

На правах рукописи



Грибова Оксана Леонидовна

**КОМПЛЕКСЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ С
МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ МАТРИЦАМИ КАК ОСНОВА
МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С
УПРАВЛЯЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ**

1.4.4 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2026 г.

Работа выполнена в лаборатории электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

Официальные оппоненты: **Кондратьев Вениамин Владимирович**,
доктор химических наук, доцент,
Институт химии, Санкт-Петербургский
государственный университет,
профессор, заведующий кафедрой
электрохимии

Золотухина Екатерина Викторовна,
доктор химических наук, ФИЦ Проблем
химической физики и медицинской
химии РАН, заведующий лабораторией
электродных процессов в жидкостных
системах

Годовский Дмитрий Юльевич,
доктор физико-математических наук,
ФГБУН Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: ФГБУН Институт нефтехимического
синтеза им. А.В.Топчиева РАН

Защита состоится «08» октября 2026 года в 11.00 часов на заседании Диссертационного совета 24.1.141.03 в ФГБУН Институте физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН по адресу: 119071 Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБУН ИФХЭ РАН (Москва, Ленинский просп., д. 31, к.4).

С авторефератом диссертации можно ознакомиться на сайте <http://\phyche.ac.ru>

Автореферат разослан « » .

Ученый секретарь
Диссертационного совета 24.1.141.03
кандидат химических наук



Асламазова Т.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Электропроводящие полимеры (ЭПП) – это особый класс органических полимеров, обладающих высокой электропроводностью благодаря наличию системы сопряжённых химических связей, при этом сохраняющих механические свойства обычных полимеров. Наиболее популярными ЭПП среди исследователей являются полианилин (ПАНИ), производные политиофена (например, поли(3,4-этилендиокситиофен) (ПЭДОТ)) и полипиррол (ППи). Их основными преимуществами являются простота синтеза, относительно низкий потенциал окисления, высокая проводимость в допированном состоянии, прозрачность в видимой области спектра, стабильность при повышенных температурах, в условиях окружающей среды на воздухе и в водных средах, биосовместимость. Благодаря привлекательному комплексу физико-химических свойств ЭПП являются перспективными материалами для использования во многих областях техники, например, в качестве антистатических, проводящих и антикоррозионных покрытий, в аккумуляторах и суперконденсаторах, био- и химических сенсорах, а также в качестве функциональных слоев устройств оптоэлектроники (электрохромные, электролюминесцентные и фотовольтаические).

Свойства слоев ЭПП зависят от условий синтеза полимера и типа используемых допантов. Водорастворимые макромолекулярные матрицы (ММ) с ионогенными группами, такие как полимерные электролиты (ПЭ), макрогетероциклические фталоцианины, природные макроциклические олигосахариды, биополимеры и др., успешно используются в синтезе ЭПП более 35 лет. Они играют роль допирующего аниона при синтезе, в том числе и электролита в случае электрохимического синтеза, а также служат активными компонентами, влияющими на кинетику синтеза, структуру и свойства получаемых полимерных комплексов.

Электрохимический синтез ЭПП в присутствии полиэлектролитных ММ улучшает однородность поверхности по толщине, механические свойства и термическую стабильность пленок. Объемный анион входит в состав пленки и не удаляется из нее при дедопировании, что приводит к изменению механизма компенсации заряда при окислительно-восстановительных превращениях в ЭПП. Замена неорганических малых анионов объемными ММ повышает стабильность ЭПП в окружающей среде и электрохимическую стабильность в средах с высоким рН.

При химическом синтезе в присутствии неорганических анионов образуются нерастворимые в воде ЭПП, что ограничивает их применение. Замена низкомолекулярных допантов противоионами-полиэлектролитами, повышает устойчивость ЭПП в окружающей среде. Избыточные кислотные группы способствуют диспергируемости в воде полученных проводящих полимерных комплексов. В результате их слои можно наносить на

различные подложки, в том числе гибкие, масштабируемыми методами (пульверизация, струйная печать т.д.).

Важным направлением модификации свойств ЭПП является получение их композиций с углеродными материалами и 2D наноструктурами. При этом функциональные группы ММ могут способствовать более равномерному распределению вводимых в ЭПП наноструктур.

Несмотря на большое количество публикаций в этой области, исследования часто носят фрагментарный и несистематизированный характер. Отсутствует системный подход к изучению влияния химической структуры ММ на структуру и свойства комплексов ЭПП. Кроме того, при электрохимическом и химическом синтезе ЭПП ряд исследователей добавляют низкомолекулярный электролит в дополнение к полиэлектролитам и не придают значение тому, что он может значительно влиять на их конформацию в растворе, искажая, таким образом, как характер синтеза, так и свойства получаемых комплексов. Разработка системного подхода, учитывающего вышеперечисленные факторы, позволит прогнозировать составы комплексов ЭПП с ММ для создания материалов со специфическими свойствами для определенных применений.

Целью работы являлось разработка методологии управления структурой и физико-химическими свойствами электропроводящих полимеров с использованием водорастворимых макромолекулярных матриц с локально-упорядоченными функциональными группами в процессах химического и электрохимического синтеза электропроводящих полимеров.

Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

- установить взаимосвязь химической структуры, степени гибкости полимерной цепи, пространственного расположения сульфокислотных групп, формы (кислота или соль), молекулярной массы, состава смеси полиэлектролитных макромолекулярных матриц с особенностями электрохимического и химического синтеза электропроводящих полимеров, структурой, физико-химическими свойствами и морфологией образующихся полимерных комплексов;
- разработать методы создания нанокомпозитов на основе вододиспергируемых комплексов полианилина и 2D наноструктур и оценить влияние состава комплексов и природы наноструктур на морфологию, оптические и электрофизические свойства слоев композитов;
- выявить специфику электрополимеризации 3,4-этилендиокситиофена и пиррола в присутствии фталоцианинатов металлов, содержащих локально-упорядоченные ионогенные группы, и изучить свойства полученных комплексов;
- разработать способы целенаправленного получения функциональных

слоев комплексов электропроводящих полимеров с макромолекулярными матрицами для использования в качестве проводящих покрытий, активных слоев электрохромных устройств, оптических сенсоров и вспомогательных слоев органических и перовскитных солнечных элементов, органических светоизлучающих диодов, а также биомедицинских целей.

Научная новизна работы:

Впервые сформулированы представления о темплатном эффекте водорастворимых макромолекулярных матриц различной химической структуры, содержащих локально-упорядоченные функциональные группы, в процессах электрохимического и химического синтеза ЭПП. Этот эффект выражается в ускорении процесса синтеза и модификации электронной и химической структуры, физико-химических свойств и морфологии слоев комплексов ЭПП. Методом спектрофотометрии показано, что темплатный эффект при синтезе полианилина определяется предварительной ассоциацией протонированного анилина с анионными группами поликислот. Впервые методом *in situ* атомно-силовой микроскопии в процессе электрополимеризации анилина продемонстрировано, что гибкость цепи поликислоты оказывает определяющее влияние на форму «зародышей» твердой фазы ПАНИ, и в дальнейшем на морфологию получаемых слоев.

На примере ПЭДОТ и ПАНИ впервые продемонстрировано доминирующее влияние жесткоцепной поликислоты в смеси с гибкоцепной на ход химического и электрохимического синтеза этих ЭПП и свойства образующихся комплексов в случае наличия химического взаимодействия между поликислотами.

Разработаны подходы к управлению электропроводностью и поглощением в видимой и ближней ИК областях спектра комплексов ЭПП путем изменения гибкости цепи полиэлектролитов, состава их смеси, пространственного распределения ионогенных групп, их природы и формы (кислота/соль).

Выявлены особенности электрополимеризации 3,4-этилендиокситиофена и пиррола в присутствии фталоцианинатов цинка и меди, содержащих ионогенные группы, и показано, что такие фталоцианинаты также оказывают темплатный эффект на электрополимеризацию ЭДОТ аналогично полиэлектролитам.

Установлена взаимосвязь электропроводности слоев нанокompозитов на основе комплекса ПАНИ с поликислотой и графена со степенью его окисленности; впервые методом резистивной зондовой микроскопии изучен нанорельеф электропроводности слоя композита ПАНИ с графеном;

Методом измерения подвижности и концентрации носителей заряда на основе эффекта Холла продемонстрировано, что, изменяя

содержание 2D наноструктур MoS_2 и WS_2 в нанокompозитах комплекса ПАНИ можно управлять типом основных носителей заряда, что делает их перспективными материалами с монополярной и амбиполярной проводимостью для применения в тонкопленочной электронике.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в формулировке и экспериментальном подтверждении концепции темплатного эффекта макромолекулярных матриц с локально-упорядоченными функциональными группами применительно к процессам электрохимического и химического синтеза ЭПП. Темплатный эффект заключается в предварительной ассоциации мономеров с функциональными группами ММ и/или ионогенными группами ММ, обеспечивающими эффективную компенсацию зарядов на цепи полимера. Данная концепция продемонстрирована на примерах синтеза трех ЭПП различной природы в присутствии ММ, включающих полиэлектролиты различного строения и фталоцианинаты металлов, содержащих ионогенные группы. Показано, что влияние ММ не ограничивается ускорением синтеза ЭПП, но и модифицирует структуру и физико-химические свойства получаемых комплексов ЭПП с ММ, а также морфологию функциональных слоев на их основе.

Практическое использование данного подхода важно при разработке полимерных слоев с управляемыми функциональными возможностями и улучшенными ресурсными характеристиками. Установлена связь между свойствами полученных комплексов ЭПП с ММ и перспективами их применения в электрохромных и оптоэлектронных устройствах, химических сенсорах.

Слои комплексов ЭПП, полученные в присутствии ПЭ различного строения, их смесей, а также фталоцианинатов металлов, могут надежно детектировать аммиак в воздухе при концентрациях, соответствующих ПДК рабочей зоны и ниже.

Продемонстрирована связь между составом комплексов ПЭДОТ и ПАНИ с полиэлектролитами и перспективами использования их в качестве функциональных слоев при создании органических и перовскитных солнечных элементов и органических светоизлучающих диодов.

Показано, что, изменяя структуру допирующего макромолекулярного аниона, можно регулировать электрохромные характеристики слоев комплексов ЭПП.

Разработаны составы проводящих «чернил» на основе вододиспергируемых комплексов ПАНИ-поликислота и композитов ПАНИ-поликислота с графеном различной степени окисленности и графеноподобных наноструктур MoS_2 и WS_2 для их применения в качестве прозрачных проводящих покрытий различного назначения.

Разработаны фотопроводящие слои комплексов на основе ПЭДОТ и ППи с фталоцианинатами металлов, которые сочетают в себе высокую

электропроводность ЭПП с фоточувствительностью фталоцианинатов цинка и меди.

Продемонстрирована возможность использования комплекса ПАНИ с поликислотой для создания фильтров очистки воды от различных вирусов.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Концепция темплатного эффекта макромолекулярных матриц с локально-упорядоченными функциональными группами применительно к процессам электрохимического и химического синтеза ЭПП.
2. Изменение структуры, гибкости цепи и пространственного расположения сульфокислотных групп полиэлектролитов, их формы (кислота или соль) и молекулярной массы позволяет модифицировать электронную и химическую структуру, физико-химические свойства и морфологию слоев комплексов ЭПП.
3. Фталоцианинаты металлов, содержащие локально-упорядоченные ионогенные группы, оказывают аналогичный полиэлектролитам темплатный эффект на электрохимический синтез ЭПП.
4. Введение 2D наноструктур в вододиспергируемый комплекс ПАНИ служит способом управления электрофизическими свойствами и морфологией слоев нанокомпозитов ПАНИ.
5. Целенаправленное изменение состава и структуры комплексов ЭПП с макромолекулярными матрицами позволяет создавать функциональные слои со специфическими свойствами для использования в оптоэлектронных, электрохромных и сенсорных устройствах.

Личный вклад соискателя состоит в формулировке научных проблем, выборе основных направлений исследований, разработке методик проведения экспериментов, а также непосредственном участии в проведении большинства экспериментов, обработке и обсуждении результатов, оформлении их в форме статей и представлении в виде докладов на научных конференциях и семинарах.

Основные результаты получены в соавторстве с проф., д.х.н. Ванниковым А.В., д.х.н. Ивановым В.Ф., д.х.н. Некрасовым А.А., д.ф.-м.н. Тамеевым А.Р., проф., д.х.н. Тверским В.А., д.ф.-м.н. Новиковым С.В., к.х.н. Золоторевским В.И., к.х.н. Исаковой А.А., к.х.н. Якобсон О.Д., к.х.н. Кабановой В.А., к.х.н. Лыпенко Д.А., к.х.н. Позиным С.И., которым автор выражает искреннюю благодарность. Также автор выражает глубокую благодарность члену-корреспонденту РАН Мартынову А.Г., проф. Цаковой В., Лютову В. проф., д.т.н. Терукову Е.И., д.б.н. Ивановой В.Т., к.х.н. Егорову А.В., Теплоноговой М.Т.

Апробация работы.

Результаты диссертационной работы докладывались на Российских и Международных конференциях: III, IV, V, VI, VII, VIII Всероссийских Каргинских конференциях (Москва, 2004, 2007, 2010, 2014, 2017, 2020);

Международных форумах по нанотехнологиям (Москва 2008, 2009); XVIII, XXI, XXII Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Москва, 2007; Санкт-Петербург, 2019; Федеральная территория «Сириус», 2024); Всероссийской конференции по электрохимии (Москва, 2023); European Polymer Congress (Moscow, Russia, 2005; Pisa, Italy, 2013); Teodor Grotthuss Electrochemistry Conference (Vilnius, Lithuania, 2005); International Conference on Optical Probes of π -Conjugated Polymers and Functional Self-Assemblies (Turku, Finland, 2007); 15th, 17th International Symposium on Advanced Organic Photonics (Москва, 2015; Shanghai, China, 2017); 75th, 81st Prague Meeting on Macromolecules (Prague, Czech Republic, 2011; 2017); 8th, 9th, 10th, 11th International Frumkin Symposium on Electrochemistry (Москва, 2005, 2010, 2015, Федеральная территория «Сириус» 2024); 5th, 6th, 7th, 8th, 9th International Workshop of Electrochemistry of Electroactive Materials (Repino, Saint-Petersburg Region, Russia 2006, Szczyrk, Poland, 2009; Szeged-Hodmezovasarhely, Hungary, 2012; Bad Herrenalb, Germany, 2015; Sofia, Borovets, Bulgaria, 2019); 55th, 58th, 59th, 60th, 61st, 63rd, 65th, 67th, 69th and 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Thessaloniki, Greece, 2004; Banff, Canada, 2007; Seville, Spain, 2008; Beijing, China, 2009; Nice, France, 2010; Prague, Czech Republic, 2012; Lausanne, Switzerland, 2014; Hague, The Netherlands, 2016; Bologna, Italy, 2018; Belgrade, Serbia, 2020).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (темы ИФХЭ РАН №122011300052-1 и №125012200626-9); Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 07-03-92176-НЦНИ_а, 10-03-92005-ННС_а, 12-03-01087_а, 12-03-90435-Укр_а, 14-03-01137_а, 14-03-90413-Укр_а, 19-29-08048_мк, 18-53-18009_Болг_а, 18-29-23005_мк, 16-29-06423_офи_м) и Российского научного фонда, проект № 15-13-00170.

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 51 статье в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и зарубежных рецензируемых журналах и 64 тезисах докладов.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, 8 глав, выводов и списка использованной литературы. Материал изложен на 323 страницах и содержит 116 рисунков и 45 таблиц. Список использованной литературы содержит 368 ссылок на работы российских и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, сформулированы основные цели и задачи, отражены новизна и практическая значимость, перечислены положения, выносимые на защиту.

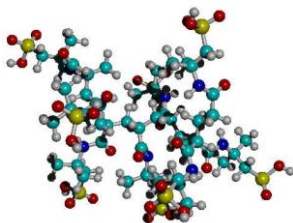
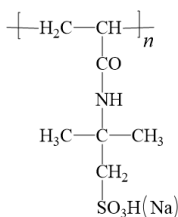
Глава 1 посвящена обзору литературы по тематике диссертации. Рассматриваются основные тенденции в области химического и электрохимического синтеза ЭПП в различных средах и более подробно в

присутствии макромолекулярных матриц различной структуры. Выделены основные перспективные области применения комплексов ЭПП с макромолекулярными матрицами. Отдельное внимание уделено методам спектроскопического исследования синтеза и свойств ЭПП.

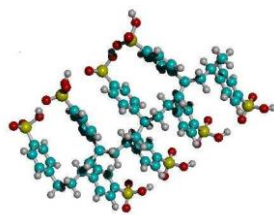
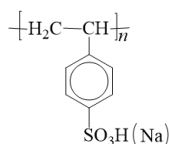
Глава 2. В экспериментальной части приведены характеристики используемых веществ и их подготовка, описаны методики синтеза ЭПП в присутствии макромолекулярных матриц и методы их исследования.

Для синтезов использовали мономеры ЭПП, перегнанные при пониженном давлении с барботированием азота. Электрохимический и химический синтезы ЭПП проводили в присутствии следующих полимерных сульфокислот и их Na-солей: поли(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты) (ПАМПСК); полистиролсульфокислоты (ПССК), поли-4,4'-(2,2'-дисульфокислоты)дифенилен-изо-фталамида (изо-ПАСК), поли-4,4'-(2,2'-дисульфокислоты)дифенилен-тере-фталамида (тере-ПАСК) и их сополимера 1:1 (со-ПАСК). Строение мономерных звеньев ПЭ приведено на Рисунке 1а. ПАМПСК использовали с различными молекулярными массами.

Используемые для синтеза ЭПП полимерные электролиты отличаются молекулярной массой, гибкостью полимерной цепи и распределением сульфокислотных групп вдоль основной цепи макромолекулы. В то время как ПАМПСК и ПССК имеют гибкоцепную структуру и характеризуются равномерным распределением сульфокислотных групп вдоль макромолекулы, изо-ПАСК, со-ПАСК и тере-ПАСК, напротив, имеют более жесткоцепную структуру, неравномерное распределение сульфокислотных групп по основной цепи и большее расстояние между парами сульфокислотных групп соседних мономерных звеньев.



ПАМПСК(Na)



ПССК(Na)

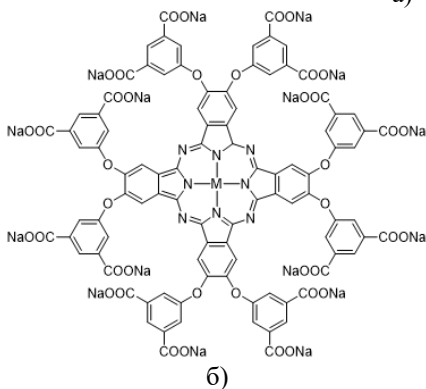
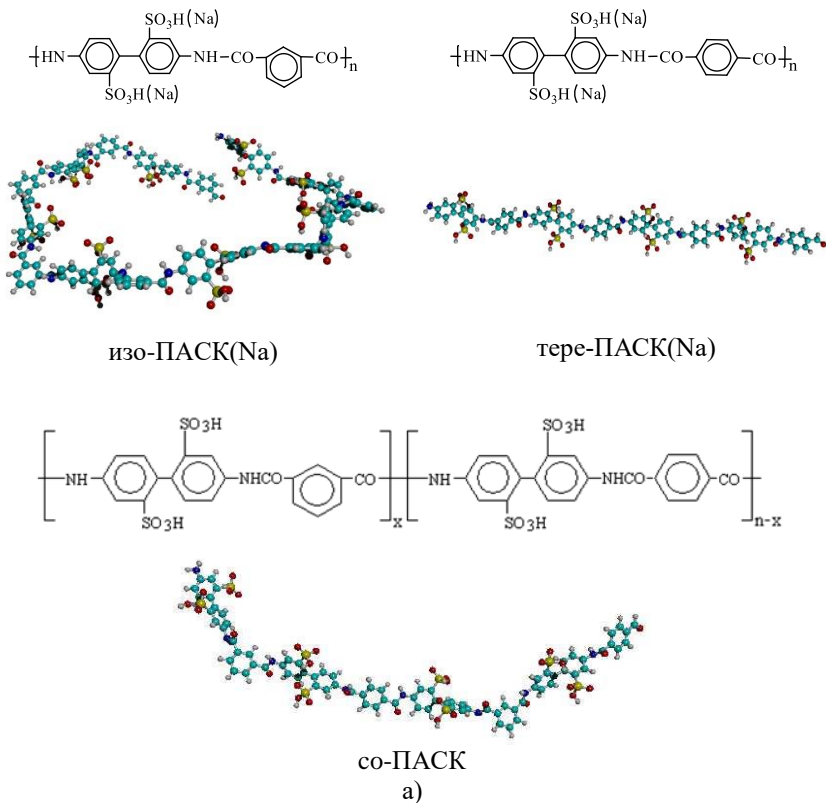


Рисунок 1 – Структура
мономерных звеньев ПЭ (а) и
МРс (M = Zn, Cu) (б)

Электрохимический синтез ПЭДОТ и ПШИ также был исследован в присутствии натриевых солей окта(3',5'-дикарбоксифенокси)-фталоцианинатов цинка (ZnPc) и меди (CuPc) (Рисунок 1б).

Электроосаждение слоев ЭПП в присутствии ММ различного строения проводили в потенциостатическом (ПС), гальваностатическом (ГС) и потенциодинамическом (ПД) режимах. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорид-серебряный электрод (н.х.с.э.). Ход электрохимического и химического синтеза контролировали регистрацией *in situ* спектров электронного поглощения в УФ-видимой-ближней ИК (УФ-вид-БИК) областях или спектров комбинационного рассеяния (КР) света.

При электрохимическом синтезе ПЭДОТ, ППи и ПАНИ молярное отношение мономер:сульфоокислотные группы поддерживалось равным 1:2 (1 моль:2 г-экв. $-\text{SO}_3$). Таким образом, для двухосновных кислот (изо- и тере-ПАСК) 1 молекула мономера соответствовала 1 мономерному звену ПЭ, тогда как для со-ПАСК это соотношение составляло 1:0.5, а для ПАМПСК и ПССК - 1:2. Для полимеризации ЭДОТ в присутствии МРс использовали соотношения ЭДОТ к карбоксилатным группам: 1:2, 1:4, 1:6. Концентрация ЭДОТ (пиррола) для всех синтезов была одинаковой, равной 0.01 М. Концентрация анилина – 0.025М.

Для химического синтеза ПАНИ использовали концентрации анилина от 3 мМ до 10 мМ. Соотношение анилин: сульфокислотные группы поликислоты составляло от 1:1 до 1:2 моль:г-экв., ЭДОТ: сульфокислотные группы - 1:2 и 1:1 моль:г-экв. В качестве окислителя использовали персульфат аммония. Мольные соотношения ПСА к ЭДОТ составляли: 1:2, 1:1, 2:1 моль:моль, ПСА к анилину 1:1 моль:моль.

При проведении исследований были использованы комплексы физико-химических методов: электрохимические (циклическая вольтамперометрия (ЦВА); электрохимическое кварцевое микровзвешивание); спектральные и спектроэлектрохимические (УФ-вид-БИК, КР); Фурье-ИК спектроскопия; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС); измерение электропроводности 4-зондовым методом, подвижности и концентрации носителей заряда на основе эффекта Холла; исследования морфологии пленок ЭПП (растровая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ)); исследования нанорельефа работы выхода (Кельвин-микроскопия) и электропроводности (резистивная зондовая микроскопия (с-АСМ); метод *in situ* АСМ для исследования электрополимеризации анилина в растворе.

В Главе 3 рассматриваются особенности электрохимического синтеза ЭПП в водных растворах в присутствии полиэлектролитов различного строения без добавления фонового электролита, что является важным отличием представленного подхода. Выявлены общие черты для всех ЭПП, а также особенности протекания синтеза каждого полимера и факторы на него влияющие.

Комплексы полианилина.

Существенным отличием электрополимеризации анилина от синтеза других ЭПП является тот факт, что наиболее оптимальным условием его синтеза является кислая среда. ПС синтез ПАНИ в присутствии поликислот различного строения проходит значительно быстрее, чем в неорганической кислоте (Рисунок 2а). Таким образом, при синтезе ПАНИ поликислота является макромолекулярным темплатом, а ускорение электрополимеризации в присутствии полисульфокислот связано с предварительной ассоциацией анилина с сульфогруппами поликислоты. Это подтверждается результатами УФ-спектроскопических исследований (Рисунок 2б), показывающими практически полное отсутствие поглощения непротонированного анилина (280 нм, кривая 3) в растворе синтеза в присутствии поликислоты (в отличие от растворов анилина в воде и неорганической кислоте той же концентрации). В результате, вблизи макромолекулы поликислоты возникает высокая локальная концентрация протонированного анилина.

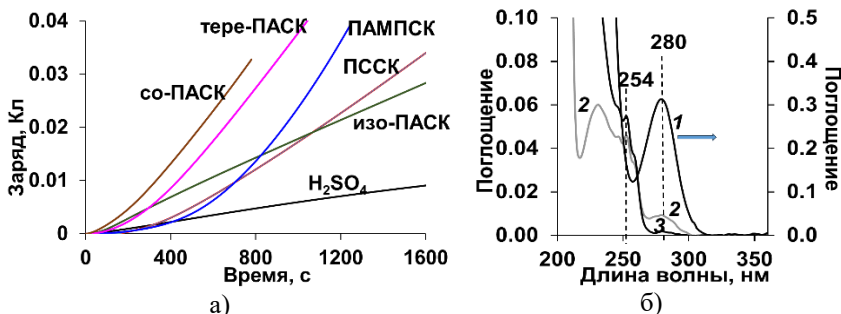


Рисунок 2 – Изменение электрического заряда в процессе потенциостатического синтеза ПАНИ при 0.75 В в присутствии поликислот и серной кислоты (а). Спектры электронного поглощения (б) 0.003 М растворов анилина в: H₂O (1); 0.006 М HCl (2); 0.006 г-экв./л ПАМПСК (3)

В присутствии ПАМПСК наблюдаются черты обычного синтеза ПАНИ в неорганической кислоте при низком рН, а в тере-ПАСК - низкий потенциал окисления мономера и высокая скорость синтеза. Синтез в присутствии изо-ПАСК проходит с более низким потенциалом окисления мономера, без индукционного периода в ПС режиме и при высоком потенциале при ГС синтезе из-за формирования плохо проводящей пленки. Такой необычный характер электроосаждения ПАНИ в присутствии изо-ПАСК можно объяснить структурой и конформацией ее макромолекул, подобной нерегулярному клубку, и неравномерным распределением сульфокислотных групп вдоль полимерной цепи. Ход электроосаждения ПАНИ в присутствии полужесткоцепной со-ПАСК в режимах ПД и ГС более схож с таковым в присутствии жесткоцепной тере-ПАСК, однако

скорость роста ПАНИ в ПС и ПД режимах самая высокая среди всех исследованных поликислот. Это также связано со способностью со-ПАСК образовывать кольцевые структуры большего диаметра, чем у изо-ПАСК (Рисунок 1а).

Методом *in situ* АСМ показано, что гибкость цепи поликислоты оказывает прямое влияние на форму и скорость роста «зародышей» твердой фазы ПАНИ, а также морфологию пленки на ранних стадиях электрополимеризации (Рисунок 3). Наибольшее разнообразие зародышевых структур наблюдается в ходе электрополимеризации анилина в присутствии гибкоцепной ПАМПСК, которая, помимо этого, отличается наибольшей длиной «подвески», содержащей сульфокислотную группу. Это позволяет кислоте максимально адаптироваться к структуре макромолекулы ПАНИ. На ранних стадиях электросинтеза комплекса ПАНИ с тере-ПАСК зародыши полианилиновой фазы имеют преимущественно вытянутую форму, а в присутствии изо-ПАСК и со-ПАСК – круглую.

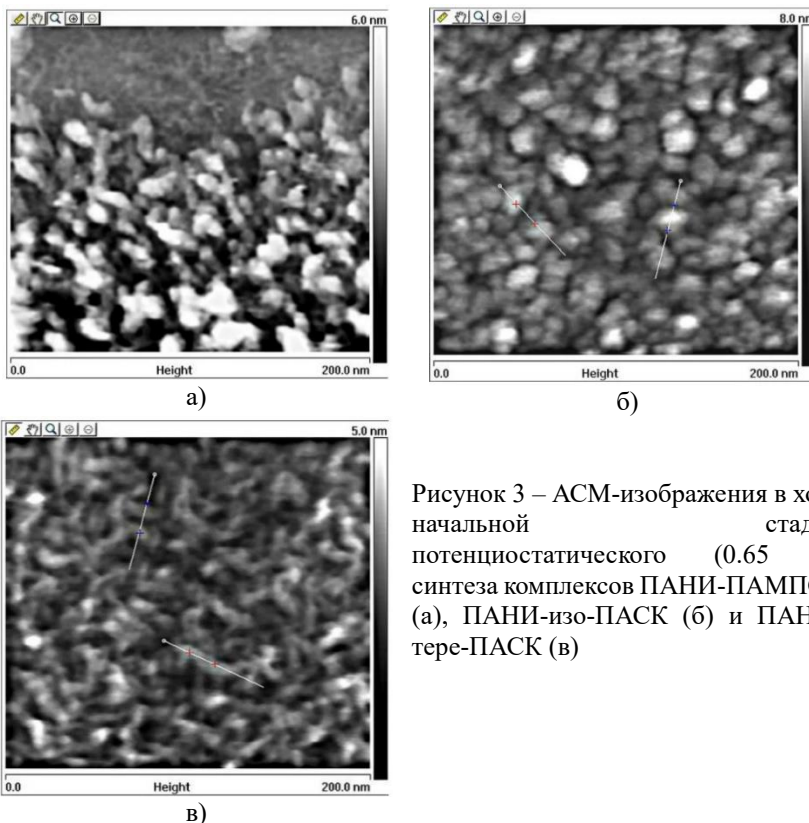


Рисунок 3 – АСМ-изображения в ходе начальной стадии потенциостатического (0.65 В) синтеза комплексов ПАНИ-ПАМПСК (а), ПАНИ-изо-ПАСК (б) и ПАНИ-тере-ПАСК (в)

В процессе синтеза ПАНИ наблюдаются сильные отличия электронных спектров поглощения в УФ-вид-БИК областях. В присутствии гибкоцепных поликислот, аналогично синтезу в неорганической кислоте, наблюдается рост поглощения в области 650 нм. С уменьшением гибкости цепи поликислот растет делокализация заряда (поглощение в БИК области) формирующихся цепей ПАНИ. Методом спектроскопии КР показано, что различия в скорости накопления катион-радикальных фрагментов в пленке ПАНИ ответственны за ускорение или замедление электрополимеризации.

Влияние молекулярной массы полиэлектролита более выражено при синтезе ПАНИ в присутствии ПАМПСК (Рисунок 4а). Синтез ПАНИ в более высокомолекулярных ПАМПСК демонстрирует характер традиционного синтеза ПАНИ в неорганической кислоте с низким рН. Растворы синтеза с ПАМПСК с меньшей молекулярной массой (ПАМПСК-1 и ПАМПСК-2) имеют более высокий рН. В этом случае наблюдается отсутствие индукционного периода при ПС синтезе, рост потенциала при ГС синтезе и интенсивный «средний пик» при синтезе в режиме циклирования потенциала, что обусловлено неполным протонированием анилина (Рисунок 4б кривые 1 и 2). В результате, характер синтеза напоминает электрополимеризацию анилина в среде неорганической кислоты с высоким рН или при низкой концентрации анилина. Такие комплексы ПАНИ-ПАМПСК содержат много структурных дефектов.

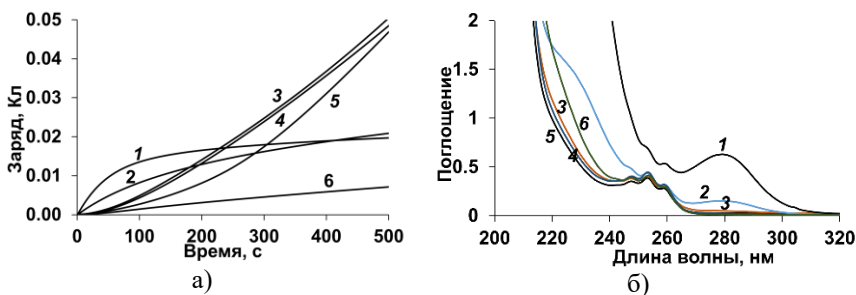


Рисунок 4 – Изменение заряда в процессе электрохимического синтеза ПАНИ в потенциостатическом режиме при 0.75 В (а) и электронные спектры поглощения (б) водных растворов 0.025М анилина и 0.05 г-экв./л ПАМПСК-1 (1), ПАМПСК-2 (2), ПАМПСК-3 (3), ПАМПСК-4 (4), ПАМПСК-5 (5), АМПСК (6). Молекулярная масса увеличивается от ПАМПСК-1 к ПАМПСК-5

Природу темплатного эффекта при электрополимеризации ПАНИ можно объяснить следующим образом. Поскольку основное число протонов в растворе полимерной кислоты находится в непосредственной близости от ее макромолекулы, то протонирование анилина отражает его ассоциацию с

сульфокислотными группами поликислоты. Спектральные исследования показывают, что количество непротонированного анилина в растворе ПАМПСК с более низкой молекулярной массой (Рисунок 4б) намного выше, чем в растворе ПАМПСК с более высокой молекулярной массой, что кардинально влияет на характер синтеза ПАНИ (Рисунок 4а, кривые 1 и 5).

Таким образом, в случае электросинтеза ПАНИ решающую роль играет степень протонирования анилина и локальная концентрация мономера, которая зависит от структуры поликислоты и ее молекулярной массы. Предварительная ассоциация молекул анилина около сульфокислотных групп способствует образованию кластеров ПАНИ вблизи электрода, что облегчает зародышеобразование ПАНИ на электроде. Такое локальное концентрирование анилина и протонов позволяет использовать значительно более низкую концентрацию анилина (а также поликислоты) по сравнению с обычным синтезом ПАНИ.

Комплексы поли-3,4-этилендиокситиофена и полипиррола. Для электрополимеризации ЭДОТ и пиррола наблюдаются похожие тенденции. В присутствии полимерных сульфокислот электросинтез в ПС режиме проходит с большей скоростью по сравнению с полимеризацией в неорганических электролитах H_2SO_4 (Na_2SO_4) при тех же условиях и том же соотношении концентраций мономера к анионным группам. При этом скорость синтеза увеличивается в ряду ПАМПСК<изо-ПАСК~тере-ПАСК<ПССК, что соответствует увеличению гидрофобности полиэлектролитов (Рисунок 5).

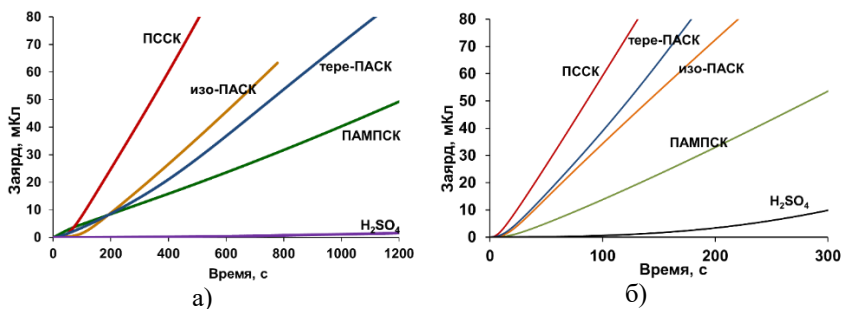


Рисунок 5 – Изменение заряда в процессе электрохимического синтеза в потенциостатическом режиме ПЭДОТ при 0.85 В (а) и ППИ при 0.7 В (б) в присутствии поликислот и H_2SO_4

Такое ускорение электрополимеризации по аналогии с электросинтезом ПАНИ можно объяснить темплатным эффектом, заключающимся в предварительной ассоциации молекул ЭДОТ и пиррола с гидрофобными фрагментами макромолекулы ПЭ, и высокой локальной

концентрацией сульфокислотных групп необходимых для компенсации зарядов на формирующихся цепях ПЭДОТ и ППи.

Для синтезов ПЭДОТ и ППи в солевой форме ПЭ наблюдается аналогичная тенденция ускорения с ростом гидрофобности ПЭ, при этом синтез проходит с большим потенциалом начала окисления мономеров и с меньшей скоростью, чем в поликислотах. При увеличении молекулярной массы гибкоцепных поликислот наблюдается небольшое замедление синтеза.

На основе спектроэлектрохимических исследований в УФ-вид-БИК-областях и спектров КР в процессе электросинтеза этих полимеров можно заключить, что в присутствии гибкоцепных ПЭ и солей всех ПЭ синтезы ППи и ПЭДОТ протекают так же, как в неорганических электролитах с образованием полимеров в биполярной форме. Сильное отличие наблюдается при проведении синтеза в присутствии жесткоцепных поликислот, которое выражается в формировании ППи и ПЭДОТ в полярной форме. Это может быть объяснено недостаточной компенсацией заряда в ППи и ПЭДОТ из-за пространственных ограничений, затрудняющих взаимную ориентацию формирующихся катион-радикалов полимеров, и неравномерно расположенных сульфокислотных групп жесткоцепных поликислот. Форма полиэлектролита (кислотная или солевая) не влияет на химическую и электронную структуру образующихся комплексов ПЭДОТ с гибкоцепными ПЭ. В случае ППи влияние формы ПЭ более выражено, причем использование кислотных форм гибкоцепных полиэлектролитов приводит, как правило, к большему содержанию биполярных фрагментов. А в солевых формах всех ПЭ происходит формирование цепей ППи с меньшей делокализацией заряда, так же, как и в водной среде с неорганическим электролитом с рН выше 4.

Исследование электросинтеза ПЭДОТ и ПАНИ в присутствии смесей гибкоцепной и жесткоцепной поликислот показало доминирующее влияние жесткоцепной поликислоты на ход синтеза полимеров.

В Главе 4 рассматриваются особенности химического синтеза ЭПП в водных растворах в присутствии полимерных сульфокислот различного строения. Выявлены общие черты, а также особенности протекания синтеза каждого полимера. Проведено сравнение с электрохимическим синтезом.

Характер изменения спектров электронного поглощения в УФ-вид-БИК-областях при полимеризации анилина и ЭДОТ в присутствии поликислот, а также скорость синтеза напрямую зависят от структуры кислоты и гибкости цепи ее макромолекулы, аналогично электрохимическому синтезу.

Полимеризация анилина в присутствии гибкоцепных поликислот протекает с максимальными скоростями и характеризуется высоким содержанием локализованных поляронов в образующемся полимерном

комплексе. Для формирующихся комплексов ПАНИ с жесткоцепными поликислотами характерно интенсивное поглощение в БИК-области, которое определяется делокализованными носителями заряда. Продолжительность индукционных периодов возрастает с уменьшением гибкости цепи поликислоты в ряду ПАМПСК (ПССК) < изо-ПАСК < со-ПАСК < тере-ПАСК (Рисунок 6а).

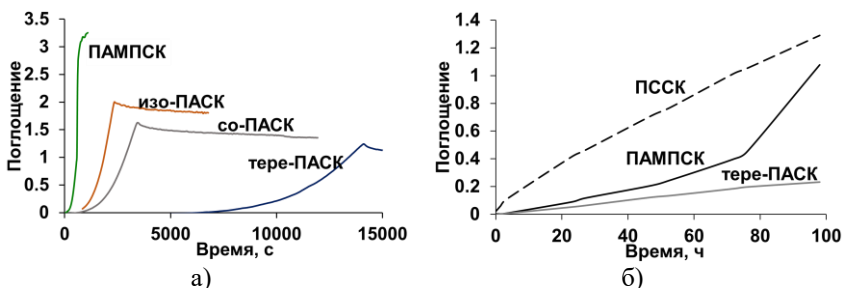


Рисунок 6 – Изменение электронного поглощения реакционных растворов в процессе химического синтеза ПАНИ на длине волны 750 нм (а) и ПЭДОТ на длине волны 850 нм (б)

Скорость химического синтеза ПЭДОТ в присутствии жесткоцепной поликислоты тере-ПАСК намного ниже, чем в гибкоцепных поликислотах, так же, как и в случае ПАНИ. При синтезе ПЭДОТ в присутствии тере-ПАСК формируется полоса поглощения в области 700 нм, соответствующая поглощению поляронов, а в БИК-области поглощение очень низкое. Это свидетельствует о формировании коротких цепей ПЭДОТ с высокой степенью локализации заряда. Т.е. жесткоцепная кислота не создает благоприятных условий для эффективной компенсации заряда цепей ПЭДОТ, и в её присутствии формирование длинных цепей ПЭДОТ затруднено из-за конформационных ограничений. При проведении синтеза в присутствии гибкоцепных поликислот ПЭДОТ формируется в биполярной форме (высокая степень делокализации заряда). Синтез в ПССК проходит с наибольшей скоростью (Рисунок 6б).

Таким образом, при химических синтезах ПЭДОТ и ПАНИ полимерные сульфокислоты так же, как и при электрохимических синтезах, являются темплатами, т.е. влияют на структуру полимеров и ускоряют синтез в присутствии гибкоцепных поликислот. Различия в характере синтеза в основном связаны с затрудненными конформационными изменениями в жесткоцепных макромолекулах, а также со спецификой пространственного распределения сульфогрупп в жесткоцепных поликислотах, которая влияет на способность цепей поликислот и ЭПП к взаимной ориентации.

Исследования хода синтеза ПАНИ методом *in situ* спектроскопии КР показали, что синтез ПАНИ в присутствии полимерных кислот, в отличие от обычного синтеза ПАНИ в неорганических кислотах, преимущественно протекает без образования феназиноподобных структур (1406 см^{-1}) даже на промежуточных стадиях (Рисунок 7а) благодаря тепллатному эффекту.

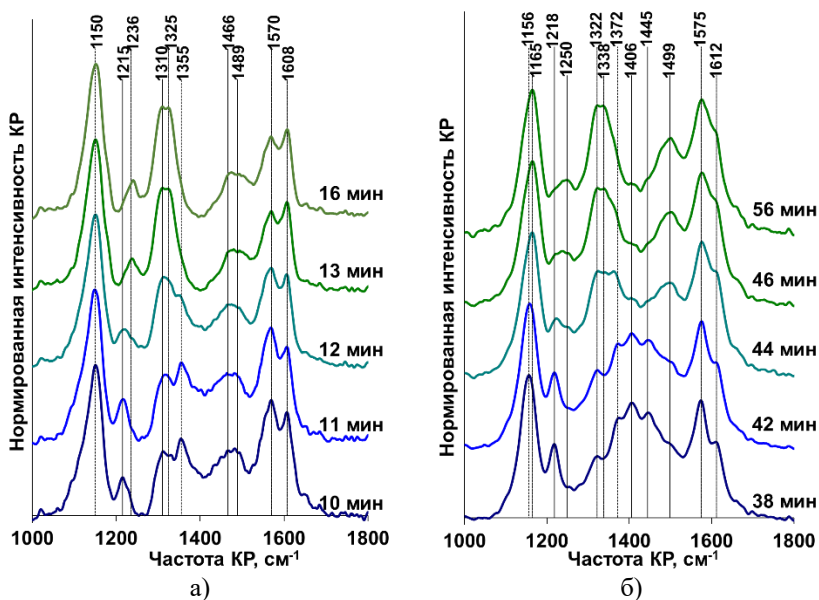


Рисунок 7 – Эволюция нормированных ($1150\text{-}1160\text{ см}^{-1}$) спектров КР (при возбуждении лазером 785 нм) реакционных растворов вблизи момента израсходования окислителя при химической полимеризации 0.005 М анилина в присутствии 0.01 г-экв./л ПАМПСК (а) и 0.01 М анилина в 0.4 М H_2SO_4 (б)

Исследование химического синтеза ПАНИ в присутствии смеси гибкоцепной и жесткоцепной поликислот продемонстрировало доминирующее влияние жесткоцепной поликислоты на параметры химического синтеза полимера также, как и в случае электрохимической полимеризации анилина. В присутствии смесей, не взаимодействующих друг с другом, поликислот ПССК с тере-ПАСК (Рисунок 8а) и изо-ПАСК с тере-ПАСК полимеризация анилина в первую очередь проходит на поликислоте, на которой синтез ПАНИ идет с большей скоростью, а непрореагировавший анилин затем полимеризуется на поликислоте, на которой процесс протекает с меньшей скоростью. При проведении

полимеризации анилина в присутствии смесей ПАМПСК с тере-ПАСК (Рисунок 8б) и ПАМПСК с изо-ПАСК наблюдается доминирующее влияние более жесткоцепной поликислоты, выраженное в том, что эта поликислота оказывает влияние на скорость и характер спектральных изменений в процессе полимеризации анилина. Это связано с химической структурой поликислот (в том числе близким химическим строением изо-ПАСК и тере-ПАСК) и наличием специфических взаимодействий, обусловленных этой структурой. Методом ИК-спектроскопии показано, что в смесях ПАМПСК:тере-ПАСК (ПАМПСК:изо-ПАСК) наблюдаются взаимодействия с участием амидных групп поликислот. По данным вискозиметрии такое взаимодействие приводит к уменьшению степени свертнутости клубка макромолекулы гибкоцепной ПАМПСК.

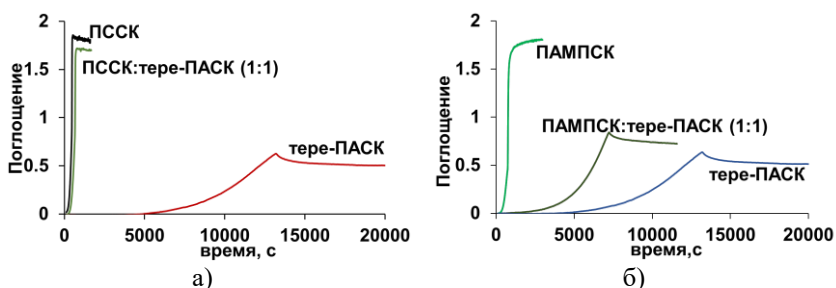


Рисунок 8 – Изменение электронного поглощения реакционных растворов на длине волны 750 нм при химической полимеризации анилина в присутствии ПССК, тере-ПАСК и смеси ПССК:тере-ПАСК (1:1) (а), ПАМПСК, тере-ПАСК и смеси ПАМПСК:тере-ПАСК (1:1) (б)

Исследование влияния молекулярной массы поликислоты на характер химического синтеза ПАНИ было изучено на примере ПАМПСК. Поликислота с более низкой молекулярной массой, имеющая более развернутую цепь, не может также эффективно сконцентрировать анилин и протоны, что повышает рН раствора синтеза, увеличивает содержание непротонированного анилина (Рисунок 4б) и изменяет ход полимеризации (Рисунок 9). Это подтверждает, аналогично электрохимическому синтезу, что решающую роль в химическом синтезе играет степень протонирования анилина и локальная концентрация мономера внутри клубков, образованных цепями высокомолекулярной ПАМПСК.

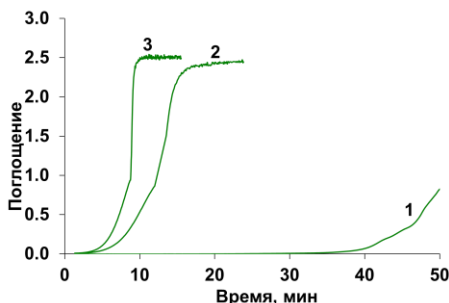
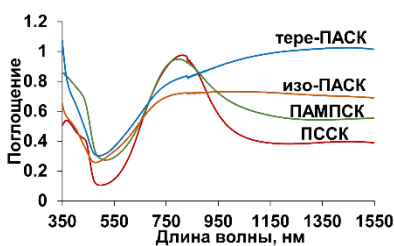


Рисунок 9 – Изменение электронного поглощения реакционных растворов на длине волны 750 нм при химической полимеризации анилина в присутствии 1 - ПАМПСК-1, 2 - ПАМПСК-2, 3 - ПАМПСК-3. Молекулярная масса увеличивается от ПАМПСК-1 (ПАМПСК-Н) к ПАМПСК-3

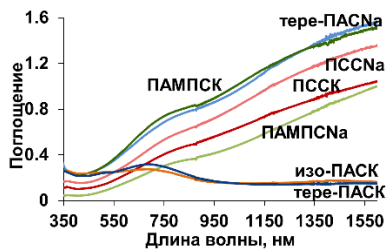
В Главе 5 рассмотрены физико-химические свойства комплексов ЭПП с полиэлектролитами, полученных электрохимически и химически. Проведено сравнение влияния структуры, молекулярной массы и формы (кислота или соль) полиэлектролита на электронную и химическую структуру, спектроэлектрохимические и электрохимические свойства слоев ЭПП, а также их морфологию.

Электронная структура слоев ППи и ПЭДОТ, полученных электрохимически в присутствии гибкоцепных полиэлектролитов как в кислотной, так и в солевой формах, а также ПАНИ в присутствии гибкоцепных поликислот, сходна со структурой этих ЭПП, полученных в неводных или водных средах в присутствии низкомолекулярных электролитов.

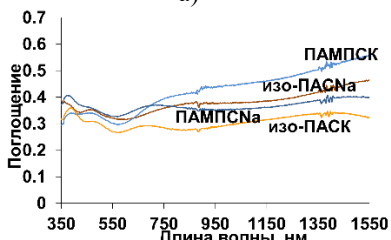
Кардинальные различия в электронной структуре слоев всех рассмотренных ЭПП наблюдаются при использовании в синтезе жесткоцепных поликислот. Для комплексов ПАНИ с уменьшением гибкости цепи поликислот происходит рост поглощения в БИК-области, а для комплексов ПЭДОТ и ППи, наоборот, снижение поглощения в БИК-области (Рисунок 10). Электронная структура комплексов ПЭДОТ с солевыми формами всех полиэлектролитов аналогична комплексам ПЭДОТ с гибкоцепными поликислотами. В случае комплексов ППи с солевыми формами полиэлектролитов наблюдается снижение поглощения в БИК-области и смещение поглощения максимумов в коротковолновую область, что говорит о меньшей длине сопряжения цепи.



а)



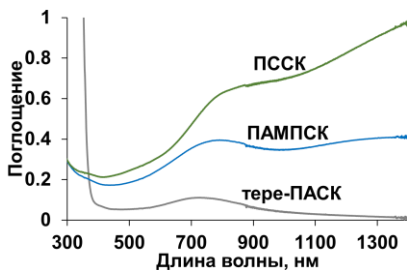
б)



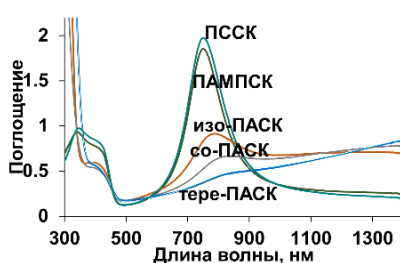
в)

Рисунок 10 – Электронные спектры поглощения в УФ-вид-БИК-областях слоев комплексов ПАНИ (а), ПЭДОТ (б) и ППи (в) с ПЭ, полученных электрохимически

Аналогичные тенденции наблюдаются и для полимеров, полученных химически. Для комплексов ПЭДОТ с тере-ПАСК характерно низкое поглощение в БИК-области (меньшая делокализация заряда) (Рисунок 11а). Максимальные значения электрической проводимости имеет комплекс ПЭДОТ-ПССК (Таблица 1), что коррелирует с высоким поглощением в БИК-области спектра.



а)



б)

Рисунок 11 – Электронные спектры поглощения водных дисперсий комплексов ПЭДОТ (а) и ПАНИ (б) в УФ-вид-БИК-области, полученных в присутствии полисульфокислот химически

Для комплексов ПАНИ виден рост поглощения в БИК области с уменьшением гибкости цепи поликислоты (рост делокализации заряда) (Рисунок 11б). Спектры комплексов ПАНИ со смесями взаимодействующих поликислот ПАМПСК:тере-ПАСК и ПАМПСК:изо-ПАСК (1:1), подобны

спектрам комплексов ПАНИ, синтезированных в присутствии только тере-ПАСК и изо-ПАСК, соответственно. Таким образом, четко прослеживается доминирующее влияние жесткоцепной поликислоты на электронную структуру ПАНИ.

Таблица 1 – Удельная электропроводность пленок комплексов ПЭДОТ и ПАНИ с поликислотами и их смесями

Комплексы	Электропроводность, См/см
ПЭДОТ-ПССК	6.2×10^{-2}
ПЭДОТ-ПАМПСК	2.2×10^{-4}
ПЭДОТ-тере-ПАСК	1.0×10^{-4}
ПАНИ-ПАМПСК	1.5×10^{-2}
ПАНИ-ПАМПСК-Н	7.2×10^{-3}
ПАНИ-ПССК	3.0×10^{-4}
ПАНИ-изо-ПАСК	1.6×10^{-4}
ПАНИ-со-ПАСК	8.9×10^{-4}
ПАНИ-тере-ПАСК	5.3×10^{-2}
ПАНИ-ПАМПСК:изо-ПАСК	3.3×10^{-5}
ПАНИ-изо-ПАСК:тере-ПАСК	1.4×10^{-3}
ПАНИ-ПССК:тере-ПАСК	4.7×10^{-5}
ПАНИ-ПАМПСК:тере-ПАСК	1.0×10^{-3}

Для комплексов ПАНИ корреляции между высоким поглощением в БИК-области спектра и электропроводностью не наблюдается. Самую высокую электропроводность демонстрируют комплексы ПАНИ с различной электронной структурой: ПАНИ-тере-ПАСК и ПАНИ-ПАМПСК. При этом они обладают более упорядоченной морфологией, что показано методом АСМ. Для комплексов ПАНИ с полужесткоцепными поликислотами и со всеми смесями поликислот характерны пониженные значения проводимости. По-видимому, это связано с формированием менее упорядоченных структур.

Причина высокой электропроводности комплекса ПАНИ-ПАМПСК, имеющего двунитевую структуру, состоит в высоком содержании сопряженных фрагментов, поляронов. В этом случае транспорт носителей заряда осуществляется преимущественно по цепям длинных молекул, и число межмолекулярных барьеров минимально.

У комплекса ПАНИ-тере-ПАСК, наиболее вероятной молекулярной упаковкой которого является перпендикулярное расположение цепей ПАНИ и поликислоты, перенос зарядов, очевидно, реализуется через систему π - π взаимодействий соседних цепей ПАНИ. В таком комплексе может образовываться сеть из параллельных близко расположенных цепей ПАНИ, облегчающая π - π -взаимодействия между

ними. Комплексы с поликислотами, имеющими полужёсткие цепи и со смесями поликислот, в результате смешанной (менее упорядоченной) межмолекулярной упаковки, не имеют ни высокого содержания полярных фрагментов, ни интенсивного π - π -взаимодействия, что приводит к их более низкой проводимости.

Спектроэлектрохимические свойства.

Спектроэлектрохимическое в УФ-вид-БИК-областях спектра поведение пленок ЭПП, полученных в присутствии гибкоцепных поликислот, аналогично поведению ЭПП, полученных в неводных средах или водных средах с неорганическими электролитами (Рисунок 12а,в,д).

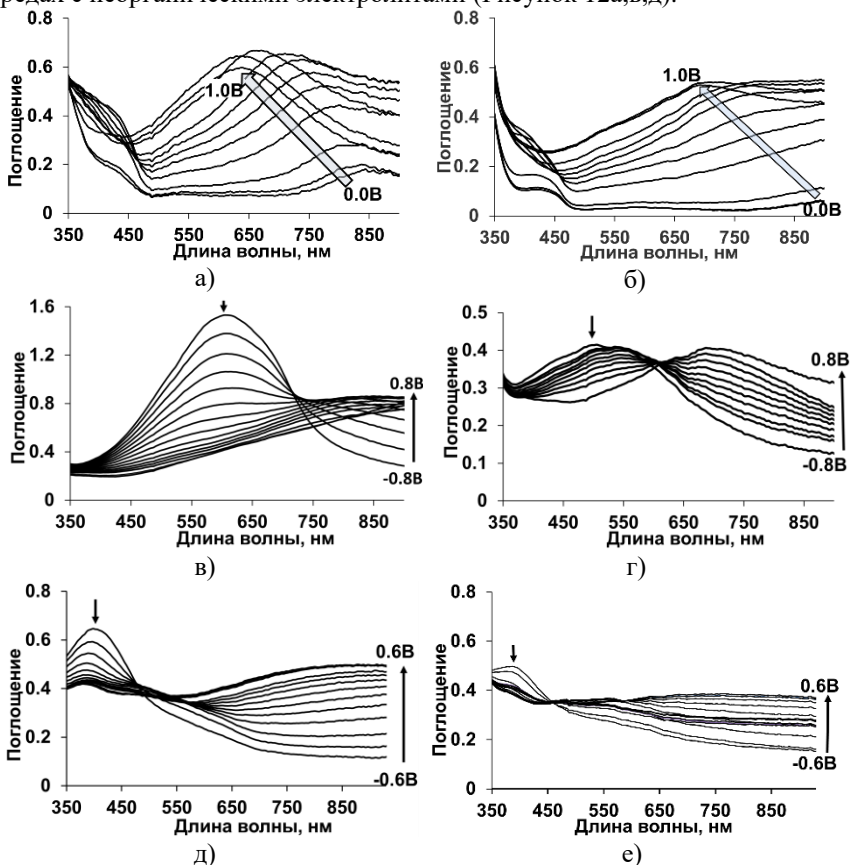


Рисунок 12 – Электронные спектры поглощения в УФ-вид-БИК областях слоев ПАНИ-ПАМПСК (а), ПАНИ-тере-ПАСК (б), ПЭДОТ-ПССК (в), ПЭДОТ-изо-ПАСК (г), ППи-ПАМПСК (д), ППи-тере-ПАСК (е), измеренные при различных фиксированных потенциалах в водных растворах 0.5 М NaClO_4 (ПЭДОТ и ППи) и в 1М HCl (ПАНИ)

Для комплексов ПАНИ с жесткоцепными поликислотами, со смесями поликислот и низкомолекулярным ПАМПСК, синтезированных химически и электрохимически, наблюдается затрудненное формирование хиноидных структур при положительных потенциалах (Рисунок 12б). Соответственно, на ЦВА второй пик тока окисления в два раза ниже, чем первый, тогда как для комплекса ПАНИ-ПАМПСК амплитуды этих пиков сравнимы.

Для комплексов ПЭДОТ с жесткоцепными поликислотами наблюдается преимущественно один переход – из восстановленной формы в поляронную, при этом перехода в биполяронную форму практически не происходит (Рисунок 12г). Максимумы полос поглощения и изобестическая точка смещены в коротковолновую область. Наблюдаемый сдвиг обусловлен уменьшением длины π -сопряжения полимерной цепи и образованием коротких цепей ПЭДОТ. Аналогичная картина наблюдается при использовании и других макромолекулярных матриц с неравномерным распределением сульфокислотных групп.

В случае ППи также немного затруднен переход в биполяронную форму (Рисунок 12е). А для пленок ППи, полученных в присутствии солевой формы ПЭ, наблюдается сдвиг полосы поглощения, восстановленного ППи и положения изобестических точек в коротковолновую область, что объясняется более низкой степенью их протонирования.

Таким образом, присутствие жесткоцепных полимерных кислот затрудняет образование наиболее окисленной формы всех ЭПП, поскольку жесткоцепные молекулы поликислот не могут полностью компенсировать все заряженные фрагменты в макромолекуле ЭПП из-за стерических затруднений.

Пленки ПЭДОТ и ПАНИ, полученные в смесях ПАМПСК и тере-ПАСК, демонстрируют спектроэлектрохимическое поведение, аналогичное поведению пленок комплексов ПЭДОТ-тере-ПАСК и ПАНИ-тере-ПАСК, соответственно. Таким образом, жесткоцепная поликислота оказывает определяющее влияние на спектроэлектрохимические свойства пленок обоих полимеров.

Спектроэлектрохимия КР слоев ПЭДОТ и ППи подтверждает, что в их комплексах с жесткоцепными поликислотами формирование биполяронов затруднено, а в случае ППи его комплексы с поликислотами являются более протонированными, чем с солями. КР спектроэлектрохимические исследования комплексов ПАНИ показали различную протонирующую активность полимерных сульфокислот по отношению к ПАНИ. Оказалось, что амидсодержащие поликислоты являются лучшими протонирующими агентами для ПАНИ, которые способствуют стабилизации поляронных фрагментов в полимере. Это предположение коррелирует с меньшим уровнем допирования пленки

ПАНИ-ПССК (Таблица 2), что может быть результатом более гидрофобной природы этой поликислоты, а также затрудненного протонирования полярных фрагментов ПАНИ из-за более короткой и жесткой боковой цепи ПССК, содержащей сульфокислотные группы.

Из циклических вольтамперограмм были рассчитаны уровни допирования. Более высокий уровень допирования наблюдается у слоев ППи и ПЭДОТ, полученных в присутствии гибкоцепных поликислот, что свидетельствует об оптимальном взаимном расположении заряженных фрагментов цепей ЭПП и анионов поликислот для компенсации заряда. Комплексы ППи и ПЭДОТ с жесткоцепными поликислотами имеют низкие уровни допирования, что хорошо коррелирует с результатами спектроскопических исследований.

Таблица 2 – Уровни допирования (γ) комплексов ЭПП с ПЭ

ПЭ	γ ПАНИ	γ ПЭДОТ	γ ППи
ПССК	0.15	0.19	0.33
ПССNa		0.20	0.32
ПАМПСК	0.20	0.17	0.32
ПАМПСNa		0.15	0.31
изо-ПАСК	0.20	0.07	0.09
изо-ПАСNa		0.17	0.22
тере-ПАСК	0.24	0.06	0.03
тере-ПАСNa		0.17	0.33

В уровнях допирования комплексов ПАНИ не наблюдается такой значительной разницы из-за более эффективной компенсации зарядов на цепях ПАНИ всеми поликислотами. Это связано с отличием механизма предварительной ассоциации их мономеров с ПЭ по сравнению с ассоциацией анилина с поликислотой. В первом случае – это гидрофобные взаимодействия фенильных колец ПССК, изо-ПАСК и тере-ПАСК с кольцами ЭДОТ и пиррола, а во втором – протонирование/связывание аминогруппы анилина с сульфогруппами поликислоты.

Морфология. Методом АСМ показано, что морфология поверхности ЭПП зависит от структуры используемых при синтезе макромолекулярных матриц. Пленки ЭПП имеют глобулярную структуру, но с различными размерами и формами глобул. Наибольшую шероховатость имеют комплексы всех ЭПП с ПАМПСК, что по-видимому связано с большой молекулярной массой ПАМПСК и ее конформацией в виде рыхлого клубка. Обнаружена корреляция между структурной упорядоченностью (морфологией) и электропроводностью всех комплексов ПАНИ со смесями поликислот.

В главе 6 обсуждается роль макромолекулярных матриц при разработке нанокомпозитов ЭПП с 2D наноструктурами и как состав комплекса ПАНИ-поликислота и природа 2D наноструктур влияют на оптические и электрофизические свойства слоев нанокомпозитов. Нанокомпозиты были получены на основе химически синтезированных комплексов ПАНИ со следующими 2D наноструктурами: графен различной степени окисленности, полученный механохимическим способом (oГ – частично окисленный графен; Г - восстановленный графен), графеноподобные дисульфид молибдена (MoS_2) и дисульфид вольфрама (WS_2). Введение Г, oГ и MoS_2 , WS_2 в комплексы ПАНИ-ПАМПСК увеличивает удельную электропроводность композитов (Рисунок 13). Причиной значительного увеличения электропроводности пленок нанокомпозитов при введении oГ и MoS_2 , WS_2 является создание развитой сети зарядо-транспортных путей, благодаря равномерному распределению этих наноструктур в полимере. В случае Г – образование стеков графена ведет к образованию вертикальных путей распространения заряда, что улучшает общий перенос заряда в нанокомпозите ПАНИ-ПАМПСК/Г.

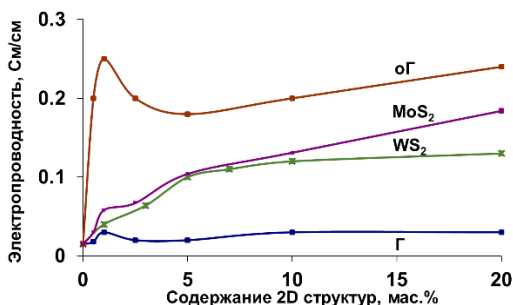


Рисунок 13 – Изменение удельной электропроводности комплекса ПАНИ-ПАМПСК при введении в него 2D наноструктур

Проводимость в вертикальном направлении к плоскости слоя была изучена при помощи резистивной зондовой микроскопии. Распределение участков тока на поверхности слоя ПАНИ-ПАМПСК/Г гораздо более неоднородно (Рисунок 14б) чем для слоев без графена (Рисунок 14а). Проводящие участки отражают ток, идущий в вертикальном направлении по стекам.

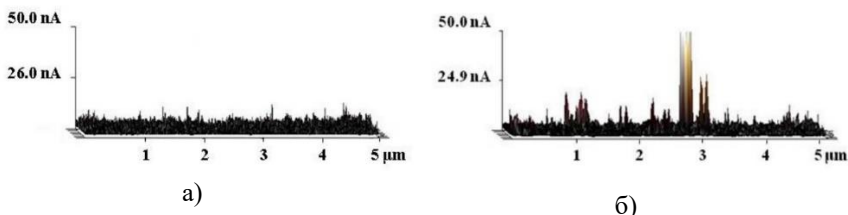
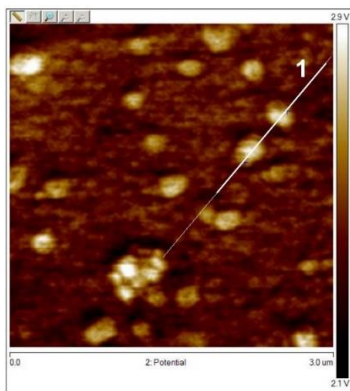
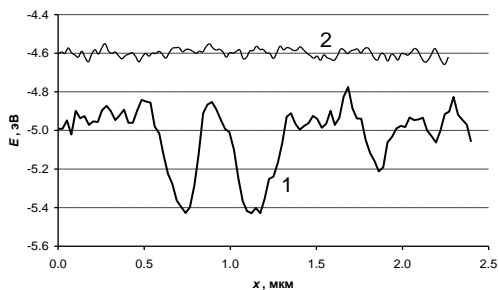


Рисунок 14 – 3D изображения распределения тока на поверхности слоев: ПАНИ-ПАМПСК (а) и ПАНИ-ПАМПСК/Г (б)

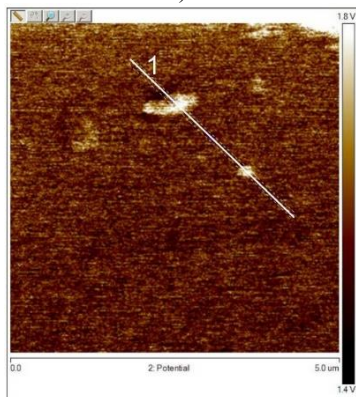
Впервые проанализирован нанорельеф работы выхода электрона в слоях композитов ПАНИ с графеном и 2D наноструктурами с помощью зондовой Кельвин-микроскопии (Рисунок 15). Обнаружено, что графен создает в нанокompозитном слое наноразмерные области с более глубокими энергетическими уровнями. Напротив, MoS_2 и WS_2 , имеющие более низкую работу выхода электрона, создают более мелкие энергетические уровни. При определенной их концентрации композит может проявлять амбиполярную проводимость.



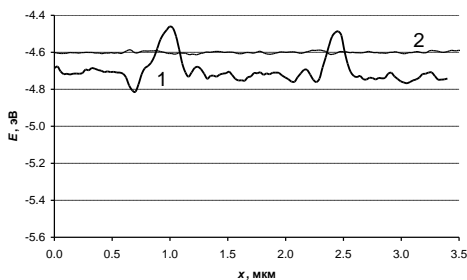
а)



б)



в)



г)

Рисунок 15 – АСМ-изображения поверхностей нанокompозитных слоев ПАНИ-ПАМПСК/Г(10%) (а), ПАНИ-ПАМПСК/ MoS_2 (10%) (в), профили потенциала, полученные методом Кельвин-микроскопии вдоль линий, обозначенных на изображениях цифрой 1, и профили потенциала чистой поверхности высокоориентированного пиролитического графита (б, г, кривые 2)

Действительно, с помощью измерения подвижности и концентрации носителей заряда на основе эффекта Холла с применением 4-х зондового метода показано, что в нанокompозитах с MoS_2 , WS_2 наблюдается смена основного типа носителей заряда (с дырок на электроны) в области концентрации 2D наноструктур MoS_2 , WS_2 5-10 мас. %.

Таким образом, получены композиты с амбиполярной проводимостью. Изменение содержания 2D наноструктур WS_2 или MoS_2 в нанокompозите ПАНИ-ПАМПСК служит способом управления типом основных носителей заряда, их концентрацией и подвижностью. Такие композиты представляют интерес для применения в качестве соединительного слоя в tandemном солнечном элементе. Такой слой должен собирать дырки и электроны из двух элементов.

В Главе 7 выявлены особенности электрополимеризации ЭДОТ и пиррола в водных растворах фталоцианинатов цинка и меди с карбоксилатными группами без использования фонового электролита. Фталоцианинаты цинка и меди являлись, аналогично полиэлектролитам, допирующими анионами и электролитом при электрохимическом синтезе ЭПП.

Установлено, что пленки комплексов ПЭДОТ-МРС и ППи-ZnPC не могут быть электроосаждены непосредственно на электроды FTO из-за блокирования поверхности электрода продуктами окисления МРС. Разработанные слои могут быть электроосаждены только на подслое ПЭДОТ-ПАМПСК(Na), который обычно служит в качестве дырочно-транспортного и блокирующего электроны слоя в различных органических электронных устройствах. При электросинтезе слоев ППи-ZnPC на подслое ППи-ПАМПСNa последний деградирует, замедляя процесс и не позволяя получить слои достаточной толщины.

Использование водорастворимых МРС при электрохимической полимеризации ЭДОТ приводит к ускорению синтеза (Рисунок 16) по сравнению с электросинтезом в низкомолекулярном электролите (ацетате натрия) при таких же концентрациях и соотношениях карбоксилатных групп к мономеру аналогично синтезу в присутствии ПЭ. Такое ускорение электрополимеризации объясняется темплатным эффектом, заключающимся в предварительной ассоциации молекул ЭДОТ с гидрофобным гетероциклическим кольцом фталоцианината и высокой локальной концентрации заряд-компенсирующих карбоксилатных групп. Важно отметить, что наличие супрамолекулярных взаимодействий (агрегация CuPC в растворе) ускоряет электрополимеризацию ЭДОТ благодаря укрупнению молекулярного темплата и, соответственно, увеличению его способности к локальному концентрированию мономера.

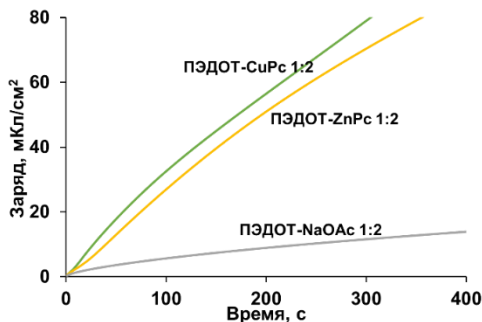


Рисунок 16 – Изменение плотности заряда в процессе электрохимического синтеза комплексов ПЭДОТ с МРс в ПС режиме

Фталоцианинаты входят в слои ПЭДОТ и ППи (Рис. 17), при этом CuPc входит в слой ПЭДОТ в большем количестве, чем ZnPc, что связано с агрегацией первого. Наибольшее содержание МРс наблюдалось в пленках, приготовленных в растворах с соотношением ЭДОТ к карбоксилатным группам 1:2. Обнаружено, что содержание биполярных фрагментов ПЭДОТ в слоях меньше, чем в слоях комплекса ПЭДОТ-ПАМПСNa (Рисунок 17).

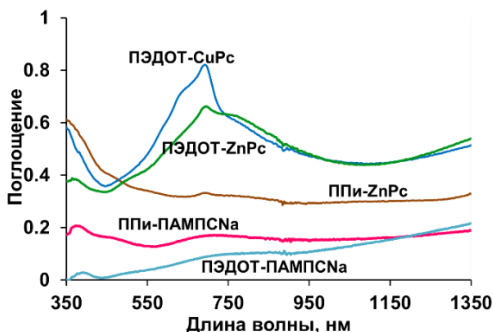


Рисунок 17 – Электронные спектры поглощения слоев ПЭДОТ-CuPc 1:2, ПЭДОТ-ZnPc 1:2, ППи-ZnPc 1:4, подслои ПЭДОТ-ПАМПСNa и ППи-ПАМПСNa

Спектроэлектрохимические исследования показывают, что для полученных комплексов ПЭДОТ-МРс характерно затрудненное формирование биполярной формы при окислении (Рисунок 18), аналогично комплексам ПЭДОТ с жесткоцепными поликислотами и смесями поликислот различной структуры. Т.е. молекулы фталоцианинатов не могут полностью компенсировать все заряженные фрагменты в макромолекуле ПЭДОТ. При высоких анодных потенциалах хорошо виден раздвоенный пик поглощения, относящийся к агрегированным и мономерным молекулам МРс.

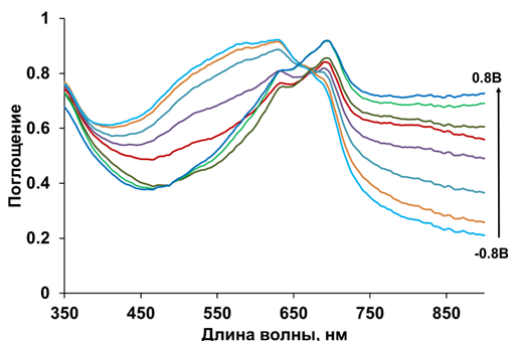


Рисунок 18 – Электронные спектры поглощения в УФ–вид–БИК областях слоя ПЭДОТ–CuPc 1:2, измеренные при различных фиксированных потенциалах в 0.5 М водном растворе NaClO₄

В Главе 8 рассмотрено применение комплексов ЭПП с макромолекулярными матрицами различного строения на примере разработки проводящих «чернил», дырочно-транспортных слоев (ДТС) для солнечных элементов, дырочно-инжекционных слоев (ДИС) для органических светоизлучающих диодов, слоев оптических сенсоров аммиака и электрохромных устройств, а также для биомедицинских целей.

При электрохимическом синтезе слои ЭПП формируются непосредственно на проводящих подложках, которые в дальнейшем могут использоваться для различных применений. Для практического использования химически синтезированных комплексов ЭПП были разработаны составы композиций для нанесения слоев методами струйной печати и пульверизации.

Была изучена стабильность водных растворов ПАНИ-ПАМПСК во времени и показано, что по прошествии 6 недель после синтеза эти растворы имеют стабильные характеристики – pH, вязкость, оптические свойства, при этом не наблюдается образования твердой фазы в растворах. Их можно использовать в качестве проводящих «чернил» для струйной печати и пульверизации.

Солнечные элементы. Разработаны составы водорастворимых проводящих «чернил» на основе комплекса ПАНИ-ПАМПСК и его композитов с 2D наноструктурами, которые можно использовать для нанесения методом струйной печати ДТС для органических (ОСЭ) и перовскитных солнечных элементов (ПСЭ).

Введение оГ в комплекс ПАНИ-ПАМПСК приводит к увеличению электропроводности больше, чем на порядок, но в тоже время не улучшает характеристики солнечных элементов. Введение восстановленного графена в ПАНИ-ПАМПСК приводит к увеличению КПД устройств (Таблица 3). Но этот слой не характеризуется самой высокой продольной проводимостью (Рисунок 13). Таким образом, этот тип проводимости, вероятно, не является ключевым фактором в работе нанокompозита в качестве ДТС. Действительно, согласно данным АСМ нанокompозит ПАНИ с графеном

имеет шероховатую поверхность с выступающими стеками. Из данных резистивной микроскопии видны локализованные области с высоким током (Рисунок 14б). Таким образом, наностеки графена могут обеспечить вертикальные пути распространения заряда. Этот тип проводимости, особенно в случае проникновения стеков графена в фотоактивный слой, улучшает перенос дырок и общие характеристики устройства. Кроме того, графен имеет более высокую работу выхода электрона и создает в нанокompозитном слое наноразмерные области с более глубокими энергетическими уровнями (Рисунок 15а,б).

Таблица 3 – КПД ОСЭ и ПСЭ с ДТС на основе комплекса ПАНИ-ПАМПСК и его композита с восстановленным графеном (струйная печать) и электроосажденных слоев ПЭДОТ-ПЭ

ДТС	КПД ОСЭ, %	КПД ПСЭ, %
ПАНИ-ПАМПСК (печать)	2.33	11.24
ПАНИ-ПАМПСК +1%Г (печать)	2.94	12.02
ПЭДОТ-ПАМПСК	1.89	10.43
ПЭДОТ-ПАМПСNa	1.79	9.78
ПЭДОТ-ПССК	1.63	8.35
ПЭДОТ-ПССNa	1.93	9.23
ПЭДОТ-изо-ПАСК	0.49	4.90
ПЭДОТ-изо-ПАСNa	1.61	8.13
ПЭДОТ-тере-ПАСК	0.51	6.34
ПЭДОТ-тере-ПАСNa	1.07	11.11
ПЭДОТ-ПССК (центрифуга)	2.03	11.80

Электроосажденные тонкие слои комплексов ПЭДОТ с ПЭ могут быть также использованы в качестве прозрачного ДТС для органических и перовскитных солнечных элементов инвертированной конфигурации. Установлено, что параметры устройств зависят от структуры и формы ПЭ в комплексе ПЭДОТ-ПЭ. Солнечные элементы на основе комплексов ПЭДОТ с ПАМПСК, ПАМПСNa и тере-ПАСNa демонстрируют максимальный ток короткого замыкания и, следовательно, КПД. Низкие характеристики ОСЭ и ПСЭ наблюдаются для комплексов ПЭДОТ с жесткоцепными поликислотами. Они могут быть обусловлены уменьшением электропроводности комплексов ПЭДОТ, что связано с высокой локализацией поляронов на коротких макромолекулах ПЭДОТ, и, как следствие, снижением темпа переноса дырок с фотоактивного слоя на ДТС, которое приводит к повышению рекомбинации электронов и дырок на границе раздела.

Органические светоизлучающие диоды. Слои комплексов ПАНИ с поликислотами, полученные электроосаждением и пульверизацией,

показали себя эффективными при использовании в качестве ДИС в органических светоизлучающих диодах. При этом светодиоды с ДИС на основе комплексов ПАНИ с тере-ПАСК и ПАМПСК, нанесенными методом пульверизации, продемонстрировали наилучшие значения токовой эффективности.

Органические фотодиоды. Разработаны слои комплексов ППи-ZnPc, ПЭДОТ-ZnPc и ПЭДОТ-CuPc, обладающие фотопроводимостью. Показано, что такие слои перспективны для формирования фотоактивных слоёв в пленочных фотодиодах.

Оптические сенсоры аммиака. Показано, что слои комплексов ЭПП, полученные в присутствии ПЭ различного строения, их смесей, а также фталоцианинатов металлов, могут надежно детектировать аммиак в воздухе при концентрациях, соответствующих ПДК рабочей зоны и ниже. Амплитуда и время отклика зависят от доминирующего механизма взаимодействия (восстановления и/или депротонирования) ЭПП с аммиаком, структуры макромолекулярных матриц, используемых при синтезе ЭПП и метода получения слоев.

Наибольшую чувствительность и наименьшее время отклика продемонстрировали пленки комплекса ПАНИ-ПАМПСК, отличающиеся высокой шероховатостью и реагирующие по механизму депротонирования (Рисунок 19). При сравнении сенсорных свойств пленок комплексов ПАНИ-поликислота, нанесенных методом пульверизации, со свойствами электроосажденных пленок ПАНИ видно (Таблица 5), что амплитуда отклика выше для всех комплексов ПАНИ, полученных методом пульверизации, но время отклика для них больше. Амплитуда отклика ПАНИ-ПАМПСК выше для обоих методов приготовления.

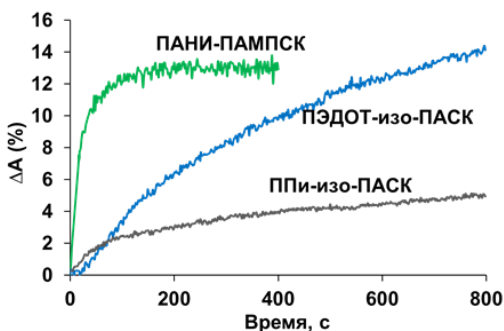


Рисунок 19 – Сравнение оптических откликов лучших комплексов ЭПП, подвергнутых воздействию 52 ppm NH_3 (предел органолептического обнаружения)

В случае ЭПП с восстановительным механизмом сенсорики (ПЭДОТ, ППи) комплексы с жесткоцепными поликислотами и ПЭДОТ со смесью ПАМПСК и тере-ПАСК демонстрируют более высокие амплитуды

оптического отклика благодаря преимущественно однократному переходу из полярной формы в восстановленную.

Одностадийный переход полярон-восстановленная форма, характерный для комплексов ПЭДОТ-МРс, аналогично комплексам ПЭДОТ с жесткоцепными поликислотами, и высокая шероховатость, объясняют их высокую амплитуду оптического отклика на аммиак в воздухе. В случае пленки ПЭДОТ-СuРс (1:2) наблюдается самая высокая амплитуда отклика, но при этом самое длительное время отклика.

Таблица 5 – Значения амплитуды (ΔA) и времени ($t_{от}$) оптического отклика, пленок электроосажденных комплексов ЭПП на присутствие паров аммиака (25 ppm) в воздухе (ПДК рабочей зоны)

Сенсорный слой	ΔA , %	$t_{от}$, с
ПАНИ-ПАМПСК	10.10	81
ПАНИ-ПАМПСК(пульверизация)	19.26	296
ПАНИ-ПССК	4.86	57
ПАНИ-ПССК(пульверизация)	15.56	207
ПАНИ-изо-ПАСК	5.75	170
ПАНИ-изо-ПАСК(пульверизация)	8.67	432
ПАНИ-тере-ПАСК	6.60	123
ПАНИ-тере-ПАСК(пульверизация)	8.11	224
ПЭДОТ-ПАМПСК	6.17	637
ПЭДОТ-ПССК	6.03	594
ПЭДОТ-изо-ПАСК	11.36	636
ПЭДОТ-тере-ПАСК	10.53	580
ПЭДОТ-ПАМПСК:тере-ПАСК	20.91	648
ПЭДОТ-ПАМПСКNa:тере-ПАСNa	13.54	324
ПЭДОТ-ПАМПСК ПЭДОТ-ZnРс 1:2	15.20	672
ПЭДОТ-ПАМПСК ПЭДОТ-CuРс 1:2	21.60	640
ППи-ПАМПСК	1.76	488
ППи-ПССК	1.66	445
ППи-изо-ПАСК	2.91	574
ППи-тере-ПАСК	2.56	762

Таким образом, изменяя структуру допирующего макромолекулярного аниона, а также метод нанесения, можно регулировать сенсорные свойства слоев ЭПП.

Электрохромные устройства. Введение макромолекулярных допантов в ЭПП позволяет модифицировать их спектральные характеристики, увеличивать динамический диапазон изменения пропускания и рабочий ресурс при длительном циклировании, что

открывает дополнительные перспективы для использования этих материалов в электрохромных устройствах.

Отличительной особенностью ПАНИ и его комплексов является синхронное изменение поглощения в видимой и БИК-области, что является положительным свойством и не характерно для ПЭДОТ и ППи. Путем смешивания в различных соотношениях гибкоцепной (ПАМПСК) и жесткоцепной (тере-ПАСК) поликислот можно целенаправленно перераспределять модуляцию поглощения комплексов ПАНИ со смесями поликислот между видимой и БИК-областями (Таблица 6).

Таблица 6 – Динамический диапазон изменения пропускания $\Delta T\%$ пленок электроосажденных комплексов ПАНИ с ПЭ и их смесями в видимой и БИК-областях спектра

ПЭ	$\Delta T\%$	
	600 нм	1500 нм
ПАМПСК	52.59	60.79
ПССК	40.45	51.11
тере-ПАСК	39.23	45.68
изо-ПАСК	34.62	41.18
ПАМПСК:тере-ПАСК 1:1	41.39	57.24
ПАМПСК:тере-ПАСК 1:3	38.63	54.96
ПАМПСК:тере-ПАСК 3:1	42.28	60.72

Также было проведено исследование электрохромных характеристик слоев на основе химически синтезированного комплекса ПАНИ-ПАМПСК, нанесенных методом пульверизации. Для увеличения скорости электрохромного отклика были использованы композиции с добавлением одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в ПАНИ-ПАМПСК, что способствовало облегчению переноса тока между границами высохших капель.

Биомедицинское применение. В НИИ вирусологии им. Ивановского комплекс ПАНИ-ПАМПСК в виде порошка был исследован в качестве сорбента различных вирусов. Оказалось, что он способен быстро сорбировать в широком диапазоне температур вирусы гриппа А и В независимо от их антигенной структуры, степени очистки и способа культивирования. Падение гемагглютинирующего титра вирусов гриппа, содержащихся в растворах после сорбции, происходило в 8 - 256 раз, в зависимости от начальной концентрации вирусов. Результаты демонстрируют возможность использования ПАНИ-ПАМПСК для создания фильтров очистки воды от различных вирусов.

Выводы:

1. Сформулирована концепция темплатного эффекта макромолекулярных матриц с локально-упорядоченными функциональными группами применительно к процессам электрохимического и химического синтеза ЭПП, заключающегося в предварительной ассоциации мономеров ЭПП с фрагментами макромолекулярных матриц за счет гидрофобных и/или ионных взаимодействий. Это приводит к высокой локальной концентрации и взаимной ориентации мономеров ЭПП и заряд-компенсирующих групп макромолекулярных матриц.
2. Разработан системный подход, позволяющий целенаправленно влиять на электронную и химическую структуру, физико-химические свойства и морфологию слоев ЭПП путем использования водорастворимых макромолекулярных матриц различной химической структуры, содержащих локально-упорядоченные функциональные группы при электрохимическом и химическом синтезах ЭПП.
3. Установлено, что для комплексов всех ЭПП с жесткоцепными поликислотами и смесями поликислот характерно затрудненное образование полностью окисленной формы при положительных потенциалах.
4. Продемонстрировано, что для комплексов ПАНИ с уменьшением гибкости цепи поликислоты возрастает поглощение в БИК-области (увеличение делокализации зарядов), а для комплексов ПЭДОТ и ППИ с жесткоцепными поликислотами, наоборот, отмечается снижение поглощения в БИК-области (уменьшение степени делокализации зарядов).
5. Фталоцианинаты цинка и меди, содержащие локально-упорядоченные ионогенные группы, оказывают темплатный эффект на электрополимеризацию 3,4-этилендиокситиофена аналогичный жесткоцепным поликислотам.
6. Показано, что изменение содержания графена и графеноподобных 2D наноструктур в нанокompозите ПАНИ служит способом управления его электрофизическими свойствами.
7. На примере оптических сенсоров аммиака в воздухе, органических и перовскитных солнечных элементов, органических светоизлучающих диодов и электрохромных устройств показана эффективность использования системного подхода для разработки полимерных слоев с управляемыми функциональными свойствами.

Основные научные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Обзорные статьи

1. **Gribkova, O.L.** Spectroelectrochemistry of electroactive polymer composite materials / **O.L. Gribkova**, A.A. Nekrasov // *Polymers*. – 2022. – V. 14(15). – P. 3201.
2. **Грибкова, О.Л.** Комплексы электропроводящих полимеров с макромолекулярными матрицами / **О.Л. Грибкова**, Некрасов А.А. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2025. – Т. – 11. – С. 3312–3341.

Исследовательские статьи

3. Иванов, В.Ф. Матричный синтез полианилина в присутствии поли-(2-акриламидо-2-метил-1-пропан)-сульфоновой кислоты / В.Ф. Иванов, **О.Л. Грибкова**, К.В. Чеберяко, А.А. Некрасов, В.А. Тверской, А.В. Ванников // *Электрохимия*. – 2004. – Т. 40. – №3. – С. 339–345.
4. **Грибкова, О.Л.** Особенности электрохимического синтеза полианилина в присутствии поли-(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфонокислоты) и спектроскопические характеристики получаемых пленок / **О.Л. Грибкова**, А.А. Некрасов, А.А. Исакова, В.Ф. Иванов, А.В. Ванников // *Электрохимия*. – 2006. – Т. 42. – С. 1208–1215.
5. Гусева, М.А. Матричная полимеризация анилина в присутствии полиамидов, содержащих сульфокислотные группы / М.А. Гусева, А.А. Исакова, **О.Л. Грибкова**, В.А. Тверской, В.Ф. Иванов, А.В. Ванников, Ю.А. Федотов // *Высокомолекулярные Соединения, Серия А*. – 2007. – Т. 49. – С. 9-17.
6. Nekrasov, A.A. Electrochemical synthesis of polyaniline in the presence of poly(amidosulfonic acid)s with different rigidity of polymer backbone and characterization of the films obtained / A.A. Nekrasov, **O.L. Gribkova**, T.V. Eremina, A.A. Isakova, V.F. Ivanov, V.A. Tverskoj, A.V. Vannikov // *Electrochimica Acta*. – 2008. – V.53. – P. 3789–3797.
7. Исакова, А.А. Электрохимический синтез и спектроскопические свойства наноструктурированных полианилиновых слоев в присутствии полиамидосульфокислот различного строения / А.А. Исакова, **О.Л. Грибкова**, А.А. Некрасов, В.Ф. Иванов, В.А. Тверской, А.В. Ванников // *Физикохимия Поверхности и Защита Материалов*. – 2008. – Т. 44. – С. 615–619.
8. Иванов, В.Ф. Особенности матричного синтеза полианилина в присутствии смеси матриц различного типа и исследование свойств образующихся интерполимерных комплексов / В.Ф. Иванов, А.А. Исакова, **О.Л. Грибкова**, А.А. Некрасов, А.Н. Богданов, А.В. Ванников, В.А. Тверской // *Физикохимия Поверхности и Защита Материалов*. – 2009. – Т. 45. – №5. – С. 495–499.

9. Иванова, В.Т. Взаимодействие вирусов гриппа А и В с наноконплексами полианилина / В.Т. Иванова, В.Ф. Иванов, Я.Е. Курочкина, **О.Л. Грибкова**, М.В. Ильина, А.А. Манькин // Вопросы Вирусологии. – 2009. – № 3. – С. 21–26.
10. Разова, А.Б. Влияние структуры поликислоты на синтез и свойства интерполимерных комплексов полианилина / А.Б. Разова, **О.Л. Грибкова**, А.А. Некрасов, В.Ф. Иванов, В.А. Тверской, А.В. Ванников // Физикохимия Поверхности и Защита Материалов. – 2010. – Т. 46. – № 5. – С. 467–472.
11. Ivanov, V.F. Effect of matrix domination in PANI interpolymer complexes with polyamidosulfonic acids / V.F. Ivanov, **O.L. Gribkova**, O.D. Omelchenko, A.A. Nekrasov, V.A. Tverskoy, A.V. Vannikov // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2010. – V. 14. – P. 2011–2019.
12. **Gribkova, O.L.** Chemical synthesis of polyaniline in the presence of poly(amidosulfonic acids) with different rigidity of the polymer chain / **O.L. Gribkova**, A.A. Nekrasov, M. Trchova, V.F. Ivanov, V.I. Sazikov, A.B. Razova, V.A. Tverskoy, A.V. Vannikov // Polymer (Guildf). – 2011. – V. 52. – P. 2474–2484.
13. **Gribkova, O.L.** Dominating influence of rigid-backbone polyacid matrix during electropolymerization of aniline in the presence of mixtures of poly(sulfonic acids) / **O.L. Gribkova**, V.F. Ivanov, A.A. Nekrasov, S.A. Vorob'ev, O.D. Omelchenko, A.V. Vannikov // Electrochimica Acta. – 2011. – V. 56. – P. 3460–3467.
14. Омельченко, О.Д. Неаддитивные явления при синтезе полианилина в присутствии смесей жестко- и гибкоцепных полимерных сульфокислот и их влияние на свойства получаемых интерполимерных комплексов / О.Д. Омельченко, **О.Л. Грибкова**, А.А. Некрасов, В.А. Тверской, В.Ф. Иванов, А.В. Ванников // Физикохимия Поверхности и Защита Материалов. – 2011. – Т. 47. – № 4. – С. 425–433.
15. Некрасов, А.А. Спектроэлектрохимическое поведение пленок интерполимерных комплексов полианилина в ближней ИК-области спектра / А.А. Некрасов, **О.Л. Грибкова**, В.Ф. Иванов, А.В. Ванников // Электрохимия. – 2012. – Т. 48. – № 2. – С. 217–225.
16. Омельченко, О.Д. Химическая полимеризация анилина в присутствии смесей полимерных сульфокислот / О.Д. Омельченко, **О.Л. Грибкова**, А.А. Некрасов, В.Ф. Иванов, В.В. Кравченко, А.В. Ванников, В.А. Тверской // Высокомолекулярные Соединения, Серия Б. – 2013. – Т. 55. – № 4. – С. 454–462.
17. **Gribkova, O.L.** Preparation of polyaniline in the presence of polymeric sulfonic acids mixtures: the role of intermolecular interactions between polyacids / **O.L. Gribkova**, O.D. Omelchenko, M. Trchová, A.A. Nekrasov, V.F. Ivanov, V.A. Tverskoy, A.V. Vannikov // Chemical Papers. – 2013. – V. 67. – № 8. – P. 952–960.

18. **Gribkova, O.L.** Templating effect of polymeric sulfonic acids on electropolymerization of aniline / **O.L. Gribkova**, A.A. Nekrasov, V.F. Ivanov, V.I. Zolotarevsky, A.V. Vannikov // *Electrochimica Acta.* – 2014. – V. 122. – P. 150–158.
19. Некрасов, А.А. Влияние жесткости цепи полимерных сульфокислот на процесс зародышеобразования их интерполимерных комплексов с полианилином при электрополимеризации на высоко-ориентированном графите / А.А. Некрасов, **О.Л. Грибкова**, В.И. Золотаревский, А.А. Исакова, В.Ф. Иванов, А.В. Ванников // *Электрoхимия.* – 2014. – Т. 50. – № 12. – С. 1235–1249.
20. Омельченко, О.Д. Влияние степени окисления графена на электрическую проводимость нанокомпозитов на основе комплекса полианилина / О.Д. Омельченко, **О.Л. Грибкова**, А.Р. Тамеев, А.В. Ванников // *Письма в ЖТФ.* – 2014. – Т. 40. – № 18. – С. 66–71.
21. Омельченко, О.Д. Тонкие слои нанокомпозитов на основе комплекса полианилина и графена. / О.Д. Омельченко, **О.Л. Грибкова**, А.Р. Тамеев, С.В. Новиков, А.В. Ванников // *Физикохимия Поверхности и Защита Материалов.* – 2014. – Т. 50. – № 5. – С. 512–518.
22. **Грибкова, О.Л.** Комплексы поли-3,4-этилендиокситиофена с полимерными сульфокислотами различного строения: синтез, оптические и электрические свойства / **О.Л. Грибкова**, Н.Е. Митина, А.А. Некрасов, В.Ф. Иванов, В.А. Тверской, А.Р. Тамеев, А.В. Ванников // *Физикохимия Поверхности и Защита Материалов.* – 2015. Т. – 51. – № 3. – С. 275–280.
23. **Gribkova, O.L.** On the nature of influence of polyelectrolyte molecular weight on aniline electropolymerization / **O.L. Gribkova**, O.D. Omelchenko, A.A. Nekrasov, V.F. Ivanov, A.V. Vannikov // *Journal of Solid State Electrochemistry.* – 2015. – V. 19. – P. 2643–2652.
24. **Gribkova, O.L.** The influence of polyacid nature on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrosynthesis and its spectroelectrochemical properties / **O.L. Gribkova**, O.D. Iakobson, A.A. Nekrasov, V.A. Cabanova, V.A. Tverskoy, A.V. Vannikov // *Journal of Solid State Electrochemistry.* – 2016. – V. 20. – P. 2991–3001.
25. **Gribkova, O.L.** Ultraviolet-Visible-Near Infrared and Raman spectroelectrochemistry of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) complexes with sulfonated polyelectrolytes. The role of inter- and intra-molecular interactions in polyelectrolyte / **O.L. Gribkova**, O.D. Iakobson, A.A. Nekrasov, V.A. Cabanova, V.A. Tverskoy, A.R. Tameev, A.V. Vannikov // *Electrochimica Acta.* – 2016. – V. 222. – P. 409-420.
26. Iakobson, O.D. Conductive composites of polyaniline-polyacid complex and graphene nanostacks / O.D. Iakobson, **O.L. Gribkova**, A.R. Tameev, V.V. Kravchenko, A.V. Egorov, A.V. Vannikov // *Synthetic Metals.* – 2016. – V. 211. – P. 89–98.

27. Якобсон, О.Д. Стабильная водная дисперсия полианилина и полимерной кислоты / 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. – 2016. – Т. 52. – № 6. – С. 613–620.
28. Якобсон, О.Д. Влияние противоиона полимерного сульфоната на синтез и свойства поли-3,4-этилендиокситиофена / О.Д. Якобсон, **О.Л. Грибкова**, А.А. Некрасов, А.В. Ванников // Электрохимия. - 2016. - Т. 52. - №. 12. - С. 1333-1344.
29. Nekrasov, A.A. Raman spectroelectrochemical study of electrodeposited polyaniline doped with polymeric sulfonic acids of different structure / A.A. Nekrasov, **O.L. Gribkova**, O.D. Iakobson, I.N. Ardabievskii, V.F. Ivanov, A.V. Vannikov // Chemical Papers. – 2017. – V. 71. – P. 449–458.
30. **Gribkova, O.L.** Water-processable nanocomposite based on polyaniline and 2D molybdenum disulfide for NIR-transparent ambipolar transport layers / **O.L. Gribkova**, A.A. Nekrasov, V.A. Cabanova, T.V. Krivenko, N.V. Nekrasova, S.A. Yakovlev, E.I. Terukov, A.R. Tameev // Chemical Papers. – 2018. – V. 72. – P. 1741–1752.
31. **Грибкова, О.Л.** Водорастворимый комплекс полианилина для формирования оптоэлектронных устройств методом струйной печати / **О.Л. Грибкова**, Л.В. Сафьянова, А.Р. Тамеев, Д.А. Лыпенко, В.А. Тверской, А.А. Некрасов // Письма в ЖТФ. – 2018. – Т. 44. – вып. 6. – С.34–41.
32. Iakobson, O.D. Graphene nanosheet/polyaniline composite for transparent hole transporting layer / O.D. Iakobson, **O.L. Gribkova**, A.R. Tameev, A.A. Nekrasov, D.S. Saranin, A. Di Carlo // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2018. – V. 65. – P. 309–317.
33. **Грибкова, О. Л.** Процесс старения водорастворимых композиций для струйной печати функциональных слоев на основе полианилина / **О.Л. Грибкова**, А.С. Дмитриева, В.А. Тверской, А.А. Некрасов // Физикохимия Поверхности и Защита Материалов. – 2019. – Т. 55. – № 3. – С. 299–303.
34. **Грибкова, О.Л.** Струйная печать слоев полианилина для перовскитных солнечных элементов / **О.Л. Грибкова**, В.А. Кабанова, А.Р. Тамеев, А.А. Некрасов // Письма в ЖТФ. – 2019. – Т. 45. – вып. 17. – С. 8–11.
35. **Грибкова, О.Л.** Электрохимическая полимеризация пиррола в присутствии сульфокислотных полиэлектролитов / **О.Л. Грибкова**, В.А. Кабанова, А.А. Некрасов // Электрохимия. – 2019. – Т. 55. – № 11. – С. 1363–1370.
36. Nekrasov, A.A. Raman spectroelectrochemical monitoring of conducting polymer electrosynthesis on reflective metallic electrode: Effects due to double excitation of the electrode/film/solution interfaces / A.A. Nekrasov,

- O.D. Iakobson, **O.L. Gribkova**, S.I. Pozin // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2020. – V. 873. – P.114415.
37. **Gribkova, O.L.** Electrodeposition of thin films of polypyrrole-polyelectrolyte complexes and their ammonia-sensing properties / **O.L. Gribkova**, V.A. Kabanova, A.A. Nekrasov // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2020. – V. 24. – P.3091–3103.
38. Lyutov, V. Electrochemically-obtained polysulfonic-acids doped polyaniline films — a comparative study by electrochemical, microgravimetric and XPS methods / V. Lyutov, V. Kabanova, **O. Gribkova**, A. Nekrasov, V. Tsakova // *Polymers*. – 2020. – V. 12. – P. 1050.
39. Iakobson, O.D. A common optical approach to thickness optimization in polymer and perovskite solar cells / O.D. Iakobson, **O.L. Gribkova**, A.R. Tameev, J.-M. Nunzi // *Scientific Reports*. – 2021. – V. 11. – P.5005.
40. **Gribkova, O.L.** Spectroelectrochemical investigation of electrodeposited polypyrrole complexes with sulfonated polyelectrolytes / **O.L. Gribkova**, V.A. Kabanova, O.D. Iakobson, A.A. Nekrasov // *Electrochimica Acta*. – 2021. – V. 382. – P. 138307.
41. Nekrasov, A.A. Raman spectroelectrochemical study of pyrrole electropolymerization in the presence of sulfonated polyelectrolytes / A.A. Nekrasov, O.D. Iakobson, **O.L. Gribkova** // *Electrochimica Acta*. – 2021. – V. 390. – P. 138869.
42. Kabanova, V.A. Hole transporting electrodeposited PEDOT–polyelectrolyte layers for perovskite solar cells / V.A. Kabanova, **O.L. Gribkova**, A.R. Tameev, A.A. Nekrasov // *Mendeleev Communications*. – 2021. – V. 31. – № 4. – P. 454–455.
43. **Gribkova, O.** Comparison of optical ammonia-Sensing Properties of Conducting Polymer Complexes with Polysulfonic Acids / **O. Gribkova**, V. Kabanova, V. Tverskoy, A. Nekrasov // *Chemosensors*. – 2021. – V. 9. – P. 206-222.
44. Lyutov, V. Electrochemically obtained polysulfonates doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films — effects of the dopant’s chain flexibility and molecular weight studied by electrochemical, microgravimetric and XPS methods / V. Lyutov, V. Kabanova, **O. Gribkova**, A. Nekrasov, V. Tsakova // *Polymers*. – 2021. – V. 13(15). – P. 2438-2452.
45. Kabanova, V. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrosynthesis in the presence of mixtures of flexible-chain and rigid-chain polyelectrolytes / V. Kabanova, **O. Gribkova**, A. Nekrasov // *Polymers*. – 2021. – V. 13. – P. 3866–3882.
46. **Грибкова, О.Л.** Водорастворимый фталоцианин с ионогенными группами как молекулярная матрица для электрополимеризации 3,4-этилендиокситиофена / **О.Л. Грибкова**, В.А. Кабанова, А.В. Ягодин, А.А. Аверин, А.А. Некрасов // *Электрохимия*. – 2022. – N. 58. – № 11. – С. 957–967.

47. **Gribkova, O.** Templating effect of water-soluble anionic phthalocyaninate on the electropolymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene / **O. Gribkova, V. Kabanova, A. Yagodin, A. Averin, M. Teplonogova, A. Martynov, A. Nekrasov** // *Polymers*. – 2023. – V. 15. – P. 1854–1868.
48. **Грибкова, О.Л.** Электроосаждение фоточувствительных слоев на основе проводящих полимеров и фталоцианината цинка, их структура и фотоэлектрические свойства / **О.Л. Грибкова, В.А. Кабанова, И.Д. Кормщиков, А.Р. Тамеев, А.А. Некрасов** // *Электрохимия*. – 2024. – Т. 60. – № 6. – С. 448–458.
49. **Gribkova, O.L.** Conductive polyaniline-based composition for spray coating / **O.L. Gribkova, E.I. Melnikova, M.A. Teplonogova, V.A. Tverskoy, A.A.Nekrasov** // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2024. – V. 692. – P. 133903.
50. **Gribkova, O.L.** Optical ammonia sensors based on spray-coated polyaniline complexes with polysulfonic acids / **O.L. Gribkova, V.A. Kabanova, E.I. Rodina, M.A. Teplonogova, L.I. Demina, A.A. Nekrasov** // *Sensors*. – 2025. – Vol. 25. – Article No. 3348.
51. Pozin, S.I. Spray-coated films of water-dispersible polyaniline complexes as hole-injection layers of organic light-emitting diodes: film morphology aspects / S.I. Pozin, **O.L. Gribkova, E.I. Rodina, D.A. Lypenko, A.V. Dmitriev, A.A. Nekrasov** // *Thin Solid Films*. – 2026. – Vol. 835. – P. 140870.

Патенты:

1. Патент РФ № 2261890 Ванников А.В., **Грибкова О.Л.**, Иванов В.Ф., Лыпенко Д.А., Мальцев Е.И., Ли Донг-Вонг, Электролюминесцентный полимерный нанокompозитный материал, Опубликовано 10.10.2005, Бюл. №28.
2. Патент РФ № 2315066 Иванов В.Ф., **Грибкова О.Л.**, Ванников А.В., Способ получения электропроводящего полианилинового слоя, Опубликовано 20.01.2008, Бюл. №2.
3. Патент РФ № 2372951 Ванников А.В., **Грибкова О.Л.**, Иванов В.Ф., Иванова В.Т., Курочкина Я.Е., Матюшина Р.О., Полианилин в качестве сорбентов для удаления вирусов, белков невирусной природы и в качестве основы иммуносорбентов, способ удаления или фиксации вирусов с помощью этих сорбентов, способ иммуносорбции с помощью этих сорбентов, способ сорбции с помощью этих сорбентов, Опубликовано 20.11.2009, Бюл. №32.
4. Патент РФ 2352027 Иванов В.Ф., **Грибкова О.Л.**, Некрасов А.А., Лыпенко Д.А., Мальцев Е.И., Ванников А.В., Способ нанесения инжестирующего слоя для полимерных электролюминесцентных диодов, Опубликовано 10.04.2009, Бюл. №10.
5. Патент РФ № 2488866 Ванников А.В., **Грибкова О.Л.**, Иванов В.Ф.,

- Некрасов А.А., Омельченко О.Д., Способ приготовления гелеобразного полимерного электролита для светомодуляторов с пленочными электрохромными слоями, Опубликовано 27.07.2013, Бюл. №2.
6. Патент РФ №2655657 Ванников А.В., **Грибкова О.Л.**, Иванов В.Ф., Некрасов А.А., Некрасова Н.В., Савельев В.В., Способ и контроллер управления электрохромными светомодуляторами с тонкопленочными электрохромными и/или заряд-буферными слоями, Опубликовано 29.05.2018, Бюл. №16.