦВА в областях собственной редокс-активности полимера связаны с двумя разными процессами: дедированием заторможенного заряда одного знака и допированием дополнительной части нейтрального полимера зарядом другого знака. Иными словами, переход в область допирования противоположного знака увеличивает значение допирующего заряда, который можно инжектировать в полимер на последующем скане. Этот эффект связан с удалением части заторможенного заряда при сканировании потенциала в области допирования противоположного знака.

Таким образом, появление предпиков на ЦВА ЭП можно связать с редокс-превращениями остаточного заряда анодного или катодного допирования [20, 21]. Однако в работе [19] их появление было приписано редокс-превращениям внешней редокс-пары или измененного полимера, а позднее в работах Зотти и др. [33] природа предпиков на примере двух полимеров политиофенового ряда — ПБТ и полидифенилвинилена — также была связана авторами с химической модификацией полимеров в присутствии примеси воды. Но модель Зотти противоречит экспериментальным результатам работ [26, 27], в которых для серии полифенилтиофенов было установлено, что в области максимальных токов анодного и катодного допирования на ЦВА появляются дополнительные участки, а на некоторых полимерах, например поли-3-(4-фторфенил)тиофене [26], можно наблюдать одновременно и предпики.

Для определения природы заторможенных процессов, отвечающих за появление дополнительных участков ЦВА для политиофенов, была использована система ПБТ/АН [17]. На рис. 2 представлены кривые редокс-превращений полимера, измеренные независимо друг от друга в анодной и катодной областях потенциалов (сплошные кривые), а также суммарная кривая для обоих типов допирования (пунктирная кривая). Сравнивая суммарную кривую с индивидуальными кривыми, можно выделить дополнительные

участки на ЦВА. Эти участки включают не только предпики (V_a) и (V_k), но и области, расположенные при потенциалах, отвечающих средним и максимальным уровням допирования полимера. Для описания процессов, протекающих на полимеризованных тиофенах, была предложена следующая классификация [17].

1. Прямые и обратные процессы квазиравновесного допирования и дедопирования, где $(I_a)/(I_k)$ — анодное допирование нейтрального полимера/катодное дедопирование, $(II_k)/(II_a)$ — катодное допирование нейтрального полимера/анодное дедопирование.

2. Прямые и обратные процессы квазиравновесного допирования и заторможенного дедопирования, где $(III_a)/(III_k)$ — анодное допирование дополнительной части нейтрального полимера/дедопирование положительного заторможенного заряда, $(IV_k)/(IV_a)$ — катодное допирование дополнительной части нейтрального полимера/дедопирование отрицательного заторможенного заряда; $(V_a)/(V_k)$ — предпики Зотти, соответствующие редокс-превращениям модифицированной (химически или электрохимически) части полимера.

Аналогичное распределение дополнительных участков ЦВА было получено для поли(3-метилтиофена) (ПЗМТ) и поли(3-фенилтиофена) (ПЗФТ), причем наличие заместителя приводит к увеличению доли заторможенного заряда по отношению к заряду допирования.

Таким образом, данные работы [17] показывают, что дополнительные участки ЦВА, снятые в широком интервале потенциалов, в общем случае могут отвечать двум разным процессам. Оба процесса являются заторможенными, поскольку протекают с большим перенапряжением. Первый процесс соответствует извлечению остаточных зарядов анодного и катодного допирования. Второй процесс (предпики) соответствует редокс-превращениям модифицированного полимера. Их появление может быть вызвано рядом причин, среди которых: наличие примесей в системе (вода, кислород и т.п.), а также катодная и анодная деградация.

Наличие в политиофенах истинного заторможенного заряда обоих знаков проявляется также при фотоэлектрохимических измерениях. Заторможенный положительный или отрицательный заряды могут служить акцепторами фотогенерируемых электронов или дырок, что вызовет катодный или анодный фототок [34].

Подробнее всего исследовано фотостимулированное восстановление заторможенного положительного заряда [8]. При освещении дедопированного политиофенового электрода вначале преобладает процесс расширения области пространственного заряда и наблюдается фотоактивация — рост фототока во времени. Затем при падении концентрации заторможенного заряда начинает сказываться уменьшение концентрации акцепторов фотоэлектронов, приводящее к падению фототока.

В заключение остановимся на моделях захвата заряда. Возможны, по крайней мере, две модели захвата заряда, причем каждую можно связать со специфическим свойством ЭП — резкой зависимостью электропроводности от потенциала. В областях потенциалов, характеризующих оба типа допирования,

ЭП обладают высокой электропроводностью (иногда близкой к проводимости металлов), а в интервале между этими областями проводимость практически отсутствует [35, 36]. Согласно первой модели, в процессе дедопирования небольшие домены проводящей фазы оказываются окруженными полимерной матрицей, уже перешедшей в непроводящее состояние, и извлекаются только при достижении потенциалов появления проводимости в области другого редокс-перехода. Согласно второй модели [20, 21, 29, 31], появление заторможенного заряда объясняется образованием на подложке изолирующего слоя полимера, препятствующего переносу заряда. При достижении потенциалов проводимости пленки заторможенный заряд начинает окисляться или восстанавливаться. В настоящее время принята первая модель — вариант точечного блокирования заряда в объеме полимера, что подтверждается результатами прямых измерений с помощью кельвиновской микроскопии [14—16], а также данными работ [13, 37]. В этих работах было показано, что заряд, заторможенный при дедопировании, равномерно распределен по толщине пленки полимера.

Спектроэлектрохимия политиофенов. Дифференциальная вольтабсорптометрия как метод исследования их гетерогенности

Характерной особенностью политиофенов является их электрохромность, т.е. способность изменять свой цвет при изменении электродного потенциала. Традиционный способ определения спектроэлектрохимических характеристик политиофенов — измерение поглощения полимерных пленок, нанесенных на проводящие стекла ИТО. На рис. 3, 4 [38, 39] приведены такие спектры для ПБТ и поли(3,4-этилендиокситиофена) (ПЭДТ), зарегистрированные при изменении потенциалов в интервале, охватывающем области их дедопирования и анодного допирования. Видно, что в дедопированном состоянии ПБТ и ПЭДТ обнаруживают полосы поглощения с λ_{max} около 475 и 580 нм, отвечающие межзонному π - π^* -переходу таких полимеров. При смещении потенциала в поло-

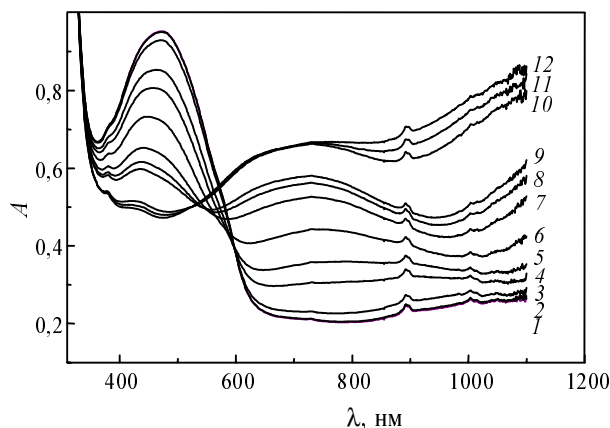


Рис. 3. Спектры поглощения пленки ПБТ в 0,1 М растворе $(C_4H_9)_4NBF_4 / AN$, полученные при стационарных потенциалах, В:

1 — 0,00; 2 — 0,50; 3 — 0,70; 4 — 0,80; 5 — 0,85; 6 — 0,90; 7 — 0,95; 8 — 0,98; 9 — 1,00; 10 — 1,10; 11 — 1,15; 12 — 1,20

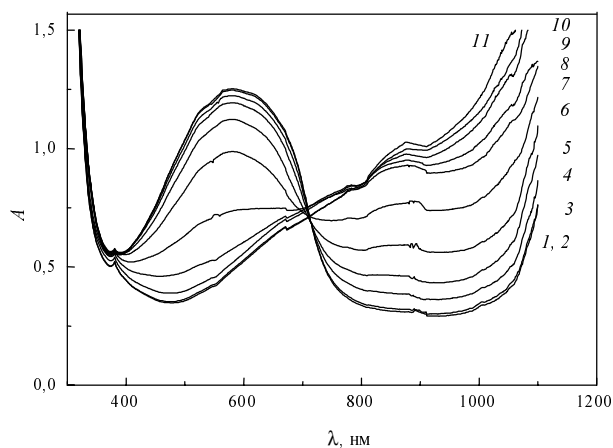


Рис. 4. Спектры поглощения пленки ПЭДТ в 0,1 М растворе $(C_4H_9)_4NBF_4 / AN$, полученные при стационарных потенциалах, В:

1 — (-0,07); 2 — (-0,50); 3 — (-0,30); 4 — (-0,20); 5 — (-0,10); 6 — 0,00; 7 — 0,10; 8 — 0,30; 9 — 0,50; 10 — 0,80; 11 — 1,00

жительную сторону поглощение коротковолновой полосы постепенно уменьшается и наблюдается слабый гипсохромный сдвиг λ_{max} . При допировании полимеров и появлении проводимости возникают широкие полосы (область 700–800 нм для ПБТ и область с λ_{max} около 880 нм для ПЭДТ), а в ближней ИК-области наблюдается резкое увеличение оптической плотности при 1000–1100 нм. Такая эволюция спектров поглощения при изменении степени допирования полимера характерна для всех изученных политиофенов. Что касается тонких деталей спектров, то в работе [40] показано, что спектр нейтрального ПЗФТ состоит из двух слабо разделенных пиков. Четкое разделение оптической полосы поглощения обнаружено для двух политиофенов с большими циклическими заместителями, один из которых 3,4-триметилendioкси- [41], а другой — 3,4-этилендиоокси- [42], содержащий длинный боковой радикал в этиленовом фрагменте. Наличие двух полос поглощения указывает на существование двух дискретных состояний этих дедопированных полимеров.

Сравнение спектров дедопированных ПБТ и ПЭДТ (см. рис. 3, 4) показывает, что введение циклического диоксанового заместителя в тиофеновое кольцо приводит к появлению двух слабо выраженных «плечей» (530 и 660 нм), что свидетельствует о большей гетерогенности ПЭДТ по сравнению с ПБТ, спектр поглощения которого в дедопированном состоянии лишен тонкой структуры.

Наиболее информативным методом для исследования гетерогенности, проявляющейся в спектральных характеристиках политиофенов, является метод дифференциальной циклической вольтабсорптометрии (ДЦВА) [41, 43–50]. Этот метод позволяет при фиксированной длине волны определить производную оптического поглощения A по потенциалу E (или по времени t) как функцию потенциала при его циклическом сканировании.

Объяснение природы гетерогенности политиофенов было предложено в работах, рассмотренных ниже.

Для дедопированного состояния наиболее общим видом гетерогенности является гетерогенность, обусловленная разной длиной полимерных сегментов [41, 49], что можно связать с разной степенью полимеризации в ходе электрохимического или химического синтеза политиофенов.

Представления о структуре нейтральных и окисленных полимеров были развиты Турийоном [50] и состоят в том, что линейная структура цепи нейтрального политиофена переходит в спиральную для окисленного полимера, что связано с входом протонииона в полимерную матрицу. Наличие спиральной структуры для окисленных политиофенов и полипираола было показано прямыми методами — сканирующей туннельной [51, 52] и атомно-силовой микроскопией [14].

Фишу выдвинул гипотезу о том, что линейное строение нейтральных политиофенов свойственно только незамещенным полимерам, а нейтральные замещенные политиофены могут включать как линейные, так и спиральные цепи [53].

Наиболее интересными нам представляются данные сканирующей туннельной микроскопии, полученные в работе [52], которые подтверждают наличие спиральной структуры даже для дедопированного политиофена, хотя этот полимер и не содержит заместителя.

Олбери и сотр. [54] указали на возможный вид гетерогенности ЭП, обнаруженный ими в окисленных полимерах. Авторы связали его с разными энергиями взаимодействия анион—положительно заряженная полимерная цепь (сильно- или слабо ассоциированные ионы).

Проявление рассмотренных видов гетерогенности удалось проследить методом ДЦВА для ПБТ [38] и ПЭДТ [39].

Стационарные спектры ПБТ (см. рис. 3) позволяют выделить два состояния допированного полимера, отвечающие оптическому поглощению при 720 и 1050 нм [38]. В дальнейшем при описании разных состояний мы ограничимся указанием длины волны, при которой наблюдается оптическое поглощение, характерное для данного состояния. На «неструктурированном» спектре дедопированного состояния были выбраны поглощения при длинах волн 420 и 520 нм. Исчезновение состояний, соответствующих этим длинам волн, сопровождается появлением поглощения допированных состояний: из состояния, соответствующего 520 нм, формируется состояние, соответствующее 720 нм, а из состояния при 420 нм — состояние 1050 нм. Небольшое увеличение обратимости процесса исчезновения состояния 520 нм по сравнению с исчезновением состояния при 420 нм [38] позволяет предположить, что эти состояния отвечают разной степени полимеризации (420 и 520 нм — соответственно меньшая и большая степень полимеризации). Была высказана гипотеза, что поглощение ПБТ при 720 и 1050 нм отвечает двум состояниям допированного полимера: 720 нм — прочная связь аниондопанта с положительно заряженной полимерной цепью, 1050 нм — слабая связь допанта с такой цепью. При этом прочная связь образуется из цепей с высокой степенью полимеризации.

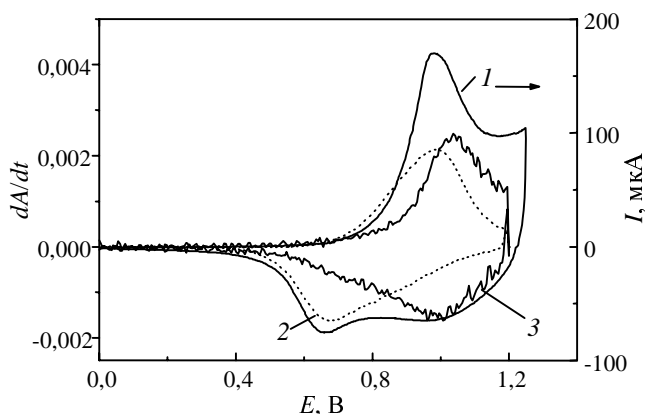


Рис. 5. ЦВА (1) и ДЦВА (2, 3), полученные на ПБТ при длинах волн 720 (2) и 1050 (3) нм ($v = 0,005$ В/с)

На рис. 5 видно, что интегральную кривую (ЦВА) можно разложить на две компоненты (ДЦВА), отвечающие двум формам допированного полимера ПБТ.

Еще более интересные результаты удалось получить для ПЭДТ [39]. Как и в случае ПБТ, стационарные оптические спектры ПЭДТ (см. рис. 4) демонстрируют наличие двух состояний допированного полимера (поглощение 880 и 1050 нм), которые образуются в ходе двух параллельных процессов. Появление двух окисленных частиц можно объяснить в рамках сильного и слабого взаимодействия окисленных фрагментов полимера с анионами. Анион фона может втягиваться между спиральными положительно заряженной полимерной цепи, образуя донорно-акцепторный «ассоциат» с двумя положительными зарядами цепи, обеспечивая появление сильно связанного состояния (880 нм). Возникновение слабо связанного состояния (1050 нм) возможно в результате слабого электростатического взаимодействия такого «ассоциата» со вторым анионом, который удален от цепи. Методом ДЦВА показано, что появление этих полос (880 и 1050 нм) связано с исчезновением полос поглощения дедопированного полимера (660 и 530 нм), отвечающих «плечам» на спектре ПЭДТ.

Выдвинуто предположение о том, что гетерогенность восстановленного полимера связана с наличием в нем двух структур — линейной (поглощение при 530 нм) и спиральной (поглощение при 660 нм). Преимущественное участие восстановленной формы полимера (660 нм) на начальной стадии окисления ПЭДТ можно объяснить ее спиральной структурой, которая легко переходит в спиральную структуру для окисленного состояния (880 нм). Особый интерес вызывает двухстадийность процесса появления поглощения при 880 нм (рис. 6). Форма ДЦВА, описывающая появление состояния при 880 нм, аналогична ДЦВА, характеризующей исчезновение поглощения при 660 нм.

Эти результаты можно интерпретировать в рамках такой формы «траппинга»*, когда остаточные восста-

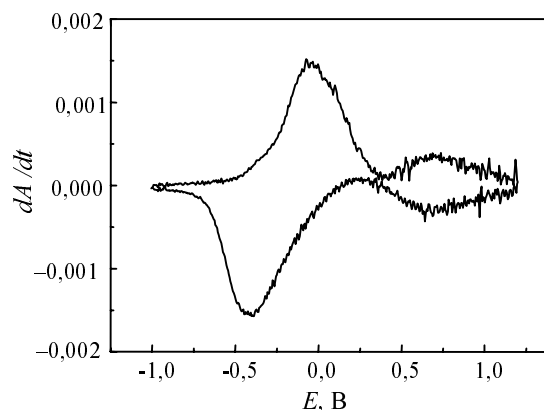


Рис. 6. ДЦВА, полученный на ПЭДТ при длине волны 880 нм

новленные фрагменты одной структуры захватываются восстановленной матрицей другой структуры. Этот тип «траппинга» может наблюдаться в процессе окисления полимера, поскольку восстановленный линейный ПЭДТ (530 нм) окисляется при более высоких анодных потенциалах по сравнению с потенциалами окисления восстановленного ПЭДТ со спиральной структурой (660 нм). Только после окисления ПЭДТ (530 нм) и появления проводимости начинают окисляться «островки» нейтрального состояния (660 нм), захваченные матрицей состояния 530 нм.

Композиты на основе политиофенов

Модификация ЭП — перспективное направление, которое позволяет не только расширить набор физико-химических характеристик полимеров, но и получить полимерные материалы с новыми свойствами.

Как и другие ЭП, полимеры тиофенового ряда можно модифицировать различными методами. Однако важнейшими являются методы, в которых используют: 1) введение заместителей в молекулу мономера; 2) иммобилизацию больших анионов в матрице полимера при синтезе; 3) сополимеризацию двух (или более) прекурсоров ЭП; 4) нанесение полислоев из ЭП; 5) получение композитов политиофенов с углеродными нанотрубками (УНТ).

Политиофены с иммобилизованными анионами. Иммобилизация больших анионов внутри полимерной матрицы чаще всего происходит в ходе синтеза полимеров. В процессе химического или электрохимического окислительного синтеза полимерная цепь приобретает положительный заряд, который компенсируется отрицательным зарядом анионов, входящих в окисленный полимер. В ходе обратного процесса (восстановление окисленного полимера) небольшие анионы легко выходят из полимера, в то время как выход больших анионов стерически затруднен, вследствие чего такие анионы захватываются полимерной матрицей. Для компенсации их отрицательного заряда в нейтральный полимер должны войти катионы фонового электролита.

К соединениям с анионами большого размера относятся неорганические гетерополикислоты (ГПК),

* В общем случае «траппинг» представляет собой многогранное явление, при котором непроводящая матрица ПЭДТ может захватывать небольшие фрагменты как проводящей, так и непроводящей фазы.

кристаллографический радиус которых составляет около 1,2 нм. Радиус же обычных допирующих анионов, таких как BF_4^- или ClO_4^- , составляет 0,23 нм. Структурные особенности таких соединений обуславливают их способность легко принимать и отдавать электроны, что в свою очередь придает ГПК каталитические свойства [55—57]. Являясь аналогом природного фермента гидрогеназы [58], ГПК, как и гидрогеназа, ускоряют катодное [59—61] и фотоэлектрохимическое выделение водорода [62—64], а также электровосстановление кислорода [65]. Эти свойства делают перспективным применение ГПК при модификации ЭП.

Известны два способа иммобилизации анионов ГПК в матрице полимеров. В первом способе сначала на электрод наносят пленку полимера, содержащего ковалентно связанные катионные группы, а затем электрод погружают в водный раствор соответствующей ГПК или ее соли, выдерживают в нем или сканируют электрод по потенциалу. При этом анионы ГПК прочно связываются с катионными группами полимера (например с четвертичными алкиламмониевыми или пиридиновыми группами) [66—68].

Второй способ иммобилизации анионов ГПК в полимерах [59, 65, 69—74] предназначен только для проводящих полимеров. Если в воде или в органическом растворителе, или в их смеси удастся растворить ГПК или ее соль, а также какой-либо прекурсор, то путем анодной полимеризации можно синтезировать полимер с иммобилизованными внутри полимера анионами ГПК. Для проведения синтеза важно, чтобы ГПК (или ее соль) была единственным фоновым электролитом [68]. По такому принципу был электрополимеризован ПЗМТ с иммобилизованными анионами $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ и $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ [74]. В водных растворах минеральных кислот на ЦВА обнаруживается не только собственная редокс-активность ПЗМТ, но и редокс-переходы соответствующих ГПК.

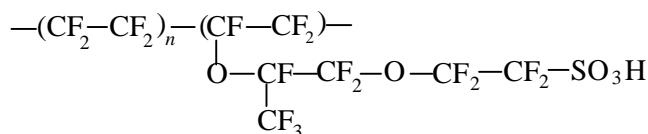
Установлено, что анионы ГПК, иммобилизованные в полимере, постоянно удерживают около себя катионы H^+ , а допирование—дедопирование основного объема полимера сопровождается, как обычно, входом-выходом небольших анионов фона. Кроме ГПК источником больших анионов являются хорошо растворимые в воде ПАВ. В качестве матрицы для иммобилизации полимерных анионов достаточно часто используют ПЭДТ. От других политиофенов этот полимер отличают низкие (около $-0,8$ В относительно нас.к.э.) начальные потенциалы анодного допирования. Эта особенность ПЭДТ придает ему устойчивость на воздухе в окисленном состоянии и позволяет применять его полимерные пленки в качестве антистатического покрытия [75, 76].

С этой целью используют коммерческий препарат Байтрон П. Препарат представляет собой темно-синий коллоидный раствор, содержащий примерно 1,2%(масс.) комплекса ПЭДТ с полистиролсульфоновой кислотой (ПСС), взятой в избытке [77]. Используя раствор ПЭДТ—ПСС, можно приготовить проводящие пленки на подложках из непроводящих (стекла, пластмассы) и проводящих материалов (металлы, проводящие стекла). Такие пленки нашли применение в светодиодах [78—86] и в качестве антистатических покрытий [75]. Пленки на основе Байтрона П могут функционировать в водных растворах при условии

сшивки полимерных цепей двухвалентными катионами (например Mg^{2+}). Эти пленки имеют специфическую структуру гидрогеля. Последний пронизан проводящими полимерными цепями ПЭДТ, которые сообщают гидрогелю высокую проводимость [77, 87, 88]. На основе Байтрона П можно также приготовить свободные пленки с высокой электронной проводимостью [89].

Композит ПЭДТ—ПСС был также получен электрохимически из водных растворов [90, 91]. В отличие от пленок, приготовленных поливом, электрополимеризованный композит устойчив в воде. Известны и другие системы на основе ПЭДТ—полимерные анионы. К ним можно отнести систему ПЭДТ—поли(β-гидроксиэфирсульфонат), полученную при анодном окислении из ПК. По свойствам она близка к композиту ПЭДТ—ПСС [92], как и система ПЭДТ—додецилбензолсульфонат [93]. Хотя последний является типичным ПАВ неполимерного типа, но, принимая во внимание его большие размеры, можно предположить, что додецилбензолсульфонат иммобилизуется в матрице ПЭДТ.

В качестве источника полимерных анионов нами был также использован МФ-4СК — российский аналог Нафиона. МФ-4СК представляет собой перфторированный сульфокатионит, чрезвычайно устойчивый в водной среде. Ниже приведена его структурная формула:



Отрицательные заряды сульфогрупп компенсируются положительными зарядами окисленных ЭП или зарядами подвижных катионов при восстановлении ЭП.

В работе [94] была показана возможность электрохимического получения композита ПЭДТ—МФ-4СК из смеси воды и ацетонитрила при содержании воды 90%(об.). Изучение механизма анодного допирования композита ПЭДТ—МФ-4СК показало, что начальные стадии окисления сопровождаются выходом катионов, а затем наблюдается вход небольших анионов фона в ту область полимерной матрицы, которая свободна от иммобилизованных полимерных анионов. Рентгеновским микроанализом было обнаружено, что в композитной пленке каждая сульфогруппа МФ-4СК связана с четырьмя структурными единицами ЭДТ. Спектроэлектрохимические данные [94] также подтвердили присутствие полимерного аниона МФ-4СК в матрице ПЭДТ. Сдвиг λ_{max} полосы межзонного $\pi\text{—}\pi^*$ -перехода в длинноволновую область на 30—40 нм по сравнению со спектром гомополимера указывает на усиление π -сопряжения в композите.

Таким образом, иммобилизация больших анионов в матрице политиофенов дает возможность получения дополнительных редокс-переходов и увеличение обратимости допирования—дедопирования полимера.

Сополимеры. В последнее десятилетие электрохимические методы получения сополимеров политиофенов

Электрохимически синтезированные сополимеры тиофенов

№	Прекурсоры	Свойства и методы их изучения	Литература
1	Тиофен—пиррол	ЦВА, зарядно-разрядные характеристики	[98]
2	Тиофен—анилин	ЦВА, элементный анализ, спектры (УФ и видимая области), проводимость	[99]
		ЦВА, элементный анализ, проводимость	[100]
		ЦВА, спектры (УФ, видимая и ИК-области), ЯМР, проводимость, элементный анализ, СЭМ	[101]
3	Тиофен—фуран	ЦВА, СЭМ, проводимость, магнитная восприимчивость, ИК-спектры, термостабильность	[102]
4	Тиофен—«живущий»* политетрагидрофуран с концевыми тиофеновыми группами	Проводимость, спектры поглощения (УФ и видимая области)	[103]
5	Тиофен—(S)-2-метилбутил-2-(3-тиенил)ацетат	Электролиз при постоянном потенциале	[104]
6	Битиофен—тиофен с порфириновым заместителем в β-положении тиофенового кольца	ЦВА, СЭМ, спектры (УФ, видимая и ИК-области); комплексообразование с ионом Ni(II)	[105, 106]
7	Битиофен—p-замещенные (E)-3-стиролтиофены	ЦВА, спектры (УФ и видимая области), элементный анализ, проводимость, влияние электроноакцепторных (—NO ₂ и CN) и электронодонорных групп (—NMe ₂)	[107]
8	3-Метилтиофен—3,4-этилендиокситиофен	ЦВА, спектры (УФ, видимая и ИК-области)	[108]
9	3-Метилтиофен—метилтиофен-3-ацетат	ЦВА, ИК-спектры	[109]
10	3-Метилтиофен—Т6CR** 3-гексилтиофен—Т6OAZ***	ЦВА, спектры (УФ, видимая и ИК-области)	[110]
11	3-Октилтиофен—бифенил	Спектры отражения, ИК-спектры	[111]
12	Тиофен—полиуретан (непроводящая матрица)	ЦВА, проводимость, магнитная восприимчивость, СЭМ, термическая стабильность	[112]

* — «живущими» или «живыми» называют полимеры, которые после полимеризации сохраняют кинетически активные центры в макромолекулах и благодаря этому могут присоединять мономеры или другие реагенты. ** — 3-[6-(4-окси-4'-нитростильбен)гексил]тиофен. *** — 3-[6-[4-(4'-нитрофенилазо)гексил]тиофен

были использованы многими авторами. Для получения сополимера со строгим порядком чередования звеньев разного состава проводят анодную полимеризацию сопрекурсора, включающего звенья двух мономеров (монопрекурсоров). Так, в работе [95] авторы сначала синтезировали сопрекурсор 4,4'(5')-бис[3,4-(этилендиокси)тиен-2-ил]тетрагидрофуран, содержащий тетрагидрофуран с концевыми группами ЭДТ, которые и обеспечили анодную полимеризацию сопрекурсора. Аналогичный прием был использован в других работах, например в [96, 97]. Однако для электрохимиков, работающих с политиофенами, предпочтительней метод анодной сополимеризации двух разных прекурсоров. Такой метод дает возможность изменять соотношение звеньев разного состава в широком интервале, что в свою очередь позволяет изменять физико-химические характеристики получаемых сополимеров. Примеры таких работ приведены в табл. 1 [98—112]. Во всех случаях в качестве одного из прекурсоров был взят прекурсор хорошо изученного политиофена, а вторым, как правило, служил прекурсор другого электронпроводящего полимера (№№ 1—3,

5—11), хотя возможно применение и непроводящего полимера (№ 12). Данные, представленные в табл. 1, показывают, что для исследования полученных сополимеров был применен широкий набор методов. Однако недостатком большинства систем является большое различие потенциалов полимеризации выбранных прекурсоров, что может привести к переокислению тех фрагментов сополимера, которые полимеризуются при существенно более низких потенциалах.

Для успешного проведения электрохимической сополимеризации потенциалы необратимого окисления прекурсоров должны быть близки. При сравнении полимеризационных потенциалов прекурсоров тиофенового ряда становится очевидным, что этому условию идеально отвечают ЭДТ и БТ, которые электрополимеризуются в АН практически при одинаковых потенциалах [–1,2 В (нас.к.э.)]. В то же время эти гомополимеры допируются в разных областях потенциалов, а это означает, что вольтамперные и электрохимические характеристики сополимера ПЭДТ—ПБТ должны заметно отличаться от аналогичных характеристик для гомополимеров. Кроме того,

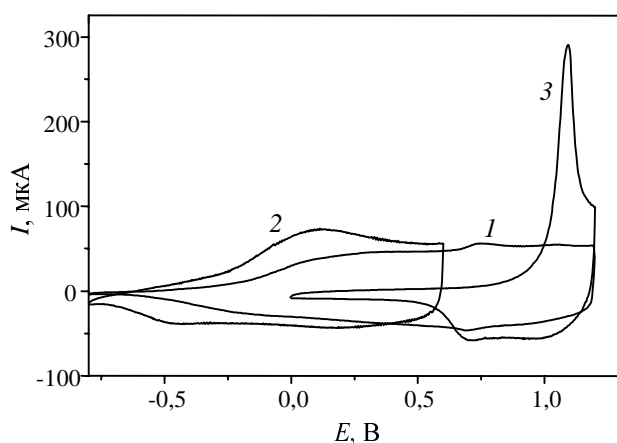


Рис. 7. ЦВА (1) сополимера ЭДТ—БТ (состава 2 : 1) и гомополимеров ПЭДТ (2) и ПБТ (3) в 0,1 М растворе $(C_4H_9)_4NBF_4 / AN$ при $v = 0,05$ В/с.

Заряд при синтезе сополимера и гомополимеров — 50 мКл/см²

изменяя условия сополимеризации, можно получить сополимеры с заданными физико-химическими свойствами. Все это сделало систему ЭДТ—БТ идеальной моделью для изучения сополимеризации.

На рис. 7 [113] представлены ЦВА анодного допирования сополимера, полученного из синтетического раствора, содержащего ЭДТ и БТ, и ЦВА гомополимеров ПЭДТ и ПБТ. Форма ЦВА для сополимера показывает, что в его состав входят звенья обоих прекурсоров. Видно, что при переходе от ПЭДТ к сополимеру начальные потенциалы анодного допирования сдвигаются в положительную сторону. Этот сдвиг — задержка появления проводимости в сополимере — делается заметнее при увеличении содержания БТ в синтетическом растворе, что приводит к увеличению его количества в полимере [113]. Судя по потенциалам, начальные участки ЦВА отвечают допированию ПЭДТ или его звеньев. По-видимому, начало процесса окисления пленки заторможено из-за присутствия в пленке вкраплений звеньев ПБТ, не проводящих в этой области потенциалов. При высоких потенциалах ($\geq 0,9$ В), обеспечивающих максимальную проводимость для обоих компонентов сополимера, их редокс-переходы протекают при потенциалах, характерных для каждого гомополимера. В случае сополимера именно высокая проводимость ПЭДТ обуславливает отсутствие резко выраженного пика допирования ПБТ, появление которого на гомополимере вызвано торможением процесса его допирования. Можно предположить, что фрагменты уже окисленного ПЭДТ играют роль таких зародышей, способствуя допированию ПБТ. Спектроэлектрохимическое поведение сополимера свидетельствует о том, что его электрохромные переходы отвечают сочетанию переходов для гомополимеров. Соответственно, происходит увеличение числа возможных электронных состояний [113].

Таким образом, если удастся подобрать два прекурсора, которые растворяются в одной среде и электрополимеризуются при практически одинаковых или близких потенциалах, то можно получить сополимеры непрерывного состава между гомополимерами.

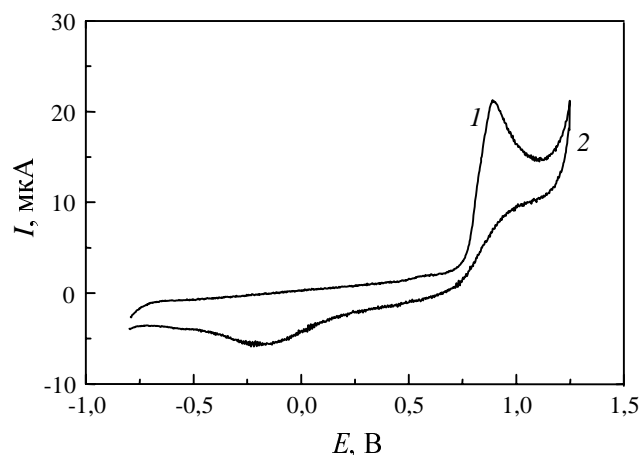


Рис. 8. Первый цикл анодной полимеризации тонкослойной системы ПБЭДТ—ПБТ на Pt-электрод в 0,1 М растворе $(C_4H_9)_4NBF_4 / AN$, содержащем $1,5 \cdot 10^{-3}$ М БЭДТ (1) и БТ (2) при $v = 0,05$ В/с

Полислоенные композиции. Известны лишь немногочисленные работы, посвященные модификации поли-тиофенов путем электрохимического получения полислоенных композиций с их участием. Были изучены системы политиофен (ПБТ)—полипиррол [114, 115], гель (ПЭДТ/полистиролсульфонат)—полипиррол [116], тетрабутиламмониевая соль сульфированного производного полибитииофена—полибипиррол [117], политиофен—полианилин [118]. Для выявления основных электрохимических характеристик полислоенных систем с участием политиофенов удобнее всего использовать бинарную систему, компоненты которой могут не только осаждаться последовательно в виде слоев, но и способны соосаждаться, образуя истинный сополимер. Сопоставление свойств полислоев и сополимеров может дать информацию о роли взаимного проникновения полимеров при нанесении слоев. В качестве такой системы, в рамках которой можно сопоставить свойства сополимеров и полислоев, удобнее всего использовать систему ПЭДТ—ПБТ [119], электрополимеризованную в двух вариантах.

В первом варианте полислоенная система была синтезирована с применением прекурсоров, потенциалы полимеризации которых заметно различались. С этой целью были выбраны димер ЭДТ (или БЭДТ) и БТ, которые электрополимеризуются при потенциалах около 0,6 и 1,2 В соответственно (рис. 8). Выбор БЭДТ в качестве прекурсора не изменял систему ПЭДТ—ПБТ, поскольку из ЭДТ и его димера синтезируется один и тот же полимер — ПЭДТ [119, 120]. Разработанный вариант синтеза позволяет получить структуры с очень тонкими слоями (до 10 нм) за счет уменьшения концентрации прекурсоров [119]. При исследовании редокс-поведения тонкослойных композиций оказалось, что ЦВА последних практически повторяют форму ЦВА сополимера. Такое совпадение вольтамперометрических откликов для композиций было объяснено образованием структуры, близкой к сополимеру. Близость редокс-характеристик и спектроэлектрохимии тонкослойных пленок к поведению сополимера можно также объяснить взаимным проникновением полимеров при электрополимеризации чрезвычайно тонких слоев.

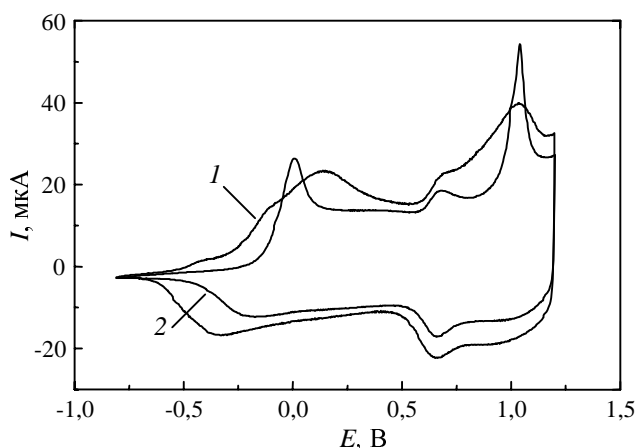


Рис. 9. ЦВА нанесенных на Pt-электрод бислоевых пленок ПБЭДТ—ПБТ (1) и ПБТ—ПБЭДТ (2), полученных в 0,1 М растворе $(C_4H_9)_4NBF_4 / AN$.

Заряд при синтезе пленок — 50 мКл/см²

Во втором варианте синтеза гетероструктур из более толстых слоев (60—130 нм) гомополимеров можно использовать две ячейки и гальваностатический режим полимеризации. Возможность ее проведения гораздо меньше зависит от соотношения потенциалов полимеризации прекурсоров, чем в случае сополимеризации или получения тонкослойных покрытий. Этот вариант синтеза позволяет наносить слои гомополимеров в разной последовательности. Для иллюстрации основных закономерностей такого синтеза была использована система БТ—БЭДТ (потенциалы полимеризации 1,2 и 0,6 В).

Осаждение ПБЭДТ* на слой ПБТ проходит с некоторым перенапряжением. Торможение процесса полимеризации ПБЭДТ связано с низкой проводимостью первого слоя (ПБТ) при потенциалах синтеза ПБЭДТ. Однако уже первые порции осажденного ПБЭДТ снимают торможение, что указывает на внедрение проводящих звеньев ПБЭДТ в слой ПБТ, а при достижении потенциалов $\geq 0,7$ В — на появление заметной проводимости уже в самом ПБТ.

При получении бислоев с обратной последовательностью (ПБЭДТ—ПБТ) торможение процесса полимеризации ПБТ должно было бы отсутствовать, так как слой ПБЭДТ обладает высокой проводимостью при потенциалах синтеза второго слоя (ПБТ). Однако и в этом случае наблюдается временная задержка начала полимеризации, обусловленная твердотельной постполимеризацией слоя ПБЭДТ [120]. Если первым слоем является ПБЭДТ (рис. 9, кривая 1), то начальная область допирования бислоя практически совпадает с таковой для гомополимера (рис. 10, кривая 2). Область допирования второго слоя ПБТ, расположенная в интервале потенциалов емкостных токов ПБЭДТ, искажена по сравнению с областью допирования обычного ПБТ из-за отсутствия пика допирования, типичного для этого полимера. Как и в случае

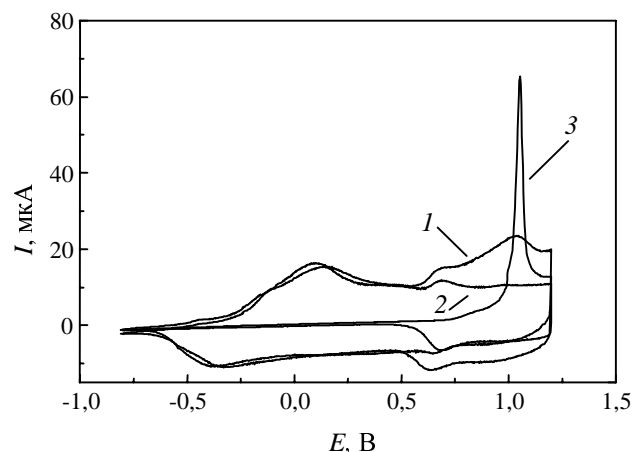


Рис. 10. ЦВА нанесенных на Pt-электрод бислоевой пленки ПБЭДТ—ПБТ (1) и гомополимеров ПБЭДТ (2) и ПБТ (3), полученных в 0,1 М растворе $(C_4H_9)_4NBF_4 / AN$.

Заряд при синтезе бислоевой пленки и гомополимеров — 25 мКл/см²

сополимера, объяснение такого электрохимического поведения второго слоя связывается с участием проводящего слоя ПБЭДТ в ускорении образования зародышей проводящей фазы ПБТ. Для этого полимера характерен узкий и высокий пик допирования (рис. 10, кривая 3). Такая форма ЦВА обычно указывает на затруднение процесса, связанного с образованием зародышей проводящей фазы в непроводящей матрице дедопированного полимера. Наличие слоя ПБЭДТ уменьшает торможение зародышеобразования ПБТ. Хорошо проводящий в этой области потенциалов слой ПБЭДТ, по-видимому, облегчает начало допирования ПБТ, способствуя появлению дополнительных зародышей проводящей фазы ПБТ. Возможно, что именно химическое сходство полимеров ПБЭДТ и ПБТ ускоряет допирование ПБТ.

При другой последовательности нанесения слоев (ПБТ—ПБЭДТ) изменяется и форма ЦВА. Редокс-превращение ПБЭДТ во втором слое затруднено по сравнению с превращением этого полимера в первом слое — наблюдается сдвиг начала допирования к более положительным потенциалам (см. рис. 9, кривая 2). Очевидно, что это связано с наличием слоя ПБТ, обладающего при этих потенциалах низкой проводимостью. Редокс-превращение первого слоя ПБТ протекает так же, как и для гомополимера. Сравнение процессов полимеризации вторых слоев и их редокс-превращений показывает существование корреляции между кинетикой их гальваностатического нанесения и кинетикой допирования. Как нанесение ПБЭДТ в качестве второго слоя, так и его допирование сопровождаются торможением, в то время как второй слой ПБТ и синтезируется, и допируется легче, чем соответствующий гомополимер.

Полученные результаты показывают, что для этого варианта синтеза определяющим является влияние последовательности нанесения слоев гомополимеров. Электрохимическое поведение первого слоя практически аналогично поведению соответствующего гомополимера. Напротив, редокс-превращение второго слоя зависит от проводимости первого слоя. Если она низка (ПБТ), окисление второго слоя (ПБЭДТ) замедля-

* Для полимера введена аббревиатура ПБЭДТ, чтобы подчеркнуть, что он синтезирован из прекурсора БЭДТ. Как указывалось выше, из мономера ЭДТ и его димера БЭДТ получается один и тот же полимер — ПЭДТ [119, 120].

ется, а если первый слой хорошо проводит (ПБЭДТ), то окисление второго слоя (ПБТ) не только не тормозится, но даже ускоряется за счет образования дополнительных зародышей проводящей фазы ПБТ. Спектроэлектрохимическое поведение бислойных композиций с «толстыми» слоями также указывает на определяющее влияние первого слоя.

Таким образом, использование систем БТ—ЭДТ (БЭДТ) позволило модифицировать гомополимеры тремя способами: 1) их сополимеризацией с образованием истинного сополимера; 2) получением тонкослойных композитов, близких по свойствам к сополимерам; 3) электрополимеризацией бислойных гетероструктур, основные свойства которых определяются свойствами гомополимера, нанесенного первым слоем.

Композиты политиофенов с углеродными нанотрубками. В работе [121] впервые была описана новая форма конденсированного углерода — цилиндрические углеродные нити. Позже для такой модификации углерода был предложен термин «углеродные нанотрубки» (УНТ) [122], отражающий размер диаметра этих образований.

Одностенные нанотрубки (ОСНТ) представляют собой свернутый в цилиндр графеновый лист с типичным диаметром 1,2—1,6 нм. Многостенные нанотрубки (МСНТ) состоят из концентрических цилиндров с межслойным расстоянием 0,3—0,4 нм и диаметром в пределах 10—100 нм. Длина УНТ может достигать от сотен микрометров до сантиметров [123]. УНТ оканчиваются фуллереновыми полусферами («крышечками»). Для освобождения от «крышечек» используют метод селективного окисления [124]. В отличие от фуллеренов, состоящих из сочетания пяти- и шестичленных циклов, УНТ состоят только из шестичленных циклов и теряют способность к дискретному переносу электронов. Эти свойства делают УНТ удобной основой для изучения редокс-активности нанесенных на них соединений, в том числе и различных полимерных слоев. Успехи в развитии методов синтеза

УНТ [124, 125] стимулировали интенсивные исследования свойств этих материалов и поиски их практического применения [123, 126—128]. Исключительная прочность УНТ в сочетании с их высокой электро- и теплопроводностью дает основание утверждать, что одним из наиболее перспективных применений УНТ является создание полимер-углеродных композитных материалов (в частности, с проводящими полимерами). Такие материалы должны обладать уникальными физическими характеристиками [129—138]. Возможно также использование УНТ в качестве носителей катализаторов (электродные материалы для топливных элементов, литиевых аккумуляторов, сенсоров).

Исследователями были сделаны попытки использовать УНТ для улучшения характеристик ЭП тиофенового ряда (табл. 2). Как следует из табл. 2, для получения композитов с политиофенами, способными растворяться в традиционных органических растворителях, обычно применяют суспензию УНТ. Такая суспензия образуется в растворе полимера при воздействии ультразвука, а затем ее наносят на подложки поливом (drop casting) или отливкой при центрифугировании (spin casting). Преимущество этого метода — возможность использования как проводящих, так и непроводящих подложек. Таким способом были получены композиты с политиофенами, содержащими длинные алкильные заместители в положении 3 (№№ 1—3 табл. 2). Для этих композитов характерно хаотическое расположение УНТ, причем ОСНТ с малыми диаметрами слипаются, образуя жгуты. Особенностью суспензий УНТ в растворах полимеров является их стабильность. Она обусловлена донорно-акцепторным взаимодействием растворенного полимера с поверхностью УНТ. Взаимодействие растворенного полимера с УНТ позволяет применять такой раствор для извлечения нанотрубок из их смеси с графитом и другими примесными углеродными компонентами. Такая смесь получается, в частности, после синтеза УНТ в дуговом разряде. Благодаря взаи-

Таблица 2

Композиты политиофенов с УНТ

№	Система	Метод получения	Свойства и методы их изучения	Литература
1	Поли(3-гексилтиофен) — С ₆₀ —ОСНТ	Полив на кварц, стекло, ИТО суспензии УНТ в растворе полимера в низкополярных растворителях	Оптический спектр поглощения, фотопроводимость	[139]
2	Поли(3-октил-тиофен)—ОСНТ	То же	Оптический спектр поглощения, электропроводность (фотодиоды)	[140], [141]
3	Поли(3-октил-тиофен)—МСНТ	— " —	Электропроводность, твердость и термостабильность	[142]
4	ПЭДТ—ОСНТ	Полив на ИТО смеси суспензий ПЭДТ и УНТ в воде	(Светодиоды)	[143]
5	Поли(3-метилтиофен) — МСНТ/СУ	ЭП*** из суспензии УНТ в растворе мономера в АН	СЭМ (неполное покрытие УНТ)	[144]
6	ПБТ МСНТ/TiN* ОСНТ/ИТО**	ЭП ПБТ на твердых подложках с нанесенными УНТ	Анодное допирование (АН)	[145]

* Массив МСНТ, нанесенный на подложку TiN методом каталитического пиролиза. ** ОСНТ, нанесенные поливом их суспензии в 1,2-дихлорбензоле на ИТО. *** ЭП — электрохимическая полимеризация

модействию полимера с УНТ, композиты, полученные методом полива, представляют собой отдельные или объединенные в небольшие жгуты УНТ, равномерно покрытые слоем полимера. Была подробно изучена электропроводность на отлитых пленках композитов. Обычно при получении таких композитов сам полимер находится в дедопированном (непроводящем) состоянии, поэтому электропроводность композитов кардинальным образом зависит от содержания в них проводящего компонента — УНТ. Системы обладают ярко выраженным перколяционным эффектом. При достижении порога перколяции, который обычно составляет 7–10% (масс.) УНТ, электропроводность возрастает на 8–10 порядков. Отмечено, что фотопроводимость также имеет порог перколяции. Особое место среди композитов УНТ—политиофен занимает слой ПЭДТ—ОСНТ, полученный поливом (№ 4, табл. 2). Уникальность ПЭДТ обусловлена тем, что исходный полимер находится в допированном состоянии.

Известны также композиты УНТ—нерастворимые политиофены (№№ 5, 6 табл. 2) [144, 145]. Эти композиты получены электрохимической полимеризацией. Для этого использованы УНТ в виде суспензии в растворе мономера, который затем участвовал в процессе полимеризации (№ 5 табл. 2). Кроме того, применяли УНТ в виде твердых подложек (№ 6 табл. 2). Такие «комбинированные» подложки представляют собой [145]: 1) ориентированные массивы МСНТ, выращенные методом каталитического пиролиза углеводородов на подложках из TiN и 2) тонкие пленки ОСНТ, полученные методом полива на ИТО суспензии ОСНТ в 1,2-дихлорбензоле. Поведение подложек последних двух типов без покрытия и с нанесенным ПБТ было исследовано в работе [145]. Вольтамперные характеристики, полученные в области двойного слоя на подложках МСНТ/TiN, ОСНТ/ИТО и ИТО, позволили оценить примерные значения емкости двойного слоя на единицу видимой поверхности [$\sim 1,65$ (МСНТ), $0,095$ (ОСНТ) и $0,022$ (ИТО) мФ/см²]. Принят фактор шероховатости на ИТО за единицу, были оценены факторы шероховатости подложек с УНТ, которые составили около 75 (МСНТ) и 4,3 (ОСНТ).

В процессе исследования редокс-поведения тонких (от 10 до 100 нм) пленок ПБТ методом циклической вольтамперметрии в 0,1 М растворах (C₄H₉)₄NBF₄/АН не выявлено влияния полимера на вольтамперные характеристики области двойного слоя как на МСНТ (рис. 11), так и на ОСНТ. Расчет формальных потенциалов (E_f) допирования—дедопирования пленок ПБТ показал их практическое постоянство ($0,90 \pm 0,02$ В) при всех толщинах полимера, а также показал независимость E_f от материала подложек (табл. 3). Эти результаты демонстрируют отсутствие заметного донорно-акцепторного взаимодействия полимер—УНТ как в окисленном, так и в восстановленном состоянии. В табл. 3 также приведены значения Δ . Этот параметр характеризует обратимость электрохимического процесса и представляет собой разность потенциалов анодного и катодного пиков. Из табл. 3 видно, что наилучшая обратимость достигается на подложках МСНТ. Основной причиной более обратимого поведения ПБТ на подложках с УНТ является фактическое уменьшение толщины слоя полимера при его заданном количестве

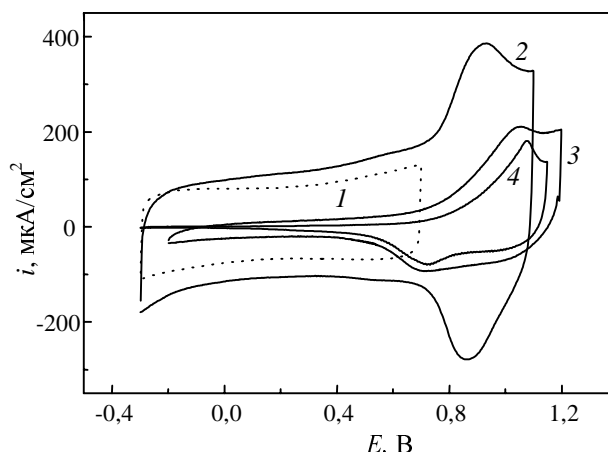


Рис. 11. Ток заряженного двойного слоя на МСНТ (1) и ЦВА пленки ПБТ, осажденной на МСНТ (2), ОСНТ (3) и ИТО (4).

Заряд при синтезе ПБТ — 5 мКл/см², $\nu = 0,050$ В/с

Таблица 3

Характеристики ЦВА пленок ПБТ на разных подложках (заряд при синтезе 5 мКл/см²; $\nu = 0,050$ В/с)

Подложка	E_f , В	Δ , В
ИТО	0,90	0,360
ОСНТ	0,88	0,338
МСНТ	0,89	0,074

за счет развития поверхности. Показано также, что использование УНТ в качестве подложек увеличивает степень допирования ПБТ.

Таким образом, установлено, что использование подложек с УНТ улучшает такие электрохимические характеристики ПБТ, как обратимость и степень его допирования, что обусловлено только развитием поверхности электрода за счет нанотрубок. Признаков донорно-акцепторного взаимодействия между УНТ и ПБТ не наблюдалось [145].

Заключение

В обзоре отражены результаты электрохимических и спектроэлектрохимических исследований одного из важнейших классов ЭП—политиофенов. Знание фундаментальных характеристик политиофенов и закономерностей их функционирования в системе металл/полимер/раствор (или твердый электролит) может служить базой для их практического применения. Так, возможность не только анодного, но и катодного допирования обеспечивает политиофенам применение в качестве обоих электродов в суперконденсаторах. Знание кинетики обратимых редокс-превращений и заторможенных процессов является основой для работы политиофенов в источниках тока, в аналитических приборах в качестве электрохимических сенсоров и в элементах хранения информации.

Исследование спектральных свойств и фотоактивности политиофенов необходимо для их использования в светоизлучающих устройствах и фотоэлементах.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (проект 05-03-32004) за финансовую поддержку работы.

ЛИТЕРАТУРА

- Kazarinov V.E., Levi M.D., Skundin A.M., Vorotyntsev M.A. J. Electroanal. Chem., 1989, v. 271, p. 193.
- Леви М.Д., Скундин А.М., Казаринов В.Е. Электрохимия, 1989, т. 25, с. 471.
- Богуславский Л.И., Ванников А.В. Органические полупроводники и биополимеры. М.: Наука, 1968, 181 с.
- Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G. e. a. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1977, p. 578.
- Evans G.P. In: Advances in Electrochemical Science and Engineering. Eds. H. Gerisher, C.W. Tobias. New York: VCH, 1990, v. 1, p. 1—74.
- Алпатова Н.М., Овсянникова Е.В., Казаринов В.Е. Электрохимия, 1998, т. 34, с. 83.
- Semenikhin O.A., Ovsyannikova E.V., Alpatova N.M. e. a. J. Electroanal. Chem., 1999, v. 463, p. 190.
- Semenikhin O.A., Ovsyannikova E.V., Ehrenburg M.R., Alpatova N.M., Kazarinov V.E. Ibid., 2000, v. 494, p. 1.
- Vuki M., Kalaji M., Nyholm L., Peter L.M. Synth. Met., 1993, v. 55, p. 1515.
- Genz O., Lohrengel M.M., Schultze J.W. Electrochim. Acta, 1994, v. 39, p. 179.
- Vorotyntsev M.A., Badiali J.P. Ibid., 1994, v. 39, p. 289.
- Алпатова Н.М., Овсянникова Е.В., Казаринов В.Е. Электрохимия, 1996, т. 32, с. 631.
- Aoki K., Cao J., Hoshino Y. Electrochim. Acta, 1993, v. 38, p. 1711.
- Semenikhin O.A., Jiang L., Iyoda T. e. a. J. Phys. Chem., 1996, v. 100, p. 18603.
- Semenikhin O.A., Jiang L., Iyoda T. e. a. Electrochim. Acta, 1997, v. 42, p. 3321.
- Semenikhin O.A., Jiang L., Hashimoto K., Fujishima A. Synth. Met., 2000, v. 110, p. 115.
- Алпатова Н.М., Семенихин О.А., Овсянникова Е.В. и др. Электрохимия, 2000, т. 36, с. 1045.
- Abruna H.D., Denisevich P., Umana M. e. a. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 4705.
- Denisevich P., Abruna H.D., Leider C.R. e. a. Inorg. Chem., 1982, v. 21, p. 2153.
- Rault-Berthelot J., Orliac M.-A., Simonet J. Electrochim. Acta, 1987, v. 32, p. 811.
- Rault-Berthelot J., Angely L., Delaunay J., Simonet J. Nouv. J. Chim., 1987, v. 11, p. 487.
- Borjas R., Buttry D.A. Chem. Mater., 1991, v. 3, p. 872.
- Onoda M., Nakayama H., Morita S., Yoshino K. J. Electrochem. Soc., 1994, v. 141, p. 338.
- Onoda M., Nakayama H., Morita S., Kawai T., Yoshino K. Synth. Met., 1995, v. 69, p. 605.
- Roncali J., Youssoufi H.K., Garreau R. e. a. Chem. Soc. Chem. Commun., 1990, p. 414.
- Rudge A., Davey J., Raistrick I. e. a. J. Power Sources, 1994, v. 47, p. 89.
- Arbizzani C., Mastragostino M., Meneghello L. Electrochim. Acta, 1996, v. 41, p. 21.
- Семенихин О.А., Овсянникова Е.В., Алпатова Н.М. и др. Электрохимия, 1994, т. 30, с. 739.
- Crooks R.M., Chyan O.R.M., Wrighton M.S. Chem. Mater., 1989, v. 1, p. 2.
- Guerrero D.J., Ren X.M., Ferraris J.P. Ibid., 1994, v. 6, p. 1437.
- Rudge A., Raistrick I., Gottesfeld S., Ferraris J.P. Electrochim. Acta, 1994, v. 39, p. 273.
- Алпатова Н.М., Овсянникова Е.В., Казаринов В.Е. Электрохимия, 1997, т. 33, с. 36.
- Zotti G., Schiavon G., Zecchin S. Synth. Met., 1995, v. 72, p. 275.
- Semenikhin O.A., Ovsyannikova E.V., Alpatova N.M. e. a. Mendeleev Commun., 1997, p. 147.
- Jow T.R., Shacklette L.W. J. Electrochem. Soc., 1988, v. 135, p. 154.
- Thackeray J.W., White H.S., Wrighton M.S. J. Phys. Chem., 1985, v. 89, p. 5133.
- Aoki K. J. Electroanal. Chem., 1994, v. 373, p. 273.
- Алпатова Н.М., Овсянникова Е.В., Тополев В.В., Грошева М.Ю. Электрохимия, 2004, т. 40, с. 262.
- Алпатова Н.М., Ротенберг З.А., Овсянникова Е.В. и др. Там же, 2004, т. 40, с. 1059.
- Semenikhin O.A., Stromberg C., Ehrenburg M.R. e. a. Electrochim. Acta, 2001, v. 46, p. 171.
- Dietrich M., Heinze J., Heywang G., Jonas F. J. Electroanal. Chem., 1994, v. 369, p. 87.
- Krishnamoorthy K., Kanungo M., Contractor A.Q., Kumar A. Synth. Met., 2001, v. 124, p. 471.
- Visy C., Krivan E., Peintler G. J. Electroanal. Chem., 1999, v. 462, p. 1.
- Kulesza P.J., Miecznikowski K., Chojak M. e. a. Electrochim. Acta, 2001, v. 46, p. 4371.
- Chung C.-Y., Wen T.-C., Gopalan A. Ibid., 2001, v. 46, p. 423.
- Skompska M., Szkurlat A. Ibid., 2001, v. 46, p. 4007.
- Nekrasov A.A., Ivanov V.F., Vannikov A.V. Ibid., 2001, v. 46, p. 3301.
- Cordoba de Torresi S.I. Ibid., 1995, v. 40, p. 1101.
- Heinze J., Mortensen J., Mullen K., Schenk R. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1987, v. 369, p. 701.
- Tourillon G. Handbook of Conducting Polymers. Ed. T.A. Skotheim. N.Y.: Marcel Dekker, 1986, v. 1, ch. 9, p. 294—350.
- Caple G., Wheeler B.L., Swift R., Porter T.L., Jeffers S. J. Phys. Chem., 1990, v. 94, p. 5639.
- Yang R., Evans D.F., Christensen L., Hendrickson W.A. Ibid., 1990, v. 94, p. 6117.
- Fichou D. J. Mater. Chem., 2000, v. 10, p. 571.
- Albery W.J., Chen Z., Horrocks B.R. e. a. Faraday Disc. Chem. Soc., 1989, v. 88, p. 247.
- Pope M.T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates. Berlin, Heidelberg: Springer, 1983, p. 101—117.
- Казанский Л.П., Торченкова Е.А., Спицын В.И. Докл. АН СССР, 1973, т. 213, с. 118.
- Казанский Л.П., Торченкова Е.А., Спицын В.И. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1137.
- Савинов Е.Н., Саидханов С.С., Пармон В.Н., Замараев К.И. Докл. АН СССР, 1983, т. 272, с. 916.
- Bidan G., Genies E.M., Lapkowski M. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1988, p. 533.
- Savodogo O., Thibault S. Int. J. Hydrogen Energy, 1989, v. 14, p. 865.
- Keita B., Nadjro L. J. Electroanal. Chem., 1985, v. 191, p. 441.
- Попкиров Г.С., Плесков Ю.В. Электрохимия, 1988, т. 24, с. 907.
- Сахарова А. Я., Попкиров Г.С., Плесков Ю.В. Там же, 1989, т. 25, с. 839.
- Akid R., Darwent J.R. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1985, p. 395.
- Bidan G., Genies E.M., Lapkowski M. Synth. Met., 1989, v. 31, p. 327.
- Keita B., Nadjro L. J. Electroanal. Chem., 1988, v. 240, p. 325.
- Keita B., Essaadi K., Nadjro L. Ibid., 1989, v. 259, p. 127.
- Keita B., Bouaziz D., Nadjro L., Deronzier A. Ibid., 1990, v. 240, p. 325.
- Bidan G., Genies E.M., Lapkowski M. Ibid., 1988, v. 251, p. 297.
- Bidan G. Material Science Forum, 1989, v. 42, p. 51.
- Shimidzu T., Ohtani A., Aiba M., Honda K. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1988, v. 84, № 11, p. 3941.
- Lapkowski M., Bidan G., Fournier M. Synth. Met., 1991, v. 41—43, p. 407.
- Lapkowski M., Bidan G., Fournier M. Ibid., 1991, v. 41—43, p. 411.
- Алпатова Н.М., Казаринов В.Е., Леви М.Д., Овсянникова Е.В. Электрохимия, 1994, т. 30, № 7, с. 859.

75. Jonas F., Heywang G. *Electrochim. Acta*, 1994, v. 39, p. 1345.
76. Jonas F., Morrison J.T. *Synth. Met.*, 1997, v. 85, p. 1397.
77. Ghosh S., Inganäs O. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, v. 147, p. 1872.
78. Scott J.C., Carter S.A., Karg S., Angelopoulos M. *Synth. Met.*, 1997, v. 85, p. 1197.
79. Cao Y., Yu G., Zhang C. e. a. *Ibid.*, 1997, v. 87, p. 171.
80. Cacialli F., Kim J.S., Brown T.M. e. a. *Ibid.*, 2000, v. 109, p. 7.
81. Elschner A., Bruder F., Heuer H.-W. e. a. *Ibid.*, 2000, v. 111—112, p. 139.
82. Brown T.M., Kim J.S., Friend R.H. e. a. *Ibid.*, 2000, v. 111—112, p. 285.
83. Andersson G., Brongersma H.H., Denier van der Gon A.W. e. a. *Ibid.*, 2000, v. 113, p. 245.
84. Granlund T., Petterson L.A., Inganäs O. *J. Appl. Phys.*, 2001, v. 89, p. 5897.
85. Makinen A.J., Hill I.G., Shashidhar R., Nikolov A., Kafaf Z.F. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, v. 79, p. 557.
86. Zhu R., Low B.L., Zhang K.R., Chua S.J. *Ibid.*, 2001, v. 79, p. 1205.
87. Ghosh S., Inganäs O. *Electrochem. and Solid-State Lett.*, 2000, v. 3, p. 213.
88. Ghosh S., Inganäs O. *Synth. Met.*, 2001, v. 121, p. 1321.
89. Aleshin A.N., Williams S.R., Heeger A.J. *Ibid.*, 1998, v. 94, p. 173.
90. Yamato H., Ohwa M., Wernet W. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, v. 397, p. 163.
91. Li G., Pickup P.G. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, v. 2, p. 1255.
92. Yamato H., Kai K., Ohwa M. e. a. *Electrochim. Acta*, 1997, v. 42, p. 2517.
93. Lima A., Schottland P., Sadki S., Chevrot C. *Synth. Met.*, 1998, v. 93, p. 33.
94. Овсянникова Е.В., Грошева М.Ю., Тополев В.В. и др. *Электрохимия*, 2004, т. 40, с. 948.
95. Zotti G., Zecchin S., Schiavon G. e. a. *J. Electroanal. Chem.*, 2001, v. 504, p. 64.
96. Zotti G., Schiavon G., Zecchin S., Groenendaal L. *Chemistry of Materials*, 1999, v. 11, p. 3624.
97. Demadrille R., Divisia-Blohorn B., Zagorska M. e. a. *New J. Chem.*, 2003, v. 27, p. 1479.
98. Sanchez de Pinto M.I., Mishima T.H., López de Mishima B.A. *J. Appl. Electrochem.*, 1997, v. 27, p. 831.
99. Vogel S., Holze R. *Electrochim. Acta*, 2005, v. 50, p. 1587.
100. Can M., Pekmez K., Pekmez N., Yildiz A. *Synth. Met.*, 1999, v. 104, p. 9.
101. Udum Y.A., Pekmez K., Yildiz A. *Eur. Polym. J.*, 2005, v. 41, p. 1136.
102. Kabasakalo M. Iu., Talu M., Yildirim F., Sari B. *Appl. Surf. Sci.*, 2003, v. 218, p. 85.
103. Ünür E., Toppare L., Yagci Y., Yilmaz F. *Mater. Chemistry and Physics*, 2005, v. 91, p. 261.
104. Levent A., Toppare L., Cianga I., Yagci Y. *Macromol. Chem. and Phys.*, 2003, v. 204, p. 1118.
105. Ballarin B., Masiero S., Seeber R., Tonelli D. *J. Electroanal. Chem.*, 1998, p. 173.
106. Ballarin B., Seeber R., Tassi L., Tonelli D. *J. Synth. Met.*, 2000, v. 114, p. 279.
107. Cutler C.A., Burrel A.K., Officer D.L., Too C.O., Wallace G.G. *J. Synth. Met.*, 2002, v. 128, p. 35.
108. Johannes T., Carlberg J.C., Inganäs O., Solomon T. *Ibid.*, 1997, v. 88, p. 15.
109. Welzel H.-P., Kossmehl G., Engelmann G. e. a. *Electrochim. Acta*, 1999, v. 44, p. 1827.
110. Ballarin B., Facchini M., Lanzi M. e. a. *J. Electroanal. Chem.*, 2003, v. 553, p. 97.
111. Latonen R.-M., Kvarnström C., Ivaska A. *Synth. Met.*, 2001, v. 119, p. 83.
112. Sari B., Talu M., Yildirim F., Balci K. *Appl. Surf. Sci.*, 2003, v. 205, p. 27.
113. Алпатова Н.М., Овсянникова Е.В., Ионас Ф. и др. *Электрохимия*, 2002, т. 38, с. 649.
114. Hillman A.R., Mallen E.F. *J. Electroanal. Chem.*, 1990, v. 281, p. 109.
115. Depinto M.I.S., Mishima H.T., Demishima B.A.L. *J. Appl. Electrochem.*, 1997, v. 27, p. 831.
116. Ghosh S., Inganäs O. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, v. 147, p. 1872.
117. Zotti G., Musiani M., Zecchin S., Schiavon G. *Chem. Mater.*, 1998, v. 10, p. 480.
118. Talu M., Kabasakaloglu M., Oscoui H.R. *J. Polym. Sci. A — Polym. Chem.*, 1996, v. 34, p. 2981.
119. Алпатова Н.М., Овсянникова Е.В., Грошева М.Ю. e. a. *Synth. Met.*, 2003, v. 138, p. 507.
120. Acoudad S., Roncali J. *Ibid.*, 1989, v. 93, p. 111.
121. Нестеренко А.М., Колесник Н.Ф., Ахматов Ю.С. и др. *Металлы*, 1982, № 3, с. 12.
122. Iijima S. *Nature*, 1991, v. 354, p. 56.
123. Dai H. *Surf. Sci.*, 2002, v. 500, p. 218.
124. Раков Э.Г. *Успехи химии*, 2000, т. 69, с. 41.
125. Louffy R.O., Lowe T.P., Moravsky A.P., Katagiri S. *Commercial production of fullerenes and carbon nanotubes. Perspective of fullerenes nanotechnology*. Ed. E. Osawa. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002, p. 35.
126. Раков Э.Г. *Успехи химии*, 2001, т. 70, с. 827.
127. Ajayan P.M., Zhou O.Z. *Carbon Nanotubes, Topics in Applied Physics*. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2001, v. 80, p. 391.
128. Frackowiak E., Beguin F. *Carbon*, 2001, v. 39, p. 937.
129. Zemtsov L.M., Karpacheva G.P., Kozlov V.V. e. a. *Mol. Mat.*, 1998, v. 11, p. 107.
130. Downs C., Nugent J., Ajayan P.M. e. a. *Adv. Mater.*, 1999, v. 11, p. 1028.
131. Stephan C., Nguyen T.P., de la Chapelle M.L. e. a. *Synth. Met.*, 2000, v. 108, p. 139.
132. Ajayan P.M., Schadler L.S., Giamaris C., Rubio A. *Adv. Mater.*, 2000, v. 12, p. 750.
133. Dalton A.B., Stephan C., Coleman J.N. e. a. *J. Phys. Chem. B.*, 2000, v. 104, p. 10012.
134. Fournet P., O'Brien D.F., Coleman J.N. e. a. *Synth. Met.*, 2001, v. 121, p. 1683.
135. Andrews R., Jacques D., Minot M., Rantell T. *Macromol. Mater. and Eng.*, 2002, v. 287, p. 395.
136. Sandler J., Broza G., Nolte M. e. a. *J. Macromol. Sci. Phys.*, 2003, v. B42, p. 479.
137. Eitan A., Jiang K.Y., Dukes D. e. a. *Chemistry of Materials*, 2003, v. 15, p. 3198.
138. Tchmutin I.A., Ponomarenko A.T., Krinichnaya E.P. e. a. *Carbon*, 2003, v. 41, p. 1391.
139. Lee S.B., Katayama T., Kajii H. e. a. *Synth. Met.*, 2001, v. 121, p. 1591.
140. Kumakis E., Alexandou I., Amaratunga G.A.J. *Ibid.*, 2002, v. 127, p. 59.
141. Kumakis E., Amaratunga G.A. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, v. 80, p. 112.
142. Musa I., Baxendale M., Amaratunga G.A.J., Eccleston W. *Synth. Met.*, 1999, v. 102, p. 1250.
143. Woo H.S., Czerw R., Webster S. e. a. *Ibid.*, 2001, v. 116, p. 369.
144. Hughes M., Chen G.Z., Shaffer M.S.P. e. a. *Composites Science and Technol*, 2004, v. 64, p. 2325.
145. Овсянникова Е.В., Ефимов О.Н., Моравский А.П. и др. *Электрохимия*, 2005, т. 41, с. 490.