

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245592 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **438544**

(22) Data zgłoszenia: **2021.07.19**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.01.23 BUP 04/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.09.02 WUP 36/2024**

(51) MKP:

G02F 1/15 (2019.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

PRZEMYSŁAW LEDWOŃ, Gliwice, PL

KAROLINA GŁOSZ, Ornontowice, PL

RADOSŁAW MOTYKA, Rybnik, PL

AGNIESZKA STOLARCZYK, Piekary Śląskie, PL

MIECZYŚLAW ŁAPKOWSKI, Rybnik, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Justyna Duda, Gliwice, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania warstwy elektrochromowej oraz elektrochromowa warstwa otrzymana tym sposobem

PL 245592 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania warstwy elektrochromowej oraz elektrochromowa warstwa otrzymana tym sposobem.

Stan techniki:

W przeszłości wielokrotnie publikowane były badania polimerów o właściwościach elektrochromowych (J. Mater. Chem. C, 2016, 4, 7364–7376). Idea organicznych materiałów multielektrochromowych była do tej pory realizowana np. poprzez dobór monomerów tworzący łańcuch główny polimeru przewodzącego oraz kontrole ich stopnia domieszkowania. Jednakże kontrola barwy w takim przypadku często jest trudna z powodu niewielkich różnic potencjałów oraz histerezy potencjałów podczas domieszkowania i oddomieszkowania. Innym sposobem jest podłączenie elektroaktywnej grupy bocznej do polimeru przewodzącego (Macromolecules 2019, 52, 21, 8453–8465). W rozwiązaniu tym zarówno polimer przewodzący, jak i grupa boczna może odwracalnie zmieniać kolor. Wadą takiego rozwiązania jest wieloetapowa, skomplikowana synteza.

W patencie US2010090169A1 „Electrochromic devices and polymer compositions” zastrzeżone są urządzenia elektrochromowe zawierające, jako składnik elektroaktywny, zmieniający kolor, anodowo barwiącą, elektrochromową blendę polimerów składającą się z anodowo barwiącego polimeru i nieprzewodzącego elektrycznie polimeru w jednej warstwie.

Patent US2005200935A1 odnosi się do materiałów elektrochromowych (EC), które wykazują różne kolory w funkcji przyłożonego napięcia. Materiały EC bazują na polimerach organicznych. Skoniugowane polimery o aktywności redoks reprezentują jeden rodzaj materiału EC. Te polimery (polimery katodowe lub anodowe) są elektrochromowe i można je przelączać elektrochemicznie lub chemicznie między różnymi stanami koloru.

Patent US2020131304A1 dotyczy polimerów elektrochromowych, które zawierają wiele π -sprzężonych chromoforów połączonych przez niesprzężone łączniki (CBS), gdzie co najmniej jeden CBS oddziela sąsiednie chromofory. Chromofory mogą być zabarwione w stanie obojętnym i wielokolorowe do transparentności na różnych stopniach utlenienia. Wadą takiego rozwiązania jest stosowanie różnych chromoforów, które ulegają utlenieniu, co powoduje, że kontrola barwy może być trudniejsza niż w naszym wynalazku, ponieważ potencjały utlenienia różnych chromoforów mogą być zbliżone.

Istotą wynalazku jest sposób otrzymywania warstwy elektrochromowej, z użyciem rozpuszczalnego polimeru, w którym w pierwszym etapie co najmniej dwie π -sprzężone grupy aktywne w postaci chromoforów przyłączane są w reakcji katalitycznej do obojętnego elektrochemicznie łańcucha polimerowego za pomocą wiązań chemicznych, z użyciem podstawników organicznych, charakteryzujący się tym, że w pierwszym etapie do polimeru wprowadzany jest co najmniej jeden podstawnik-chromofor aktywny R1 elektrochemicznie utleniany oraz co najmniej jeden podstawnik-chromofor aktywny R2 elektrochemicznie redukowany, po czym w drugim etapie polimer z podstawnikami R1 i R2 otrzymany w pierwszym etapie, rozpuszcza się w elektrolicie i poddaje elektrochemicznemu osadzaniu w zakresie potencjałów co najmniej równych lub wyższych potencjałowi utlenienia dla podstawnika aktywnego R1.

Jako podstawnik R1 elektrochemicznie utleniany stosuje się korzystnie karbazol.

Jako podstawnik R2 elektrochemicznie redukowany stosuje się korzystnie perylenodiimid.

Warstwę usieciowanego polimeru osadza się na powierzchni elektrody korzystnie za pomocą 5 cykli woltamperometrii cyklicznej, w zakresie potencjałów od $-0,5$ V do 1 V względem elektrody Ag/AgCl.

Stosunek molowy π -sprzężonych chromoforów grupami aktywnymi wynosi od 1 : 4 do 4 : 1.

Elektrochromowa warstwa otrzymana wyżej opisanym sposobem o strukturze według fig. 4.

Zgłoszenie patentowe obejmuje polimer oparty na łańcuchu elektrochemicznie obojętnym, korzystnie polisiloksanie, do którego podłączone są co najmniej dwa różne podstawniki organiczne elektrochemicznie aktywne ze sprzężonym układem wiązań π zwane dalej π -sprzężonymi chromoforami. Grupy organiczne elektrochemicznie aktywne ulegają niezależnej reakcji elektrochemicznej redukcji i utlenienia w funkcji przyłożonego napięcia, w wyniku którego następuje zmian barwy materiału. Stosuje się co najmniej dwa π -sprzężone chromofory, z których co najmniej jeden może ulegać odwracalnej elektrochemicznej redukcji, i co najmniej jeden może ulegać odwracalnemu elektrochemicznemu utlenianiu.

Warstwy polimerów o właściwościach multielektrochromowych otrzymywane są w co najmniej dwuetapowym procesie. W pierwszym etapie polimery otrzymywane są w wyniku reakcji chemicznej przedstawionej schematycznie na rysunku 1. W wyniku reakcji chemicznej następuje wprowadzenie do struktury polimeru, jako podstawników bocznych co najmniej dwóch różnych związków organicznych R1

i R2: obydwa organiczne, aktywne elektrochemicznie, o sprzężonym układzie wiązań π . W drugim etapie następuje osadzenie warstwy polimeru na elektroprzewodzącym podłożu. Osadzanie warstwy następuje przez elektrochemiczne nanoszenie z roztworu. W wyniku osadzenia polimeru z roztworu powstaje warstwa neutralnego polimeru o właściwościach multielektrochromowych, której utlenianie i redukcja w funkcji przyłożonego napięcia prowadzą do zmiany barwy materiału. Co najmniej jedna π -sprzężona grupa aktywna R2 zdolna jest do odwracalnej redukcji i nie zdolna do samodzielnego utleniającego osadzania na powierzchni elektrody pracującej.

W niniejszym zgłoszeniu warstwa materiału elektrochromowego tworzona jest na drodze elektrochemicznego osadzania polimeru opartego na nieprzewodzącym głównym łańcuchu polimerowym z co najmniej dwoma π -sprzężonymi chromoforami, z których jeden zmienia barwę katodowo, a drugi anodowo, co umożliwi zwiększenie palety kolorów. W wyniku takiego procesu otrzymujemy usieciowany polimer, w którym składniki warstwy elektrochromowej są ze sobą związane chemicznie. Warstwa jest nierozpuszczalna. Taka struktura może być korzystna w przypadku użycia elektrolitów ciekłych w urządzeniach elektrochromowych, które mogą naruszać skład typowych blend polimerowych.

W wynalazku stosuje się co najmniej dwa π -sprzężone chromofory, z których co najmniej jeden powstaje w wyniku elektrochemicznego utleniania grupy aktywnej R1 oraz co najmniej jeden, który ulega odwracalnej redukcji. Zastosowanie dwóch π -sprzężonych chromoforów, z których co najmniej jeden ulega utlenianiu i co najmniej jeden ulega redukcji może ułatwiać kontrolę zmiany barwy, ponieważ następuje zwiększenie różnic potencjałów pomiędzy różnymi stanami barwnymi. Dodatkowo proces otrzymywania usieciowanych i nierozpuszczalnych warstw elektrochromowych za pomocą osadzania elektrochemicznego może być korzystny w przypadku użycia elektrolitów ciekłych w urządzeniach elektrochromowych.

Dzięki wynalazkowi można otrzymać warstwy charakteryzujące się jednocześnie wielobarwnością przy zastosowaniu różnych potencjałów elektrochemicznych, szerokimi różnicami stosowanych potencjałów z powodu stosowania π -sprzężonych chromoforów o odmiennych zdolnościach do utleniania i redukcji, usieciowaną strukturą i wynikającym z tego brakiem rozpuszczania w typowych elektrolitach ciekłych.

Materiały elektrochromowe są to materiały, które ulegają odwracalnej zmianie koloru w wyniku reakcji utleniania lub redukcji. Materiał multielektrochromowy to taki, który ma więcej niż dwa dostępne stany redoks i związane z tym co najmniej trzy różne barwy. Typowe organiczne materiały o sprzężonym układzie wiązań podwójnych ulegają odwracalnie utlenianiu lub redukcji. Przy czym materiały, które odwracalnie ulegają redukcji są zazwyczaj niestabilne podczas utleniania. Typowe materiały organiczne ulegające odwracalnemu utlenianiu są zazwyczaj niestabilne podczas redukcji.

Rozwiązanie będące przedmiotem wynalazku ma następujące zalety w porównaniu do znanych rozwiązań:

- 1) Nowa funkcjonalizacja polega na możliwości doboru π -sprzężonych podstawników związanych z łańcuchem polimeru, które różnią się możliwością elektrochemicznego osadzania. W wyniku polimeryzacji za pomocą elektrochemicznego utleniania możliwe jest sprzęgnięcie jednej grupy R1, przy czym druga elektroaktywna grupa R2 jest immobilizowana w otrzymanej warstwie multielektrochromowej.
- 2) Możliwość zastosowania aktywnych grup elektrochromowych, z których jedna może ulegać odwracalnemu utlenianiu, a druga odwracalnej redukcji.
- 3) Możliwość regulowania absorpcji światła widzialnego poprzez odpowiedni stosunek molowy lub wagowy π -sprzężonych chromoforów. Stosunek molowy lub wagowy π -sprzężonych chromoforów umożliwia zmianę absorbancji światła o co najmniej 0,1 dla co najmniej jednej długości fali promieniowania elektromagnetycznego, w zakresie światła widzialnego, podczas przejścia ze stanu neutralnego zarówno do stanu utlenionego, jak i zredukowanego. Typowe stosunki molowe (dla związków o znanej masie molowej) lub wagowe (dla materiałów polimerowych) wahają się od 1 : 4 do 4 : 1.
- 4) Możliwość modyfikacji rozpuszczalności polimeru przed elektrochemicznym osadzaniem poprzez odpowiedni dobór łańcucha polimerowego i jego elektrochemicznie nieaktywnych składowych. Jednocześnie nierozpuszczalność po usieciowaniu i osadzeniu na elektrodzie pracującej w wyniku elektrochemicznego utleniania.

Na fig. 1 przedstawiono schemat procesu, na fig. 2 przedstawiono właściwości multielektrochromowe materiału, fig. 3 przedstawia schemat otrzymywania warstwy multielektrochromowej, fig. 4 – elektrochromowy polimer o przedstawionej strukturze, fig. 5 – widma zarejestrowane w zakresie UV-VIS dla

warstwy w stanie neutralnym, utlenionym oraz zredukowanym. Strukturę potwierdzono za pomocą spektroskopii ^1H NMR i pokazano na fig. 6.

Rozwiązanie przedstawiono w przykładzie.

W pierwszym etapie, w wyniku reakcji katalitycznego hydrosililowania do polisiloksanu zostają wprowadzone dwie grupy elektroaktywne. Pierwszą z nich jest karbazol, drugą perylenodiimid. Reakcja jest prowadzona w naczynku schlenka o pojemności 15 ml, zaopatrzonym w dipol. Najpierw dodaje się sfunkcjonalizowaną grupę winylową pochodną perylenodiimidu jaką jest N-(2-etyloheksylo)-N-(prop-2-en-1-ylo)-peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylo diimid (0,070 g; 0,13 mmola; 1eq), 9-winylokarbazol (0,050 g; 0,26 mmola; 2eq) oraz 6 ml toluenu. Następnie roztwór jest przedmuchiwany przez 10 minut argonem. Po skończonym przedmuchu naczynko szczelnie zamyka się silikonową septą i roztwór miesza się przez 30 minut w 60°C . Po tym czasie strzykawką przez septę dodaje się kolejno: 0,024 ml ($M_n \sim 1700/3200$) poli(metylowodorosiloksanu) zakończonego grupą trimetylosililową (0,00039 mola; 3eq), 0,01 ml katalizatora Karstedta (2% roztwór kompleksu Pt(0) i 1,1,3,3-tetrametylo-1,3-diwinylodisiloksanu w ksylenie). Reakcję prowadzi się przez 24 h w 60°C , po tym czasie roztwór schładza się do temperatury pokojowej, a następnie surowy produkt wytrąca się w metanolu i poddaje filtracji grawitacyjnej. Produkt oczyszcza się za pomocą ekstrakcji ciągłej na aparacie Soxhleta używając kolejno rozpuszczalników: metanol, heksan, chloroform. Końcowy produkt ma postać bordowego ciała stałego.

W drugim etapie przygotowano roztwór polimeru o stężeniu 1 mg/mL w roztworze dichlorometanu i soli Bu_4NPF_6 o stężeniu 0,1 mol/L. Roztwór wlało do naczynka elektrochemicznego wyposażonego w płytkę szklaną pokrytą tlenkiem In i Sn (ITO) jako elektrodę pracującą, spirale Pt jako elektrodę pomocniczą oraz drut Ag jako elektrodę pseudoodniesienia. Warstwę multielektrochromową otrzymano w wyniku elektrochemicznego osadzania polimeru na ITO. Elektroosadzanie przebiegło za pomocą woltamperometrii cyklicznej w warunkach: zakres potencjałów od $-0,5$ V do 1 V względem ferrocenu, szybkością 50 mV/s, 5 skanów. W wyniku utleniania karbazol obecny w strukturze polimeru ulega utlenianiu i spolimeryzowaniu prowadząc do powstania elektroaktywnej warstwy na powierzchni elektrody pracującej. Karbazol jest znany z możliwości elektrochemicznego osadzania na powierzchni elektrody, co jest typowe dla tej grupy związków. Podobnemu zjawisku nie ulega perylenodiimid. Nie jest możliwe zachodzenie utleniającego sprzęgania dla tego związku. Struktura polimeru będąca przedmiotem wynalazku umożliwia elektroosadzanie polimeru poprzez utlenianie karbazolu na powierzchni elektrody z jednoczesnym immobilizowaniem perylenodiimidu w strukturze polimeru. W drugim etapie powstaje warstwa elektrochromowa na skutek utleniającego, elektrochemicznego osadzania polimeru. Osadzanie polimeru następuje na powierzchni elektrody pracującej w wyniku wytworzenia wiązań chemicznych pomiędzy R1 w skutek utlenienia tych grup. Powstaje π -sprzężony chromofor z wiązaniami R1-R1, który jednocześnie jest czynnikiem sieciującym polimer. Druga π -sprzężona grupa aktywna R2 zdolna do odwracalnej redukcji pełni funkcję π -sprzężonego chromofora zdolnego do odwracalnej redukcji. Znaczącym jest to, że grupa aktywna R2 nie ulega samodzielnie utleniającemu osadzaniu na powierzchni elektrody, czyli samodzielnie nie tworzy warstw na powierzchni elektrody o właściwościach elektrochromowych. W wynalazku grupa R2 wbudowuje się w strukturę warstwy materiału elektrochromowego z powodu chemicznego związania z R1 poprzez łańcuch główny polimeru. Usieciowany polimer tworzy nierozpuszczalną warstwę na powierzchni elektrody pracującej.

W wyniku reakcji otrzymywany jest elektrochromowy materiał, który ulega odwracalnemu utlenianiu, co jest typowe dla elektrochemicznie osadzonych karbazoli oraz ulega odwracalnej redukcji, co jest typowe dla pochodnych perylenodiimidu. Widma potwierdzają różną absorpcję światła w zakresie promieniowania widzialnego dla różnych stanów redoks w funkcji przyłożonego napięcia.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania warstwy elektrochromowej, z użyciem rozpuszczalnego polimeru, w którym w pierwszym etapie co najmniej dwie π -sprzężone grupy aktywne w postaci chromoforów przyłączane są w reakcji katalitycznej do obojętnego elektrochemicznie łańcucha polimerowego za pomocą wiązań chemicznych, z użyciem podstawników organicznych, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie do polimeru wprowadzany jest co najmniej jeden podstawnik-chromofor aktywny R1 elektrochemicznie utleniany oraz co najmniej jeden podstawnik-chromofor aktywny R2 elektrochemicznie redukowany, po czym w drugim etapie polimer z podstawnikami

- R1 i R2 otrzymany w pierwszym etapie, rozpuszcza się w elektrolicie i poddaje elektrochemicznemu osadzeniu w zakresie potencjałów co najmniej równych lub wyższych potencjałowi utlenienia dla podstawnika aktywnego R1.
2. Sposób otrzymywania warstwy elektrochromowej według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako podstawnik R1 elektrochemicznie utleniany stosuje się korzystnie karbazol.
 3. Sposób otrzymywania warstwy elektrochromowej według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako podstawnik R2 elektrochemicznie redukowany stosuje się korzystnie perylenodiimid.
 4. Sposób otrzymywania warstwy elektrochromowej według zastrz. 1 **znamienny tym**, że warstwę usieciowanego polimeru osadza się na powierzchni elektrody korzystnie za pomocą 5 cykli voltamperometrii cyklicznej, w zakresie potencjałów od $-0,5$ V do 1 V względem elektrody Ag/AgCl.
 5. Sposób otrzymywania warstwy elektrochromowej według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stosunek molowy π -sprzężonych chromoforów grupami aktywnymi wynosi od 1 : 4 do 4 : 1.
 6. Elektrochromowa warstwa otrzymana sposobem według zastrz. 1–5 o strukturze według fig. 4.

Rysunki

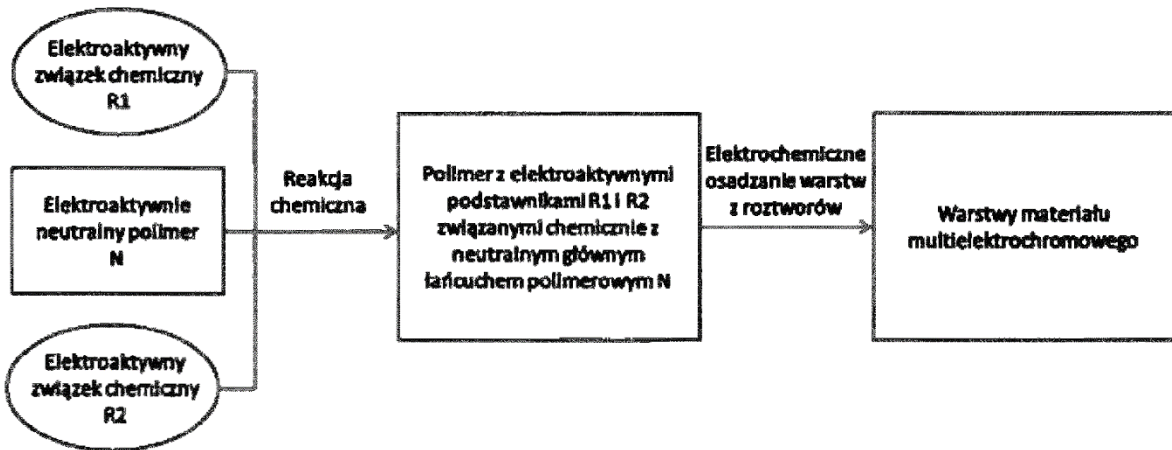


Fig. 1

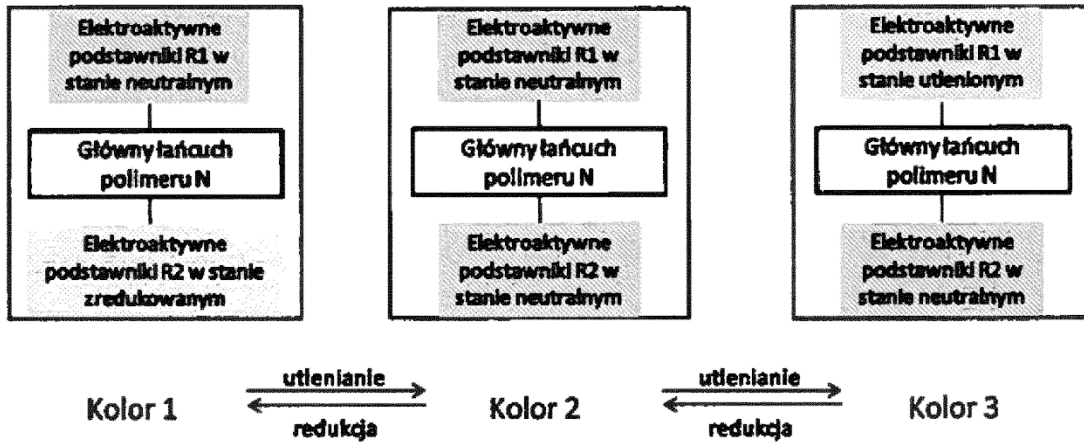


Fig. 2

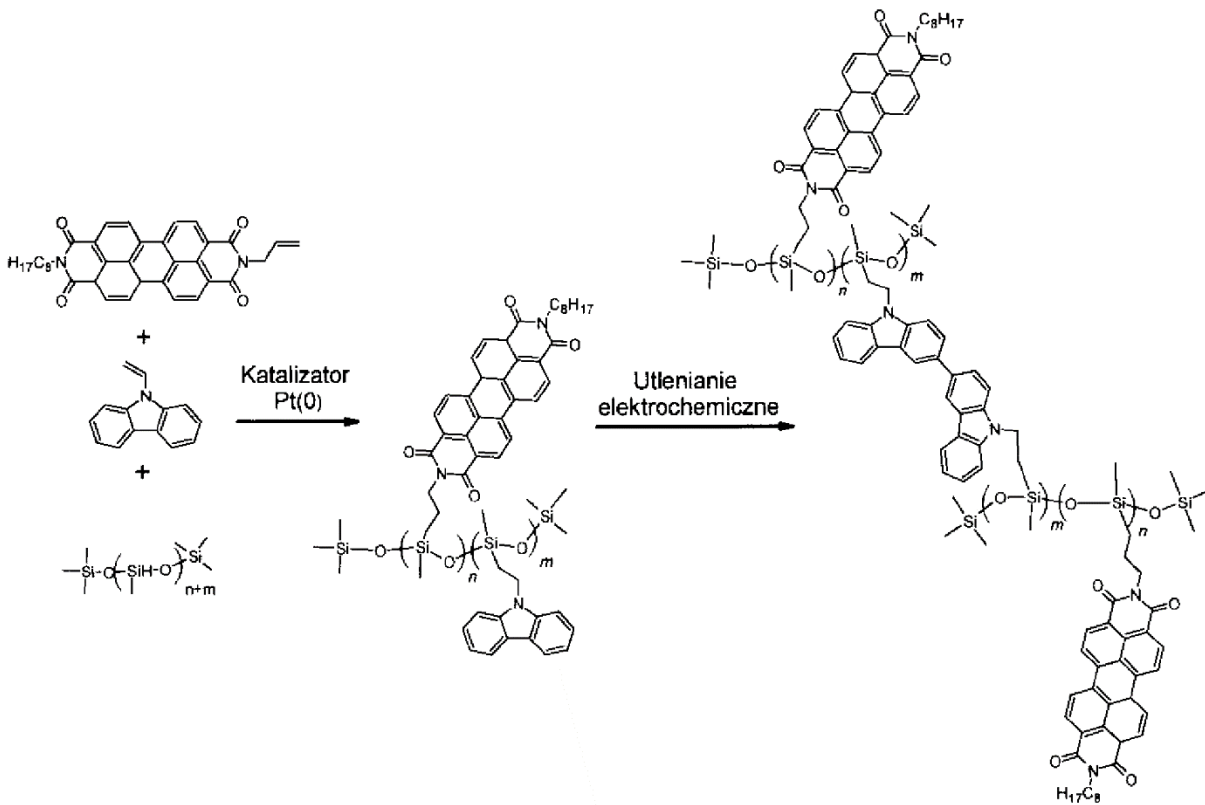


Fig. 3

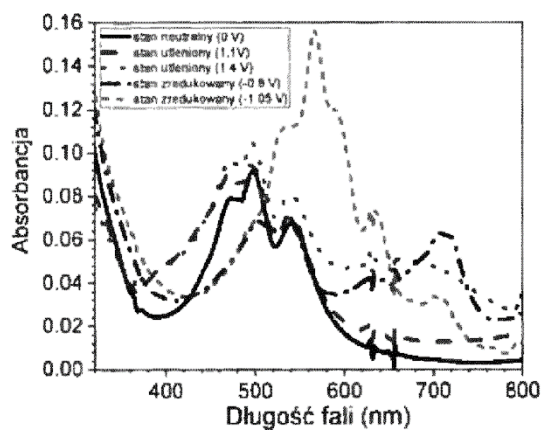


Fig. 5

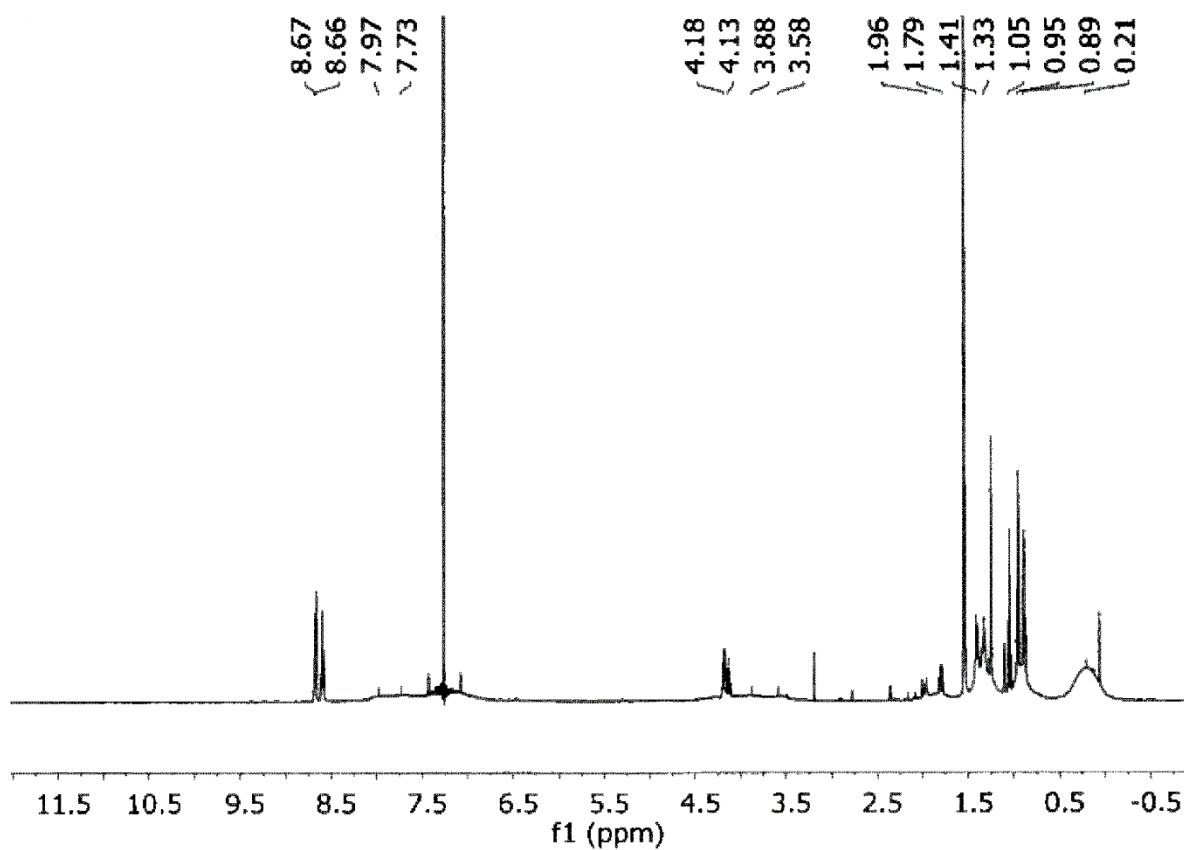


Fig. 6