

Научно-исследовательский журнал «Chemical Bulletin»

<https://cb-journal.ru>

2024, Том 7, № 4 / 2024, Vol. 7, Iss. 4 <https://cb-journal.ru/archives/category/publications>

Научная статья / Original article

УДК 621.315.616

DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-4-37-47

Проводящие полимеры в качестве прозрачных электродов: структура, функциональные характеристики, методы получения, применение

¹ *Логинова А.В. **,

¹ *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,*

** Ответственный автор E-mail: loginovaa565@gmail.com*

Аннотация: в настоящей работе проведен всесторонний обзор и анализ современного состояния и достижений основных прозрачных проводящих полимеров, которые рассматриваются как перспективная альтернатива традиционным прозрачным электродам на основе оксидов металлов, как оксид индия, легированный оловом (ITO), оксид цинка, легированный алюминием (AZO), и оксид олова, легированный фтором (FTO). Данный набор полимеров обладает уникальными свойствами, включая гибкость, легкость и простоту интеграции в гибкие и растяжимые оптические электронные устройства, что делает их весьма привлекательными для использования в органических светодиодах (OLED), тонкопленочных транзисторах, солнечных элементах, сенсорах, гибких дисплеях и ряде других. Представлена статистика по публикациям данного направления за последние 10 лет по данным база данных рецензируемой научной литературы Scopus. Кратко рассматриваются механизмы проводимости в полимерах, которые оказывают влияние на их свойства, как электропроводность, прозрачность, а также устойчивость к воздействию внешних факторов. Рассматриваются различные методы получения таких полимеров, включая химическое осаждение, электрохимические методы, а также использование проводящих наночастиц для улучшения функциональных характеристик. По итогу анализа представлена сводная таблица, содержащая данные по прозрачности, проводимости и другим функциональным характеристикам различных полимерных материалов, что упрощает их выбор для конкретных приложений. Кроме того, обсуждаются перспективы и вызовы, связанные с применением рассматриваемых полимеров в гибкой электронике, дисплеях нового поколения и других инновационных технологиях, где традиционные материалы могут быть менее эффективны или непрактичны.

Ключевые слова: прозрачные проводящие полимеры, электроды, электропроводность, оптоэлектроника, PEDOT, ITO

Для цитирования: Логинова А.В. Проводящие полимеры в качестве прозрачных электродов: структура, функциональные характеристики, методы получения, применение // Chemical Bulletin. 2024. Том 7. № 4. С. 37 – 47. DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-4-37-47

Поступила в редакцию: 12 июня 2024 г.; Одобрена после рецензирования: 19 августа 2024 г.; Принята к публикации: 28 сентября 2024 г.

Conductive polymers as transparent electrodes: structure, functional characteristics, preparation methods, applications

¹ Loginova A.V. *,

¹ D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology,

* Corresponding author E-mail: loginovaa565@gmail.com

Abstract: *this paper provides a comprehensive review and analysis of the current state and advancements in major transparent conducting polymers, which are considered promising alternatives to traditional transparent electrodes based on metal oxides, such as indium tin oxide (ITO), aluminum-doped zinc oxide (AZO), and fluorine-doped tin oxide (FTO). These polymers possess unique properties, including flexibility, light weight, and ease of integration into flexible and stretchable optoelectronic devices, making them highly attractive for use in organic light-emitting diodes (OLEDs), thin-film transistors, solar cells, sensors, flexible displays, and a range of other applications. The paper presents publication statistics for this research area over the past 10 years based on data from the Scopus database of peer-reviewed scientific literature. It briefly discusses the conduction mechanisms in these polymers, which influence key properties such as electrical conductivity, transparency, and stability under external factors. Various methods for producing these polymers are examined, including chemical deposition, electrochemical techniques, and the incorporation of conductive nanoparticles to enhance functional characteristics. The analysis culminates in a summary table containing data on the transparency, conductivity, and other functional properties of different polymer materials, facilitating their selection for specific applications. Additionally, the paper addresses the prospects and challenges associated with the use of these polymers in flexible electronics, next-generation displays, and other emerging technologies where traditional materials may be less effective or practical.*

Keywords: transparent conductive polymers, electrodes, electrical conductivity, optoelectronics, PEDOT, ITO

For citation: Loginova A.V. Conductive polymers as transparent electrodes: structure, functional characteristics, preparation methods, applications. Chemical Bulletin. 2024. 7 (4). P. 37 – 47. DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-4-37-47

The article was submitted: June 12, 2024; Approved after reviewing: August 19, 2024; Accepted for publication: September 28, 2024.

Введение

В условиях стремительного развития технологий создание новых материалов для электроники становится все более актуальным. В частности, прозрачные проводящие полимеры представляют собой перспективную альтернативу традиционным электродам. Они обладают рядом преимуществ, это низкая стоимость производства, механическая гибкость и хорошая адгезия на различных типах подложек. Эти свойства делают их идеальными кандидатами для применения в различных оптоэлектронных устройствах (Рис. 1), включая гибкие дисплеи и солнечные элементы [1, с. 1].

Материалы и методы исследований

Поиск, анализ и обобщение научных публикаций, посвященным проводящим полимерам в качестве прозрачных электродов, опубликованных в рецензируемых научных журналах.

Результаты и обсуждения

Традиционные материалы для электродов. Металлы, такие как серебро (Ag), золото (Au), медь (Cu), никель (Ni) и алюминий (Al), весьма привлекательны для изготовления электродов из-за своей высокой электропроводности, основанной на высокой плотности свободных электронов, однако их нельзя использовать для изготовления прозрачных электродов, ввиду высокого отражения в видимой области электромагнитного спектра [3]. Для этих целей используются прозрачные проводящие оксиды металлов, такие как оксид индия, допированный оловом (ITO), оксид цинка, допированный алюминием (AZO), и оксид олова, допированный фтором (FTO). Следует отметить, что проводящие прозрачные электроды должны удовлетворять следующим критериям: иметь высокую электропроводность и прозрачность в видимом диапазоне излучения. Обычно для этого используется отно-

шение коэффициента пропускания (T) к R_s материала (Φ_{TC}), более известный как метод Хааке (1) [4].

$$\Phi_{TC} = \frac{T_{550}}{R_s}, \quad (1)$$

где T_{550} – значение коэффициента пропускания при 550 нм, к которой человеческий глаз наиболее чувствителен, R_s – поверхностное сопротивление.

Несмотря на их широкое применение, прозрачные проводящие оксиды металлов (transparent conductive oxides, TCO) обладают рядом существенных недостатков. Например, ИТО, будучи наиболее распространенным материалом для прозрачных электродов, обладает высокой стоимостью и ограниченными запасами сырья. Более того, его жесткость и хрупкость ограничивают применение в гибких устройствах, где требуется устойчивость к изгибам [5, с. 2]. Подобные ограничения стимулируют поиск альтернатив, среди которых выделяются прозрачные проводящие полимеры.

Прозрачные проводящие полимеры как перспективная альтернатива TCO. Прозрачные проводящие полимеры представляют собой класс органических материалов, сочетающих оптоэлектронные свойства полупроводников и механическую гибкость полимеров. Эти материалы обладают низкой стоимостью, простотой синтеза и возможностью нанесения на гибкие подложки, что делает их привлекательными для широкого спектра применений в оптоэлектронике [2]. Согласно собранному нами данным из базы рецензируемой научной литературы Scopus за последние 10 лет, интерес научного общества к электродам из прозрачных проводящих полимеров с каждым годом растет (рис. 1).

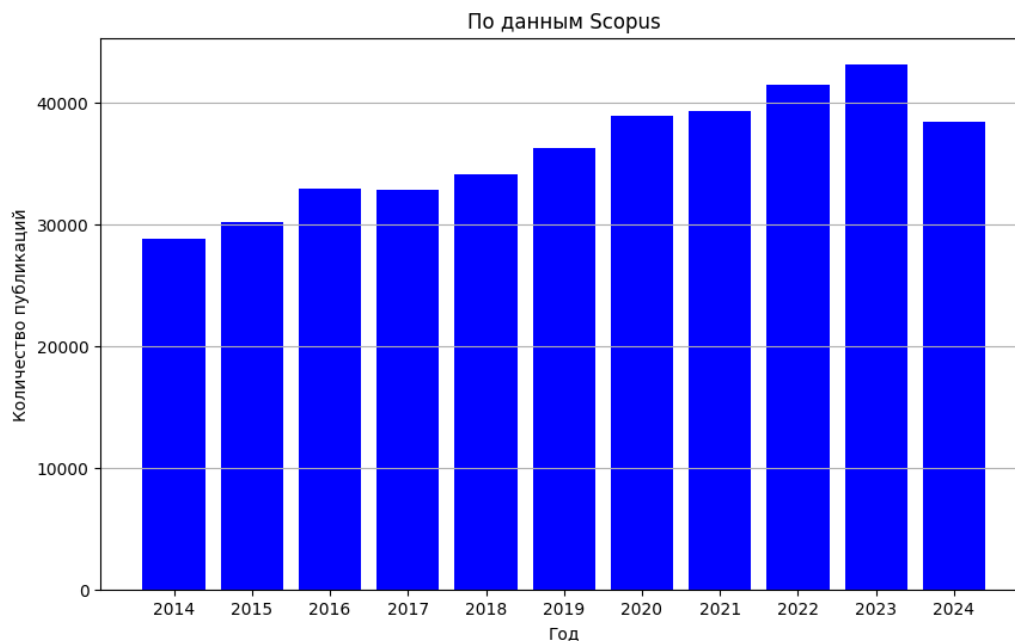


Рис. 1. Количество публикаций, посвященных прозрачным проводящим полимерам, за последние 10 лет (по данным Scopus).

Fig. 1. Number of publications devoted to transparent conducting polymers over the past 10 years (according to Scopus data).

Первым проводящим полимером был полиацетилен, легированный йодом, что позволило получить проводимость на уровне металлов [6]. С тех пор было синтезировано множество других проводящих полимеров (табл. 1): полианилин (PANI), полипиррол (PPI) и поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT), поли(пара-фенилен) (PPP), поли(фениленвинилен) (PPV), политиофен (PTh), полипиррол (PPy), каждый из которых обладает уникальными свойствами, которые делают их подходящими для различных применений.

Перенос заряда в проводящих полимерах. Электропроводность проводящих полимеров объясняется наличием сопряженных систем π -электронов вдоль углеродной цепи. Сопряженные двойные связи создают возможность для движения π -электронов, что обеспечивает протекание электрического тока. В проводящих полимерах электроны и дырки могут свободно перемещаться вдоль по-

лимерных цепей благодаря наличию сопряженных π -орбиталей. В отличие от металлической проводимости, где электроны движутся через кристаллическую решетку металлов, в полимерных материалах перенос заряда происходит по-другому. Здесь основную роль играют делокализованные π -электроны, которые могут перемещаться по всей длине полимерной цепи, создавая пути для переноса заряда. Полимеры могут быть легированы для увеличения их проводимости, и это легирование может привести к образованию поляронных и биполяронных состояний. Полярны представляют собой квазичастицы, которые включают в себя заряженные состояния, сопровождаемые локальными искажениями в полимерной цепи. Биполярны представляют собой пары таких состояний, которые могут способствовать эффективному переносу заряда за счет снижения энергий [7, с. 3].

Основные методы получения проводящих полимеров (на примере PEDOT). PEDOT занимает лидирующие позиции в области проводящих полимеров для оптоэлектронных девайсов. Изначально PEDOT получали путем химической окислительной полимеризации 3,4-этилендиокситиофена, которая происходит в 2,5-положениях

тиофенового кольца, прилегающих к атому серы. Положения 3 и 4 тиофенового кольца заняты атомами кислорода, которые являются донорами электронов, в составе этилендиокси-группы, не позволяющие протекать нежелательным реакциям (рис. 2).

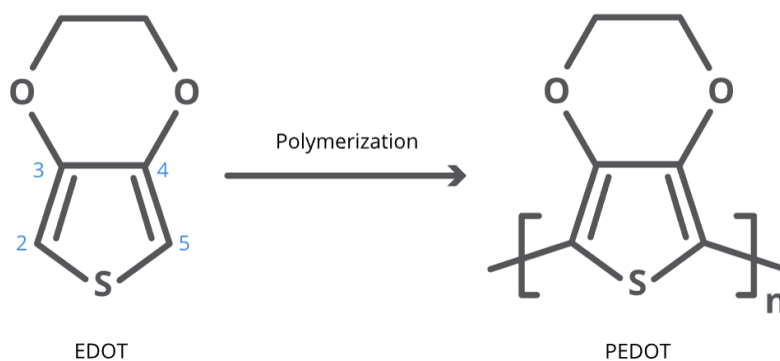


Рис. 2. Синтез PEDOT.

Fig. 2. Synthesis of PEDOT.

На сегодняшний день методы полимеризации проводящих полимеров можно поделить на три категории: химическая полимеризация, электрохимическая полимеризация, полимеризация сочетания, опосредованная переходными металлами (метод Ямамото). Метод химической полимеризации является наиболее широко применяемым методом синтеза PEDOT благодаря постоянному развитию методов полимеризации. Электрохимическая полимеризация выполняется на рабочем электроде, который подвергается электрохимическому окислению в трехэлектродной системе, включающей рабочий электрод, электрод сравнения и противoeлектрод. Отметим, что метод Ямамото не получил широкого распространения [2].

Информация о структуре, методе синтеза и функциональных характеристиках для наиболее применяемых прозрачных проводящих полимеров сведена в табл. 1.

Применение прозрачных проводящих полимеров. Прозрачные проводящие полимеры находят применение в различных оптоэлектронных устройствах благодаря своей уникальной комбинации свойств. Механическая гибкость и прозрачность (рис. 3) делают эти полимеры идеальными для использования в гибких дисплеях, которые находят все большее применение в современных устройствах, таких как смартфоны, планшеты и других девайсах с дисплеями.

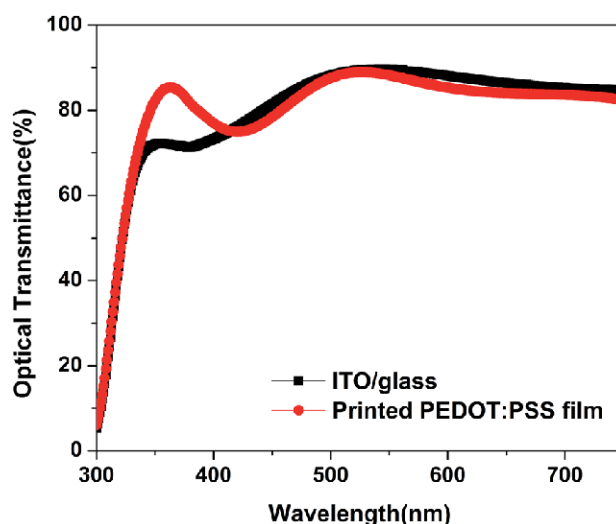


Рис. 3. Спектр оптического пропускания PEDOT:PSS (красный) и ИТО (черный) [8].

Fig. 3. Optical transmission spectrum of PEDOT:PSS (red) and ITO (black) [8].

Так, например, в работе [9] по улучшению проводимости PEDOT при добавлении тетрацианобората 1-этил-3-метилимидазолия к раствору PEDOT:PSS обнаружено, что он приводит к по-

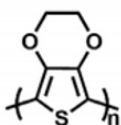
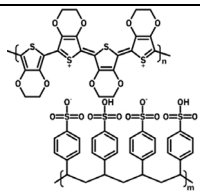
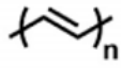
вышению проводимости до >1000 S/см со стабильными механическими характеристиками при растяжении (рис. 4).

Таблица 1

Прозрачные проводящие полимеры.

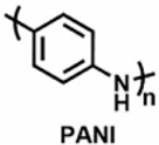
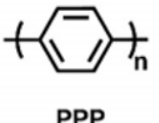
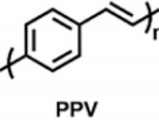
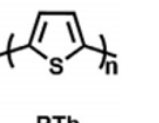
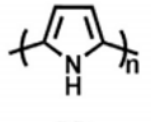
Table 1

Transparent conductive polymers.

№	Название	Мономер	Синтез	Проводимость, S/см	T_{550} , %
1	Поли(3,4-этилендиокситиофен)	 PEDOT	Химическая, электрохимическая полимеризация, метод Ямамото	400-900	80-90
2	PEDOT:PSS		Легирование PEDOT	1325-9000	80-90
3	Полиацетилен	 PA	полимеризация ацетилена с использованием катализатора Циглера-Натта	10^4-10^5	-

Продолжение таблицы 1

Continuation of Table 1

4	Полианилин	 PANI	Химическая окислительная полимеризация анилина	300-850	55-90
5	Поли(пара-фенилен)	 PPP	Окислительная полимеризация с использованием бензола и легирован FeCl ₃ , электро-полимеризация бензола	-	-
6	Поли(фениленвинилен)	 PPV	Электрополимеризация	-	-
7	Политиофен	 PTh	Химическая, электрохимическая полимеризация	9-500	80-90
8	Полипиррол	 PPy	Окислительная полимеризация с использованием бензола и легирован FeCl ₃	80	~80

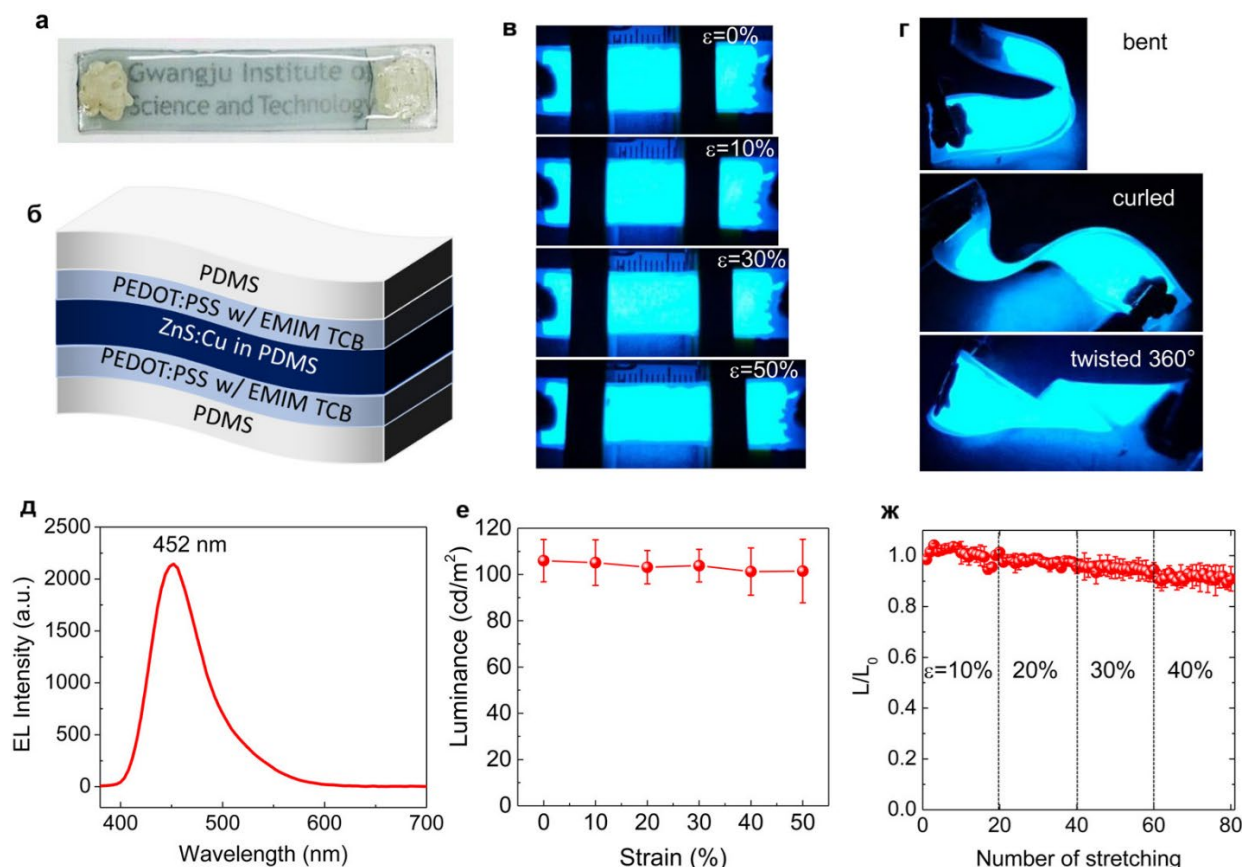


Рис. 3. Фотография (а) устройства для электролюминесценции переменного тока с легированной пленкой PEDOT:PSS в качестве нижнего и верхнего электродов. (б) Схема конструкции устройства. Фото устройства, которое (в) растянули и (г) согнули, свернули и повернули на 360°. (д) Спектр электролюминесценции устройства. (е) Яркость устройства при различных нагрузках. (ж) Нормализованная яркость (L/L_0) устройства от количества циклов растяжения и % деформации.

Fig. 3. Photograph of (a) the AC electroluminescence device with the doped PEDOT:PSS film as the bottom and top electrodes. (b) Schematic diagram of the device design. Photograph of the device that was (c) stretched and (d) bent, folded, and rotated 360°. (e) Electroluminescence spectrum of the device. (e) Device luminance under different loads. (g) Normalized luminance (L/L_0) of the device versus the number of stretching cycles and % strain.

Также высокая проводимость и возможность создания тонких нанопокровов делают проводящие полимеры отличными материалами для применения в солнечных элементах. Они могут использоваться в качестве прозрачных электродов, которые проводят электрический ток, не препят-

ствуя прохождению света к активному светопоглощающему слою. Так, например, в работе [10] он используется в качестве прозрачного проводящего электрода в солнечном элементе с эффективностью в 4% (рис. 4).

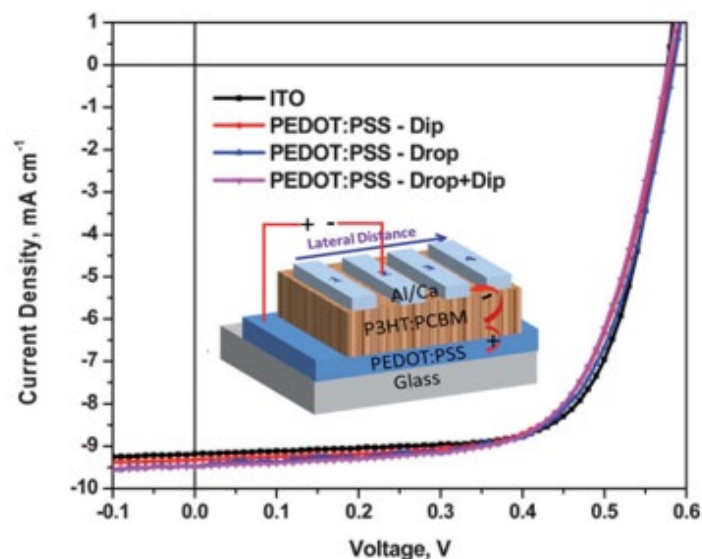


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики солнечного элемента с однослойным PEDOT:PSS при различных методах обработки и анодными электродами ИТО. Вставка: архитектура устройства без ИТО [10].

Fig. 4. Current-voltage characteristics of a solar cell with single-layer PEDOT:PSS with different processing methods and ITO anode electrodes. Inset: ITO-free device architecture [10].

Среди применений проводящих полимеров также можно найти аноды и катоды в светоизлучающих диодах, ведь их прозрачность и электропроводность позволяют улучшить характеристики световых приборов, снижая энергопотребление и увеличивая яркость и интенсивность излучаемого света [11].

Выводы

На основе собранной информации составлена итоговая таблица, в которой проанализированы свойства прозрачных проводящих полимеров, получаемых различными методами. Рассмотрен ме-

ханизм переноса заряда в этих материалах, что позволяет лучше понять их функциональные особенности. Рассмотрены основные достоинства и недостатки прозрачных проводящих полимеров по сравнению с традиционными проводниками. Показано, что применение этих полимеров открывает возможности для создания оптоэлектронных устройств нового поколения. Таким образом, прозрачные проводящие полимеры представляют собой перспективное направление в развитии материалов для электроники, способное значительно расширить возможности современных технологий.

Список источников

1. Wang P.C. et al. Transparent electrodes based on conducting polymers for display applications // Displays. 2013. Vol. 34. № 4. P. 301 – 314.
2. Namsheer K., Rout C.S. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications // RSC advances. 2021. Vol. 11. № 10. P. 5659 – 5697.
3. O'Connor B. et al. Transparent and conductive electrodes based on unpatterned, thin metal films // Applied Physics Letters. 2008. Vol. 93. № 22. P. 223304.

4. Fraser D.B., Cook H.D. Highly Conductive, Transparent Films of Sputtered $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-y}$ // Journal of the Electrochemical Society. 1972. Vol. 119. № 10. P. 1368.
5. Zardetto V. et al. Substrates for flexible electronics: A practical investigation on the electrical, film flexibility, optical, temperature, and solvent resistance properties // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2011. Vol. 49. № 9. P. 638 – 648.
6. Shirakawa H. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$ // Chemical Communications. 1986. Vol. 57. P. 343.
7. Малев В.В., Кондратьев В.В. Процессы переноса заряда в пленках проводящих полимеров // Успехи химии. 2006. Vol. 75. № 2. С. 166 – 182.
8. Teo M.Y. et al. Highly stretchable and highly conductive PEDOT: PSS/ionic liquid composite transparent electrodes for solution-processed stretchable electronics // ACS applied materials & interfaces. 2017. Vol. 9. № 1. Vol. 819 – 826.
9. Alemu D. et al. Highly conductive PEDOT: PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells // Energy & environmental science. 2012. Vol. 5. № 11. P. 9662 – 9671.
10. Djenizian T. et al. Direct electropolymerization of poly (para-phenylene) vinylene films on Si and porous Si // Journal of The Electrochemical Society. 2010. Vol. 157. № 5. C. H534.

References

1. Wang P.C. et al. Transparent electrodes based on conducting polymers for display applications. Displays. 2013. Vol. 34. No. 4. P. 301 – 314.
2. Namsheer K., Rout C.S. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. RSC advances. 2021. Vol. 11. No. 10. P. 5659 – 5697.
3. O'Connor B. et al. Transparent and conductive electrodes based on unpatterned, thin metal films. Applied Physics Letters. 2008. Vol. 93. No. 22. P. 223304.
4. Fraser D.B., Cook H.D. Highly Conductive, Transparent Films of Sputtered $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-y}$. Journal of the Electrochemical Society. 1972. Vol. 119. No. 10. P. 1368.
5. Zardetto V. et al. Substrates for flexible electronics: A practical investigation on the electrical, film flexibility, optical, temperature, and solvent resistance properties. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2011. Vol. 49. No. 9. P. 638 – 648.
6. Shirakawa H. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$. Chemical Communications. 1986. Vol. 57. P. 343.
7. Malev V.V., Kondratyev V.V. Charge transfer processes in films of conducting polymers. Advances in Chemistry. 2006. Vol. 75. No. 2. Pp. 166 – 182.
8. Teo M.Y. et al. Highly stretchable and highly conductive PEDOT: PSS/ionic liquid composite transparent electrodes for solution-processed stretchable electronics. ACS applied materials & interfaces. 2017. Vol. 9. No. 1. Vol. 819 – 826.

9. Alemu D. et al. Highly conductive PEDOT: PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells. Energy & environmental science. 2012. Vol. 5. No. 11. P. 9662 – 9671.

10. Djenizian T. et al. Direct electropolymerization of poly (para-phenylene) vinylene films on Si and porous Si. Journal of The Electrochemical Society. 2010. Vol. 157. No. 5. P. H534.

Информация об авторе

Логинова А.В., Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, email: loginovaa565@gmail.com

Information about the authors

Loginova A.V., D.I. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Russia, Moscow, email: loginovaa565@gmail.com

© Логинова А.В., 2024