

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ імені В. І. ВЕРНАДСЬКОГО
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 5

Том 90 / Vol. 90

2024

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

С. С. Фоманюк, В. О. Смілик, Г. Я. Колбасов, І. А. Русецький, М. О. Данілов
ВЛАСТИВОСТІ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ
ЕЛЕКТРОХРОМНИХ МАТЕРІАЛІВ 3

О. В. Бойчук¹, К. Д. Першина²
ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АЛЮМІНІЄВИХ ПЛІВОК
ІЗ ГРАФЕН-БЕНТОНІТОВИМ ПОКРИТТЯМ 21

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ ТА ХІМІЯ ПОЛІМЕРІВ

Д. М. Шульженко, О. П. Григор'єва, М. А. Гуменна, Є. В. Полункін,
Б. М. Горєлов, О. М. Файнлейб, Д. Гранде
КАТАЛІТИЧНИЙ ВПЛИВ 3-АМІНОПРОПІЛОЛІГОМЕРНОГО СИЛЕСЕСКВІОКСАНУ
НА КІНЕТИКУ ФОРМУВАННЯ ТЕРМОСТІЙКИХ ГІБРИДНИХ НАНО-
КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЦІАНУРАТНОЇ СІТКИ 28

Contents

PHISICAL CHEMISTRY

S.S. Fomanyuk, V.O. Smilyk, G.Ya. Kolbasov, I.A. Rusetskiy, M.O. Danilov
PROPERTIES AND PROSPECTS OF USAGE OF ELECTROCHROMIC MATERIALS.3

O.V. Boychuk^{1*}, K. D. Pershina
ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THE ALUMINIUM FILMS WITH
GRAPHENE-BENTONITE COVERING.....21

ORGANIC CHEMISTRY AND CHEMISTRY OF POLYMERS

**D. M. Shulzhenko, O. P. Grigoryeva, M. A. Gumenna, E. V. Polunkin,
B. M. Gorelov, A. M. Fainleib, D. Grande**
ACCELERATING EFFECT OF 3-AMINOPROPYLOLIGOMERIC SILSESQUIOXANE
ON FORMATION KINETICS OF THERMOSTABLE HYBRID NANOCOMPOSITES
BASED ON POLYCYANURATE NETWORK.....28

ВЛАСТИВОСТІ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ЕЛЕКТРОХРОМНИХ МАТЕРІАЛІВ

С. С. Фоманюк, В. О. Смілик, Г. Я. Колбасов, І. А. Русецький, М. О. Данілов

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
e-mail: VitaliySmilyk@i.ua*

В огляді розглянуто явище електрохромізму, наведено основні характеристики електрохромних матеріалів, такі як спектральна ефективність та швидкодія. Показано особливості їхнього отримання, вплив методик синтезу та домішок на електрохромні характеристики. З великої кількості електрохромних матеріалів розглянуто оксиди деяких перехідних металів, в яких спостерігаються зміни окисно-відновних станів між р- та d-підрівнями. Це оксиди W, Ni, Nb, V, кожен з яких має свої особливі електрохромні властивості. Наприклад, за рахунок швидкої інтеркаляції під дією електричного поля протонів та іонів літію триоксид вольфраму вважається найбільш перспективним матеріалом, який вже використовують у смартсклі та сенсорах водню. Матеріали на основі оксиду нікелю володіють анодним електрохромним ефектом, які можна використовувати в парі з катодними електрохромними матеріалами, схожими по кольору забарвлення, такими як оксиди ніобію та ванадію. Оксид ніобію цікавий механічною стійкістю плівок та спектральними характеристиками, основна ефективність електрохромного забарвлення яких припадає на видиму область. Для оксидних сполук ванадію спостерігається поєднання термохромних та електрохромних властивостей, що дає змогу керувати їхнім поглинанням залежно від температури. Ця властивість цікава для створення термооптичних камуфлюючих пристроїв військового та цивільного використання. З органічних електрохромних матеріалів виділено матеріали на основі політіюфену, поліаніліну та фталоціанінових комплексів міді та нікелю. Ці матеріали володіють мультихромними властивостями залежно від прикладеного потенціалу та мають високу ефективність електрохромного ефекту за рахунок вузької спектральної області поглинання.

Ключові слова: електрохромізм, хромогенні матеріали, інтеркаляція, електрохромна ефективність

ВСТУП. У цьому огляді розглянуто низку перспективних електрохромних матеріалів, їхні переваги, сфери застосування та деякі напрямки майбутніх розробок. Порівнюються електрохромні властивості таких матеріалів, як оксиди перехідних металів, фталоціанінові комплекси деяких металів, похідні політіофену та поліаніліну.

Хромогенні матеріали [1] (тобто такі матеріали, які володіють електрохромними, фотохромними або термохромними властивостями), на сьогодні актуальні для використання в галузі електроніки, матеріалознавства, альтернативної енергетики [2].

Одним із перспективних напрямків подальшого розвитку хромогенних матеріалів є дослідження електрохромних властивостей плівок органічних та неорганічних речовин, таких як оксиди металів, барвники, полімери та фталоціанінові комплекси. Електрохромізм називають явище зворотної зміни оптичних властивостей матеріалу (спектру світлопропускання) під дією електричного поля. Електрохромний ефект пов'язаний з інжекцією електронів та інтеркаляцією катіонів (водню, лужних металів) під дією електричного поля у контакт з електролітом (рис. 1).

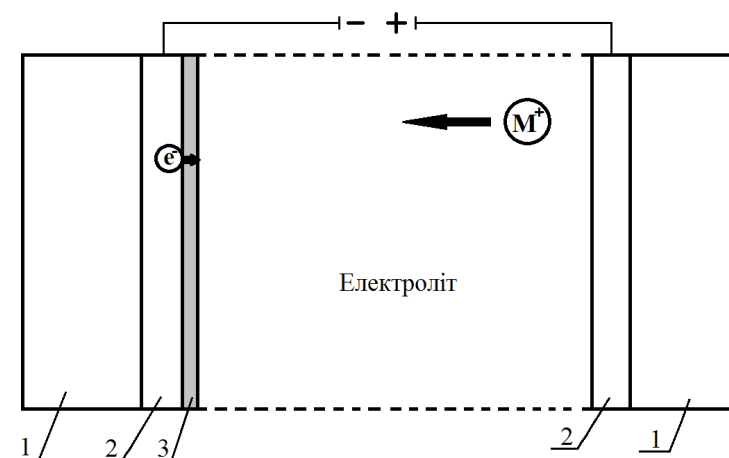


Рис. 1. Принципова схема електрохромного пристрою, де:

- 1 – скло;
- 2 – прозорий шар, що проводить струм;
- 3 – електрохромна плівка.

Fig. 1. Schematic diagram of an electrochromic device, where:

- 1 – Glass;
- 2 – A transparent layer that conducts current;
- 3 – Electrochromic float.

Використання електрохромних плівок є актуальним з метою розроблення технологій виготовлення таких пристроїв, як

«розумне» скло і «розумний» папір, гнучкі дисплеї, суперконденсатори і тонкоплівкові сенсори [3] (рис. 2).



Рис. 2. Використання електрохромних матеріалів

Fig. 2. Use of electrochromic materials.

На сьогодні відомо, що електрохромними властивостями володіє низка органічних та неорганічних матеріалів. Всі електрохромні матеріали поділяють на три типи: перший тип – це ті, які змінюють свій колір, знаходячись в розчиненому стані, наприклад, метилвіологен; другий тип включає матеріали, які за рахунок переносу електрона починають утворювати на електроді тверді забарвлені продукти (гептилвіологен); третій тип – це матеріали, які нанесено на електрод у вигляді твердих плівок і змінюють вони свій колір завдяки електронно-йонним процесам в їхньому об'ємі, зокрема, плівки оксидів перехідних металів. Електрохромні матеріали третього типу залежно від переносу електрона в той чи інший бік поділяють, своєю чергою, на дві основні категорії, а саме на катодні та анодні [4, 5]. Катодні електрохромні матеріали змінюють колір за рахунок зовнішньої поляризації катоду, на який їх нанесено. Анодні ж, навпаки, – за рахунок поляризації аноду, покритого шаром такого матеріалу [4]. Електрохромізмом володіють майже всі оксиди металів. Але найбільш ефективними неорганічними електрохромними матеріалами є оксиди перехідних металів, в яких спостерігають зміни окисно-відновних станів між р- та d-підрівнями [6]. Оксиди Ti, Nb, Mo, Ta, W (як правило, група VI–B) є оксидами катодного електрохромізму; Ce, Mn, Fe, Co, Ir, Rb і Ni (група VIII) – оксиди анодного електрохромізму. Ванадій проявляє проміжні властивості, залежно від ступеню окислення він може бути як катодним, так і анодним електрохромним матеріалом [7].

У зазначеному огляді ми розглянемо властивості деяких електрохромних матеріалів, які перспективні для використання

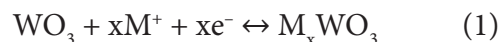
у різних пристроях. На сьогодні вже відомі приклади практичного використання електрохромних матеріалів у дисплеях та інформаційних табло, газових сенсорах та оптичних модуляторах. Комерціалізація ЕС-дисплеїв почалася вже давно. У 1970-х роках дослідні лабораторії Philips повідомили про перший простий монохромний прототип ЕХ-цифрового дисплея на основі гептил віологену, який має високі показники строку експлуатації (понад 10^5 циклів). Успішна демонстрація цього дисплея значно стимулювала глобальний інтерес до матеріалів ЕС та прискорила відповідні НДДКР та комерціалізацію [8].

На сьогодні розроблено технології виготовлення твердотільних пліткових матеріалів на основі політіюфенів оксидів та барвників, де електроліт замінено на полімери та іонні рідини. Цей хід дозволив позбутися основного недоліку електрохромних матеріалів – герметизації електроліту. Але час спрацювання обмежений швидкістю електрохімічних реакцій (не менше 1–2 с), що дозволяє використовувати такі матеріали для електронних книг, прозорих інформаційних табло [9] та у смартвікнах в авто, літаках та будинках [10]. Основна їхня перевага – це низьке енергоспоживання та відносно проста технологія виготовлення. Матеріали з електрохромними властивостями також використовують і для газових сенсорів – водню, NO_2 , NO , NH_3 , H_2S [11–13]. Також інтенсивно йде розроблення матеріалів з електрохромними властивостями для військових цілей. А саме камуфляжних тканин та скла для адаптивного маскування за видимого [14] та ІЧ-освітлення. Їхня здатність до терморегуляції можна використати для гасіння дії ІЧ-детекторів,

військового адаптивного маскування та модуляції випромінювальної здатності космічних апаратів. Під час поширення ІЧ-світла в атмосфері ІЧ-сигнал від об'єкту в середньохвильовій інфрачервоній ділянці (MWIR) (3–5 мкм) поглинатиме електрохромний матеріал і він не буде відрізнятися від сигналу атмосферного фону [15].

ТРИОКСИД ВОЛЬФРАМУ (WO_3). Типовим прикладом електрохромних матеріалів на основі оксидів перехідних металів є триоксид вольфраму [6]. Порівняно з пристроями, заснованими на інших неорганічних електрохромних матеріалах, електрохромні пристрої на основі триоксиду вольфраму, зазвичай, володіють більш швидким часом спрацювання за зміни напруги і більшою ефективністю забарвлення [16]. Тонкі покриття вольфраматів металів також володіють електрохромними властивостями, які аналогічні властивостям аморфних тонких покриттів триоксиду вольфраму, але з додатковими смугами поглинання світла [16]. Високі показники електрохромізму та відносно прості способи отримання триоксиду вольфраму дають йому значну перевагу над іншими електрохромними оксидами. Різниця в оптичних властивостях триоксиду вольфраму залежить тільки від його структури. Так, полікристалічний оксид вольфраму володіє високим коефіцієнтом відбивання світла (особливо в ближній інфрачервоній області), тоді як аморфний оксид вольфраму більш поглинає світло, ніж відбиває його [17, 18]. Забарвлення та наступне знебарвлення плівок WO_3 здійснюється завдяки процесам подвійної інжекції електронів та іонів в об'єм плівки [6]. Результат такої подвійної інжекції – зміна кольору забарв-

лення WO_3 від прозорого до темно-синього завдяки утворенню нестехіометричних сполук типу воднево-вольфрамових бронз. Кінцеві $W=O$ або місткові $W-O-W$ зв'язки атомів вольфраму з киснем частково обриваються за рахунок утворення киснем зв'язків з іонами водню чи металів [19]. Електрохімічну реакцію цього процесу представлено так:

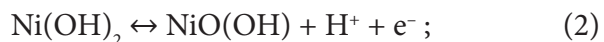


Розмір іонів M^+ впливає на швидкість їхньої дифузії в об'єм плівок триоксиду вольфраму; збільшення величини цих іонів призводить до сповільнення дифузії і як наслідок, – до зменшення швидкодії [20]. Коефіцієнт дифузії сильно пов'язаний з будовою прошарків WO_3 . Нугай та ін. [21] повідомляють, що коефіцієнт дифузії літію збільшується від $3 \cdot 10^{-12}$ до $1,5 \cdot 10^{-9}$ при зменшенні густини прошарку WO_3 з 5,8 до $3,38 \text{ г/см}^2$. Для тонких плівок, що містять гідроксильні групи і воду, можуть бути відхилення від стехіометрії, що значною мірою позначається на їхній густині [22]. Отримання WO_3 заданої густини та структури повністю залежить від методу та параметрів осадження плівок цього оксиду. Властивості таких електрохромних плівок будуть відрізнятися залежно від методу їхнього отримання та подальшого оброблення [6]. Електрохромні плівки триоксиду вольфраму можна отримати різними методами [23, 24], такими як випаровування [25], розпилення [26], хімічне випаровування [27] золь-гель-переходом [20]. Загалом їх поділяють на фізичні та хімічні. Грандвіс у своєму огляді повідомляє детально про всі відомі методи отримання триоксиду вольфраму [22]. Кожен метод отримання

має свої переваги та недоліки, але загалом триоксид вольфраму аморфної структури зі вмістом води має швидкодію 2–10 с та ефективність від 50–120 см²/Кл залежно від методу отримання [22]. Візуальний, або апаратний моніторинг водню плівками WO₃ є також важливим завданням перспективного використання електрохромних оксидів. Так, наприклад, плівки WO₃, покриті тонким каталітично активним шаром платини, за дії молекулярного водню набувають синього забарвлення, інтенсивність якого визначає концентрація водню в газовій суміші. При контакті з каталізатором, нанесеним на поверхню плівки WO₃, молекула H₂ дисоціює на протони. Найчастіше для цієї мети використовують такі каталітично активні матеріали, як платина і паладій. Подібно до механізму електрохромного ефекту, ця хеміхромна реакція оборотна, тому що за дії кисню на плівку WO₃/Pt атоми W^V окислюються до W^{VI} і вона знову стає прозорою. Лабораторні випробування газохромних плівок оксиду вольфраму, представлені у [28], показали, що збільшення вмісту водню в повітрі призводить до швидшого встановлення рівноваги реакцій відновлення воднем плівки WO₃/Pt. При цьому чутливість плівки в межах 0–10 об. % водню в повітрі відповідає вибухонебезпечному вмісту цього газу ≥ 4 об.%. Таким чином показано, що триоксид вольфраму з широкою смугою поглинання в ІЧ-області та високою швидкодією є перспективним матеріалом для використання в смартвікнах, газових сенсорах та оптичних модуляторах світла [22].

ОКСИД НІКЕЛЮ (NiO). Оксид нікелю – це анодний електрохромний матеріал 3-го типу. NiO зворотно забарвлюється у корич-

невий колір за анодної поляризації. Оксид нікелю доцільно використовувати разом із катодними електрохромними матеріалами, такими як оксиди ніобію чи вольфраму. Процеси забарвлення оксиду нікелю відбуваються як за рахунок зворотної інтеркаляції протонів, так і гідроксильних груп [29]. Процеси зворотного забарвлення можна описати рівняннями 2–5:



де NiO(OH) – окислена форма оксиду нікелю, що забарвлена в темно-коричневий колір, а NiO або Ni(OH)₂ – відновлена форма, яка має прозорий або світло-зелений колір. Оксид нікелю зворотно забарвлюється в лужних водних розчинах та неводних електролітах, що містять іони літію або інших рідкоземельних металів [6]. NiO отримують багатьма методами, загалом їх можна розділити на фізичні, хімічні та електрохімічні. Кожен із методів отримання впливає на процеси організації структури плівки, що складається з блоків NiO₆ як окремих кластерів її будови [6]. Найбільш поширені методи отримання оксиду нікелю – це напилення або випаровування в розрідженому чи інертному газовому середовищі. Як матеріал нанесення використовують порошок або таблетку оксиду нікелю як вихідного матеріалу, що в умовах розрідження переходить у рідкий чи газоподібний стан. Оксид нікелю, як і інші тонкі плівки, напиляють у вакуумі магнетронним DC- та RF-напиленням. Вперше плівку оксиду нікелю напилили в 1986 році

реактивним магнетронним напиленням [30]. Плівки, отримані DC- та RF-магнетронним напиленням, мають полікристалічну структуру з розмірами кристалів від 3 до 150 нм залежно від умов напилення [31]. Така структура отриманих плівок призводить до неповного їхнього знебарвлення за електрохромного циклювання. Для вирішення цієї проблеми, що пов'язана зі слабкою провідністю електронів, автори роботи [32] проводили напилення оксиду нікелю разом із невеликими домішками оксиду магнію та алюмінію. На електрохромні властивості, а особливо на час відгуку, впливають також дефекти плівок. Встановлено, що збільшення кількості дефектів та розірваних хімічних зв'язків кисню з нікелем у напилених плівках NiO призводить до прискорення процесів інтеркаляції та деінтеркаляції протонів в об'єм плівки [33]. Нанесення незначної кількості металевого нікелю на підкладку модифікованого індієм діоксиду олова також сприяє підвищенню електрохромної швидкодії процесів за рахунок вклинення металевих фрагментів у плівку та прискорення цим самим процесів електрохімічного окиснення та відновлення [34]. Загалом автори роботи [30] відзначають високий строк служби плівок, отриманих методами напилення, що становить близько $2 \cdot 10^4$ циклів забарвлення – знебарвлення. Цікавим кроком є синтез заданої структури гідроксиду нікелю, що визначається умовами синтезу та спеціальними добавками. Ці дії сприяють утворенню подвійної структури гідроксиду нікелю з оксидами кобальту, алюмінію, міді та багатьма іншими, яка сприяє появі нових кольорів електрохромного забарвлення, підвищенню швидкодії та електро-

хромної ефективності [35]. Крім електрохромних властивостей, плівки гідроксиду нікелю також володіють хеміхромним ефектом в атмосфері хлору. Плівка $\text{Ni}(\text{OH})_2$ сама по собі не може взаємодіяти із хлором, оскільки для її забарвлення і подальшого використання як чутливого до хлору елемента оптичного газового сенсора, їй потрібно лужне середовище на поверхні. Присутність на поверхні лужного розчину дає можливість проходженню окисно-відновних реакцій, в результаті яких покриття $\text{Ni}(\text{OH})_2$ забарвлюється в темно-коричневий колір при контакті з хлором, який за своєю природою є сильним окисником. У результаті спостерігаємо зменшення величини інтенсивності пропущеного світла. Зі збільшенням вмісту хлору в повітрі плівка інтенсивніше забарвлюється, що дозволяє визначати вміст хлору в повітрі [36].

Таким чином знайдено, що окид нікелю є також досить ефективним анодним електрохромним матеріалом, і незважаючи на те, що електронна провідність в окисленому стані (NiOOH) на порядок менша, ніж у $\text{Ni}(\text{OH})_2$, її можна підвищити допуванням оксидними сполуками металів (Mn, Al, Co та ін.), що дозволяє йому не поступатися електрохромною ефективністю та швидкістю процесу забарвлення порівняно з іншими електрохромними матеріалами. Такі підходи до синтезу сприяють також ефективному використанню гідроксиду нікелю в газових сенсорах та індикаторних приладах.

ОКСИД НІОБІЮ. Оксид ніобію – це малодосліджений, перспективний електрохромний матеріал [37]. Стехіометричні оксиди ніобію існують у формах NbO , Nb_2O_3 , NbO_2 , Nb_2O_5 [38]. Вважається, що п'ятиоксид ніо-

бію відомий також як ангідрид ніобієвої кислоти, він – один із найстійкіших хімічних матеріалів із високими показниками механічної зносостійкості [38]. Отримують п'ятиоксид ніобію окисненням металічного ніобію на повітрі, гідролізом ніобітів лужних металів, а також осадженням розчиненого ніобію у фтор-водневій кислоті за дії концентрованих розчинів лугів чи аміаку [39]. П'ятиоксид ніобію використовують у металургії для виробництва твердих матеріалів та в оптиці як добавку для скла з високим оптичним показником заломлення [39]. За останні 15 років широко досліджують можливості отримання покриттів з оксиду ніобію (V) і застосування їх в електрохромних елементах, комірках сонячних елементів та як каталізаторів [37]. Перша згадка про електрохромні властивості п'ятиоксиду ніобію належить Рейчману і Барду в 1980 р. [40]. Електрохромізм вони спостерігали на зразках плівок Nb_2O_5 , отриманих окисненням металічного ніобію на повітрі за температури 500 °C протягом 10 хвилин. Такі плівки забарвлювали темно-синім кольором за рахунок інтеркаляції іонів водню чи літію [41] та мали швидку кінетику 1–2 сек на металічній підкладці. Оксид ніобію можна отримати CVD-методом [42], магнетронним розпиленням [43], електрохімічним методом [44] та золь-гель-методом [33 45*]. Досить перспективними є електрохімічний та золь-гель-методи отримання тонких плівок Nb_2O_5 . У більшості праць плівки Nb_2O_5 отримують золь-гель-методом із розчинів алкоголятів $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ [46, 47] або хлор-алкоголятів ніобію, розчину NbCl_5 у пропанолі [48, 49] чи етанолі [50]. Плівки, отримані цим методом, мають високий контраст та ефективність забарвлення, яка становить

22 $\text{cm}^2/\text{Кл}$ за довжини хвилі 600 нм [51–53]. У [53] відмічається, що плівки Nb_2O_5 , отримані золь-гель-методом із використанням різних вихідних речовин, мають однакові електрохромні властивості. Головним чином на електрохромні властивості впливає морфологія та структура оксидної плівки, що дуже залежить від процесу формування гелю Nb_2O_5 та його подальшого термооброблення. Так, автори статті [54] відмічають, що додавання ПАР тритон X-100 до гелю $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ і подальше його термооброблення за температури 500 °C призводить до отримання плівки Nb_2O_5 ТТ-структури з голчастою морфологією покриття. Авелланеда та ін. [55], а також Сміт та ін. [56] у своїх публікаціях доводять, що саме плівки аморфного Nb_2O_5 ТТ-структури є одними з найкращих електрохромних матеріалів свого роду. Їхній контраст забарвлення досягає 70 % у видимій області, а кінетика забарвлення – знебарвлення не більше 120 секунд.

Відомих публікацій з електрохімічного отримання плівок Nb_2O_5 є дуже мало, їх присвячено переважно анодуванню металічного ніобію [57] або катодному осадженню з неводних розчинів електролітів [58]. Такі плівки – ефективний електрохромний матеріал, основна смуга поглинання в забарвленому стані якого припадає на видиму область. Але із-за широкої забороненої зони (близько 4 eV) у нього спостерігають сповільнені дифузійні процеси інтеркаляції іонів та іжекції електронів, прискоренню яких сприяє тільки нанесення таких плівок на металічну поверхню.

ДІОКСИД ВАНАДІЮ. Незважаючи на те, що діоксид ванадію (VO_2) є кандидатом на широкі дослідження щодо його термохромних властивостей, він володіє також

і електрохромними властивостями, які тісно пов'язані з модулюванням ІЧ-випромінювання [59]. Електрохромний ефект в VO_2 спостерігається в широкій області ІЧ-випромінювання від 650 до 2500 нм при прикладенні напруги від 0 до 2,5В в іонних рідинах. Ця особливість дає можливість ефективно використовувати електрохромні плівки діоксиду ванадію для відбиття ІЧ-випромінювання залежно від прикладеної напруги. У дослідженні [60] було виготовлено непрозору плівку VO_2 , з моноклінного порошку VO_2 . Вона демонструє виражену кольірну модуляцію від помаранчевого до зеленого та синього, пов'язану з явищем аморфізації – рекристалізації під час електрохімічної взаємодії з іонами літію. Оцінка електрохромної ефективності плівок оксиду ванадію варіюється від 22 [61] до 33 $\text{cm}^2/\text{Kл}$ [62]. Позитивними властивостями електрохромних плівок оксиду ванадію є їхній широкий спектр забарвлення в ІЧ-області, а також здатність до мультиспектрального за прикладення потенціалу. Негативною властивістю є їхня розчинність у водних середовищах, що робить неможливим використання їх у водних електролітах та здорожчує вартість електрохромних пристроїв на їхній основі.

ПОЛІАНІЛІН. Поліанілін є перспективним, на відміну від інших електропровідних полімерів, завдяки своїй високій провідності, малій вартості виробництва і механічній гнучкості. Поліанілін особливо привабливий тим, що він має три стани окиснення з різним кольором [63]. Тому його можна використовувати в електрохромних пристроях і суперконденсаторах. З поліаніліну можна виробляти різні електрохромні покриття, зокрема вікна

зі змінним кольором, дзеркала. В [64] показано вплив іонів міді на структуру та електрохромні властивості поліаніліну. Порівняно з чистим поліаніліном, плівки поліаніліну, леговані міддю, демонструють кращу здатність до ІЧ-модуляції. Синтез поліаніліну найчастіше проводять шляхом електрохімічної полімеризації аніліну в кислому середовищі [64]. Вони володіють катодним електрохромним ефектом в широкій області видимого випромінювання з максимумом при 500 нм. Було виявлено, що час відгуку та ефективність забарвлення плівок PANI/ITO склали 15 с та 8,85 $\text{cm}^2/\text{Kл}$ відповідно [64]. Окрім електрохромних властивостей, тонкі плівки поліаніліну володіють ще хеміхромними властивостями. Так, наприклад, автори відмітили їхню зворотну зміну забарвлення при дії аміаку в межах від 0 до 1000 ppm [65]. Тому поліанілін можна вважати багатообіцяючим електрохромним матеріалом завдяки широкій області оптичного поглинання та простоті отримання.

ПОЛІТІОФЕН. Політіофен – це полімеризований тіофен, гетероцикл сірки. Цікавою оптичною властивістю цього матеріалу є реакція на подразники навколишнього середовища із-за різкої зміни кольору у відповідь на зміни температури та прикладеного потенціалу. Зміни як у кольорі, так і в провідності викликані одним і тим самим механізмом, тому їх можна використовувати як електрохромні датчики, які можуть забезпечувати низку оптичних і електронних відгуків. У [66] повідомляється, що згідно з спектроскопічними дослідженнями було виявлено, що при прикладенні напруги в 1В плівка змінює забарвлення з пурпурового до прозорого стану. У праці

[67] показано, що комплекс політіофену з рутенієм дає можливість володіти мультихромними властивостями залежно від прикладеного потенціалу. Спостерігаємо зміну п'яти кольорів забарвлення при зміщенні потенціалу від -2 до 1,5 В у літійвмісному апротонному електроліті. Політіофен володіє широким спектром електрохромного забарвлення з високою ефективністю 242 см²/Кл [68]. Окрім поліаніліну та політіофену існує ще ціла низка електрохромних полімерних матеріалів, такі як поліметиланілін, політолуїдин, поліамінофенол, які залежно від прикладеного потенціалу змінюють свій колір забарвлення [69].

ФТАЛОЦІАНІН. Фталоціаніни – це похідні внутрішньокмплесних сполук фталоціаніну, колір яких дуже залежить від металу комплексоутворювача (Fe, Ni, Co, Cu, та ін.). Їх застосовують як пігменти з високим коефіцієнтом поглинання. Основні міркування щодо використання фталоціанінів як електрохромних матеріалів – в їхній універсальності заміщення майже більшістю металевих і деяких неметалевих елементів як ліганду комплексоутворювача фталоціаніну [70,71]. Оскільки незаміщені фталоціаніни є нерозчинними, заміна різними функціональними частинами підвищує їхню розчинність у звичайних органічних розчинниках, що сприяє їхньому хімічному нанесенню на підкладку та впливає на їхні електрохромні властивості. Електрохромні вимірювання показують, що фталоціанінові комплекси на основі міді, нікелю та заліза мають чудові електрохромні характеристики, високий оптичний контраст, короткий час відгуку та високу електрохромну ефективність [69–72]. Не поступаються в ефективності та швидкодії

і фталоціанінові комплекси на основі цирконію та гафнію [73]. Ця робота доводить, що лігандом фталоціанінового комплексу може бути метал, оксид якого не володіє високими електрохромними показниками як у випадку ліганду нікелю чи міді [73]. Зміна кольору забарвлення відбувається також за рахунок оборотної електрохімічної реакції фталоціанінового комплексу з іонами хлору, що призводить до зміни структури молекули та спектральної характеристики як результат [73]. Висока електрохромна ефективність фталоціанінових комплексів досягається за рахунок їхньої вузької смуги оптичного поглинання та вузького діапазону потенціалів окиснення та відновлення під час електрохромних перетворень [73].

Для порівняння наведено показники електрохромної ефективності (таблиця 1), виміряної в певній спектральній області для деяких вищезгаданих матеріалів.

Табл. 1

Порівняння ефективності деяких електрохромних матеріалів

Table 1

Comparison of the efficiency of some electrochromic materials.

Матеріал	Електрохромна ефективність CE см ² /Кл	Посилання
WO ₃	52–120 (λ=950 нм)	[74]
NiO	46 (λ=350 – 380 нм)	[75]
Nb2O5	22 (λ=600 нм)	[51–53]
VO ₂	33 (λ=500–1000 нм)	[62]
Політіофен	242 (λ=750 нм)	[67]
Фталоціанін	211–346 (λ=650 – 750 нм)	[71–73]
Поліанілін	9 (λ=520 нм)	[64]

ВИСНОВКИ. Зі швидким розвитком науки і технологій попит на електрохромні матеріали продовжуватиме зростати. Незважаючи на те, що в світі існує багато досліджень електрохромних матеріалів, все ще є проблеми, які потребують вирішення. Для підвищення їхніх характеристик використовують різні допанти і сенсibilізатори, наприклад, барвники. Також значний вплив мають і способи отримання таких матеріалів – хімічний, електрохімічний, термохімічний синтез, або комбіновані методи синтезу. Причому актуальним є не тільки збільшення ефективності електрохромних матеріалів, а й здешевлення їхнього виробництва. З огляду літератури було встановлено, що найбільш ефективними неорганічними електрохромними матеріалами є оксиди перехідних металів, зокрема вольфраму, ванадію, нікелю, ніобію, які проявляють найкращі показники швидкодії (2–10 с) та ефективності від 50 до 120 см²/Кл. Електрохромна ефективність органічних та неорганічних електрохромних матеріалів варіюється від одиниць см²/Кл до кількох сотень, причому іноді за допомогою сенсibilізації вдається підвищити їхню ефективність у кілька разів. Висока електрохромна ефективність проявляється також у фталоціанінових комплексах. Плівки на основі політіофену демонструють мультихромні властивості в діапазоні потенціалу від -2 до 1,5 В. Завдяки своїм властивостям електрохромні матеріали знайшли своє використання у різноманітних галузях науки і техніки. Зокрема, матеріали на основі триоксиду вольфраму та політіофену вже використовують у смартсклі, гнучких дисплеях, суперконденсаторах, тонкоплівкових сенсорах.



Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в рамках держбюджетної теми 330 Е «Синтез та фізико-хімічні властивості гібридних нанокомпозитів та гетероструктур на основі модифікованих оксидів металів, поліоксометалатів, барвників та вуглецевих наноструктур для електрохромних, сенсорних і фотоелектрохімічних систем різного призначення». Номер державної реєстрації роботи 0124U000956.

PROPERTIES AND PROSPECTS OF USAGE OF ELECTROCHROMIC MATERIALS.

S.S. Fomanyuk, V.O. Smilyk, G.Ya. Kolbasov, I.A. Rusetskiy, M.O. Danilov

Institute of General and Inorganic Chemistry named after V. I. Vernadsky, NAS of Ukraine, 32/34 Akademika Palladina ave., 03142 Kyiv, Ukraine

e-mail: VitaliySmilyk@i.ua

The review considers phenomenon of electrochromism, presents the main characteristics of electrochromic materials, such as spectral efficiency and switching speed. The features of their preparation influence of synthesis methods and impurities on electrochromic characteristics are shown. From a large number of electrochromic materials, oxides of some transition metals are considered, in which changes in redox states between p- and d- sublevels are observed. These are oxides W, Ni, Nb, V, each of which has its own special electrochromic properties. For example, due to the rapid intercalation under the action of an electric field of

protons and lithium ions, tungsten trioxide is considered the most promising material, which is already used in smart glasses and hydrogen sensors. Materials based on nickel oxide have an anodic electrochromic effect, which can be used in conjunction with cathodic electrochromic materials similar in color, such as niobium and vanadium oxides. Niobium oxide is interesting as mechanically stable films with wide spectral characteristics, the main efficiency of electrochromic coloring of which falls on the visible region. For oxide compounds based on vanadium, a combination of thermochromic and electrochromic properties was observed, which makes it possible to control their absorption depending on the temperature. This property is interesting for creation of thermo-optic camouflage devices for military and civilian use. Among organic electrochromic materials, materials based on polythiophene, polyaniline and phthalocyanine complexes of copper and nickel have been isolated. These materials have multichromic properties depending on applied potential and have high efficiency of electrochromic effect due to narrow spectral absorption region.

Keywords: electrochromism, chromogenic materials, intercalation, electrochromic efficiency.

ЛІТЕРАТУРА

1. Granqvist C. G., Green S., Niklasson G. A., Mlyuka N. R., von Kraemer S., Georen P. Advances in chromogenic materials and devices. *Thin Solid Films*. 2010. **518** (11). P. 3046–3053.
2. Яковлева, Д. С. Электрохромный эффект в гидратированном пентаоксиде ванадия. *Дисс. на соискание степени к. ф.-м. н., Петрозаводск*, 2015.
3. Pereira L. In *Electrochromic materials for smart devices*, EPoSS Annual Forum, Lisbon, Lisbon, 2010.
4. Niklasson G. A., Berggren L., Jonsson A., Ahuja R., Skorodumova N.V., Backholm J., Strømme M. Electrochemical studies of the electron states of disordered electrochromic oxides. *Sol. Ener. Mat. & Sol. Cell*. 2006. **90** (4). P. 385–394.
5. Monk M. S., Mortimer R. J., Rosseinsky D. R. *Electrochromism: fundamentals and applications*. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH. 1995. 216 p.
6. Granqvist C. G. *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Elsevier in Amsterdam, New York. 1995. 633 p.
7. Ziegler J. P., Howard B. M. Applications of reversible electrodeposition electrochromic devices. *Sol. Ener. Mater. & Sol. Cell*. 1995. **39**. P. 317–331.
8. Schoot C. J., Ponjee J. J., van Dam H. T., van Doorn R. A., Bolwijn P. T. New electrochromic memory display. *Appl. Phys. Lett.* 1973. **23**. P. 64–65.
9. Gu C., Jia A. B., Zhang Y. M., Zhang S. X. A. Emerging Electrochromic Materials and Devices for Future Displays. *Chem. Rev.* 2022. **122** (18). P. 14679–14721.
10. Aldawoud A. Conventional fixed shading devices in comparison to an electrochromic glazing system in hot, dry climate. *Ener. and Build.* 2013. **59**. P.104–110.
11. Boulova M., Gaskov A., Lucazeau G. Tungsten oxide reactivity versus CH₄, CO and NO₂ molecules studied by Raman spectroscopy. *Sens. and Act. B: Chem.* 2001. **81** (1). P. 99.
12. Lee D. S., Nam K. H., Lee D. D. Effect of substrate on NO₂-sensing properties of WO₃ thin film gas sensors. *Thin Sol. Film*. 2000. **375**. P.142–146.
13. Qu W. M., Wlodarski W. A thin-film sensing element for ozone, humidity and temperature. *Sens. and Act. B: Chem.* 2000. **64**. P. 42–48.

14. Wang J., Zhang L., Zhan W., Dong J., Ma Y., Li J., Li W., Zhang C. Dual polymer electrochromic adaptive camouflage devices for multiple environments based on quaterthiophene polymer and optional ion storage layers. *Chem. Engin. J.* 2024. **483**. P.1–7.
15. Niu J., Wang Y., Zou X., Tan Y., Jia C., Weng X., Deng L. Infrared electrochromic materials, devices and applications. *Appl. Mat. Tod.* 2021. **24**. P.101073.
16. Dinh N. N., Ninh D. H., Thao T. T., Vo-Van T. Mixed Nanostructured Ti–W Oxides Films for Efficient Electrochromic Windows. *J. Nanomat.* 2012. 2012 (5). P.1–7.
17. Corgan S. F., Plante T. D., Parker M. A., Rauh R. D. Solar modulation in a- WO_3 /a- IrO_2 and c- $\text{K}_x\text{WO}_{3+(x/2)}$ /a- IrO_2 complementary electrochromic windows. *Sol. Ener. Mat.* 1987. **16** (5). P. 371–382.
18. Svensson J. S. E. M., Granqvist C. G. Electrochromic coatings for smart windows: Crystalline and amorphous WO_3 films. *Thin Solid Films.* 1985. **126** (1–2). P. 31–36.
19. Lee S.-H., Cheong H. M., Tracy S. E., Mascarenhas A., Pitts R., Jorgensen G., Deb S. K. Influence of microstructure on the chemical diffusion of lithium ions in amorphous lithiated tungsten oxide films. *Elec. Act.* 2001. **46** (22). P. 3415–3419.
20. Cronin J. P., D Tarico. J., Tonazzi J. C. L., Agrawal A., Kennedy S. R. Microstructure and properties of sol–gel deposited WO_3 coatings for large area electrochromic windows. *Sol. Ener. Mat. and Sol. Cell.* 1993. **29** (4). P. 371–386.
21. Nagai J., Kamimori T., Mizuhashi M. Transmissive electrochromic device. *Sol. Ener. Mat.* 1986. **14** (3–5). P.175–184.
22. Granqvist C. G. Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993–1998. *Sol. Ener. Mat. and Sol. Cell.* 2000. **60** (3). P. 201–262.
23. Deneuville A., Gerard P., Billa R. Principles and Operation of an all Solid State display based on a-“ WO_3 ”. *Thin Sol. Film.* 1980. **70** (2). P. 203–223.
24. Judeinstein P., Livage J., Zarudiansky A., Rose R. An “all gel” electrochromic device. *Sol. St. Ion.* 1988. **28–30** (2). P.1722–1725.
25. Bohnke O., Bohnke C., Robert G., Carquille B. Electrochromism in WO_3 thin films. II. LiClO_4 -dioxolane–water electrolytes. *Sol. St. Ion.* 1982. **6** (3). P. 267–273.
26. Green M., Smith W. C., Weiner J. A. A thin film electrochromic display based on the tungsten bronzes. *Thin Sol. Film.* 1976. **38** (1). P. 89–100.
27. Gesheva K. A., Ivanova T., Marsen B., Cole B., Miller E. L., Hamelmann F. Structural and surface analysis of Mo–W oxide films prepared by atmospheric pressure chemical vapor deposition. *Surf. and Coat. Tech.* 2007. **201**. P. 9378–9384.
28. Shpak I., Fomaniuk S., Kolbasov G., Krasnov Y. New hydrogen–sensitive films based on V_2O_5 and WO_3 with Pt catalyst. *Fr. Ukr. J. Chem.* 2013. **1** (1). P. 54–58.
29. Nemetz A., Temmink A., Bange K., de Torresi S. C., Gabrielli C., Torresi R., Goff A. H.–L. Investigations and modelling of e–beam evaporated $\text{NiO}(\text{OH})_x$ films. *Sol. Ener. Mat. and Sol. Cell.* 1992. **25**. P. 93–103.
30. Svensson J. S. E. M., Granqvist C. G. Electrochromic hydrated nickel oxide coatings for energy efficient windows: Optical properties and coloration mechanism. *Appl. Phys. Let.* 1986. **49**. P.1566–1568.
31. Song X. Y., He Y. X., Lampert C. M., Hu X. F., Chen X. F. Cross-sectional high-resolution transmission electron microscopy of the microstructure of electrochromic nickel oxide. *Sol. Ener. Mat. and Sol. Cell.* 2000. **63**. P. 227–235.
32. Avendaño E., Azens A., Isidorsson J., Karmhag R., Niklasson G. A., Granqvist C. G. Optimized nickel-oxide-based electrochromic thin

- films. *Sol. St. Ion.* 2003. **165**. P. 169–173.
33. Ahn K.-S., Nah Y.-C., Sung Y.-E. The role of defects on the electrochromic response time of sputter-deposited Ni oxide films. *Sol. St. Ion.* 2003. **156** (3–4). P. 433–437.
34. Kotok V., Kovalenko V. Investigation of the electrochromic properties of Ni (OH)₂ films on glass with ITO-Ni bilayer coating. *East.-Eur. J. Ent. Tech.* 2018. **3** (5). P. 55–61.
35. Kovalenko V., Kotok V., Murashevych B. Layered Double Hydroxides as the Unique Product of Target Ionic Construction for Energy, Chemical, Foods, Cosmetics, Medicine and Ecology Applications. *Chem. Rec.* 2024. **24**. P.1–22.
36. Fomanyuk S. S. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400517300680#cor-0005mailto:fomanyuk@gmail.com>, Kolbasov G. Ya. <mailto:kolbasov@ionc.kiev.ua>, Chernii V. Ya., Tretyakova I. N. Gasochromic α,β -Ni(OH)₂ films for the determination of CO and chlorine content. *Sens. and Act. B: Chem.* 2017. **244**. P.717–726.
37. Aegerter M. A. Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. *Sol. Ener. Mat. and Sol. Cell.* 2001. **68**. P. 401–422.
38. Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Ледовських В. М., Іванов С. В. Загальна та неорганічна хімія: підручник для студентів вищих навчальних закладів. Київ: Педагогічна преса. 2000. 789 с.
39. Han J., Lan Y., Xu Z., Xu Y., Zhang H. Nb₂O₅ film optical properties and laser-induced damage by phase-change-driven tuning. *Ceram. Inter.* 2024. **50** (18). P. 32330–32337.
40. Reichman B., Bard A. J. Electrochromism at niobium pentoxide electrodes in aqueous and acetonitrile solutions. *J. Elec. Soc.* 1980. **127** (1). P. 241–242.
41. Reichman B., Bard A. J. The application of Nb₂O₅ as a cathode in non-aqueous lithium cells. *J. Elec. Soc.* 1981. **128** (2). P. 344–346.
42. Maruyama T., Kanagawa T. Electrochromic properties of niobium oxide thin-films prepared by chemical-vapor-deposition. *J. Elec. Soc.* 1994. **141** (10). P. 2868–2871.
43. Yoshimura K., Miki T., Iwama S., Tanemura S. Niobium oxide electrochromic thin-films prepared by reactive DC magnetron sputtering. *Jap. J. Appl. Phys. Pt-2* 1995. **34**. P. L1293–L1296.
44. Lee G. R., Crayston J. A. Studies on the electrochemical deposition of niobium oxide. *J. Mat. Chem.* 1996. **6**. P.187–192.
45. Lee G. R., Crayston J. A. Sol-gel processing of niobium chloroalkoxides. *J. Mat. Chem.* 1994. **4** (7). P.1093–1100.
46. Özer N., Barreto T., Büyüklımanlı T., Lambert C. M. Characterization of sol-gel deposited niobium pentoxide films for electrochromic devices. *Sol. Ener. Mat. and Sol. Cell.* 1995. **36** (4). P. 433–443.
47. Özer N., Chen D.-G., Lampert C. M. Preparation and properties of spin-coated Nb₂O₅ films by the sol-gel process for electrochromic applications. *Thin Sol. Film.* 1996. **277** (1–2): P.162–168.
48. Macek M., Orel B., Krasovec U. O. The Effect of Lithiation on the Electrochromism of Sol-Gel Derived Niobium Oxide Films. *J. Elec. Soc.* 1997. **144** (9). P. 3002–3010.
49. Macek M., Orel B. Electrochromism of sol-gel derived niobium oxide films. *Sol. Ener. Mat. and Sol. Cell.* 1998. **54** (1–4). P.121–130.
50. Livage J., Ganguli D. Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review. *Sol. Ener. Mat. and Sol. Cell.* 2001. **68** (3–4): P. 365–381.
51. Pawlicka A., Atik M., Aegerter M. A. Synthesis of Nb₂O₅ Thin-films for electrochromic devices. *J. Mat. Scien. Let.* 1995. **14** (22). P. 1568–1570.
52. Avellaneda C.O., Pawlicka A., Aegerter M. A. Two methods of obtaining sol-gel Nb₂O₅ thin films for electrochromic devices. *J. Mat. Scien.*

1998. **33** (8). P. 2181–2185.
53. Schmitt M., Heusing S., Aegerter M. A., Pawlicka A., Avellaneda C. O. Electrochromic properties of Nb₂O₅ sol-gel coatings. *Sol. Ener. Mat. and Sol. Cell.* 1998. **54** (1–4). P. 9–17.
54. Hu L.-L., Wolf M., Grätzel M., Jiang Z.-H. Synthesis and properties of niobia films derived from niobium pentaethoxide. *J. Sol-Gel Scien. and Tech.* 1995. **5** (3). P. 219–226.
55. Avellaneda C. O., Vieira D. F., Al-Kahlout A., Leite E. R., Pawlicka A., Aegerter M. A. Solid-state electrochromic devices with Nb₂O₅:Mo thin film and gelatin-based electrolyte. *Elec. Act.* 2007. **53**. P.1648–1654.
56. Schmitt M., Aegerter M. A. Electrochromic properties of pure and doped Nb₂O₅ coatings and devices. *Elec. Act.* 2001. **46**. P. 2105–2111.
57. de Sa A. I., Rangel C. M., Skeldon P., Thompson G. E. Semiconductive Properties of Anodic Niobium Oxides. *Port. Elec. Act.* 2006. **24**. P. 305–311.
58. Kamada K., Mukai M., Matsumoto Y. Anodic dissolution of tantalum and niobium in acetone solvent with halogen additives for electrochemical synthesis of Ta₂O₅ and Nb₂O₅ thin films. *Elec. Act.* 2004. **49**. P. 321–327.
59. Nakano M., Shibuya K., Ogawa N., Hatano T., Kawasaki M., Iwasa Y., Tokura Y. Infrared-sensitive electrochromic device based on VO₂. *Appl. Phys. Let.* 2013. **103**. P.153503–153503.
60. Mjeiri I., Duttine M., Buffiere S., Labrugère-Sarroste C., Rougier A. From irreversible transformation of VO₂ to V₂O₅ electrochromic films. *Inor. Chem.* 2022. **61** (46). P.18496–18503.
61. Prasad A. K., Park J.-Y., Kang S.-H., Ahn K.-S. Electrochemically co-deposited WO₃-V₂O₅ composites for electrochromic energy storage applications. *Elec. Act.* 2022. **422**. P.140340.
62. Arier Ü. Ö. A., Uysal B. Ö. The electrochromic performances of single phase VO₂ nanoparticled films. *Surf. and Coat. Tech.* 2016. **302**. P. 482–486.
63. Gao Xia., Qin T., Deng L., Zhang P., Tang M., Li C., Xie H., Huang S. Enhancement of Electrochromic Properties of Polyaniline Induced By Copper Ions. *Res. Sq.* 2021. **1** (2). P.1–18.
64. Ninh D. H., Thao T. T., Long P. D., Dinh N. N. Characterization of Electrochromic Properties of Polyaniline Thin Films Electropolymerized in H₂SO₄ Solution. *Op. J. Org. Pol. Mat.* 2016. **6** (1). P. 31–37.
65. Tsyzh B. R., Aksimentyeva O., Olhova M. R., Horbenko Y. Сенсорні властивості плівок поліаніліну, отриманих на оптично-прозорих носіях. *Scien. Mes. LNU Veter. Med. and Biotech.* 2016. **18** (2). P. 121–125.
66. Chaudhary A., Pathak D., Tanwar M., Yogi P., Sagdeo P., Kumar R. Polythiophene-PCBM-Based All-Organic Electrochromic Device: Fast and Flexible. *ACS Appl. Elec. Mat.* 2019. **1** (1). P.1–6.
67. Guven N., Sultanova H., Ozer B., Yucel B., Camurlu P. Tuning of electrochromic properties of electrogenerated polythiophenes through Ru(II) complex tethering and backbone derivatization. *Elec. Act.* 2020. **329**. P.135134.
68. Giglioti M., Trivinho-Strixino F., Matsushima J. T., Bulhões L. O. S., Pereira E. C. Electrochemical and electrochromic response of poly(thiophene-3-acetic acid) films. *Sol. Ener. Mat. and Sol. Cell.* 2004. **82** (3). P. 413–420.
69. Аксиментьева О., Конопельник О., Черпак В., Стахира П., Фечан А., Глушик И. Сопряженные полиаминоарены как электрохромные слои для неэмиссионных дисплеев. *Укр. Журн. Физ. Онт.* 2005. **1** (6). С. 27–33.
70. Mortimer R. J., Dyer A. L., Reynolds J. R. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. *Disp.* 2006. **27**. 2.
71. R. J. Mortimer. Organic electrochromic materials. *Elec. Act.* 1999. **44**. P. 2971.
72. Arockiam, J. B., Son, H., Han, S. H., Balamurugan, G., Kim, Y.-H., Park, J. S. Iron Phthalocyanine Incorporated Metallo-Supramolecular

Polymer for Superior Electrochromic Performance with High Coloration Efficiency and Switching Stability. *ACS Appl. Ener. Mat.* 2019. **2** (12). P. 8416–8424.

73. Krasnov Y., Kolbasov G., Tretyakova I., Tomachynska L., Chernii V. Volkov S. Dynamics of redox processes and electrochromism of films of zirconium (IV) phthalocyanines with out-of-plane β -dicarbonyl ligands. *Sol. St. Ion.* 2009. **180** (14–16). P. 928–933.
74. Monk P. M. S., Mortimer R. J., Rosseinsky D. R. Electrochromism and Electrochromic Devices. *Cambridge University Press: Cambridge, UK*, 2007.
doi:10.1017/cbo9780511550959.
75. Djafrı D. E., Henni A., Zerrouki D. Electrochemical synthesis of highly stable and rapid switching electrochromic $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoflake array films as low-cost method. *Mat. Chem. and Phys.* 2022. **279**. P.125704.

REFERENCES

1. Granqvist C. G., Green S., Niklasson G. A., Mlyuka N. R., Kraemer S., Georen P. Advances in chromogenic materials and devices. *Thin Solid Films*. 2010. **518** (11): 3046–3053.
2. Yakovleva D.S. Electrochromic effect in hydrated vanadium pentoxide. *Diss. for the degree of candidate of sciences. Petrozavodsk*. 2015 (in Russian).
3. Pereira L. In Electrochromic materials for smart devices. *EPoSS Annual Forum*. Lisbon, 2010.
4. Niklasson G. A., Berggren L., Jonsson A., Ahuja R., Skorodumova N. V., Backholm J., Strømme M. Electrochemical studies of the electron states of disordered electrochromic oxides. *Sol Ener Mat & Sol Cell*. 2006. **90** (4): 385–394.
5. Monk M. S., Mortimer R. J., Rosseinsky D. R. Electrochromism: fundamentals and applications. *Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH*. 1995: 216.
6. Granqvist C G. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. *Elsevier in Amsterdam, New York*. 1995: 633.
7. Ziegler J. P., Howard B. M. Applications of reversible electrodeposition electrochromic devices. *Sol Ener Mat & Sol Cell*. 1995. **39**: 317–331.
8. Schoot C. J., Ponjee J. J., van Dam H. T., van Doorn R. A., Bolwijn P. T. New electrochromic memory display. *Appl Phys Lett*. 1973. **23**: 64–65.
9. Gu C., Jia A. B., Zhang Y. M., Zhang S. X. A. Emerging Electrochromic Materials and Devices for Future Displays. *Chem Rev*. 2022. **122** (18): 14679–14721.
10. Aldawoud A. Conventional fixed shading devices in comparison to an electrochromic glazing system in hot, dry climate. *Ener and Build*. 2013. **59**: 104–110.
11. Boulova M., Gaskov A., Lucazeau G. Tungsten oxide reactivity versus CH_4 , CO and NO_2 molecules studied by Raman spectroscopy. *Sens and Act B: Chem*. 2001. **81** (1): 99.
12. Lee D. S., Nam K. H., Lee D. D. Effect of substrate on NO_2 -sensing properties of WO_3 thin film gas sensors. *Thin Sol Film*. 2000. **375**: 142–146.
13. Qu W. M., Wlodarski W. A thin-film sensing element for ozone, humidity and temperature. *Sens and Act B: Chem*. 2000. **64**: 42–48.
14. Wang J., Zhang L., Zhan W., Dong J., Ma Y., Li J., Li W., Zhang C. Dual polymer electrochromic adaptive camouflage devices for multiple environments based on quaterthiophene polymer and optional ion storage layers. *Chem Engin J*. 2024. **483**: 1–7.
15. Niu J., Wang Y., Zou X., Tan Y., Jia C., Weng X., Deng L. Infrared electrochromic materials, devices and applications. *Appl Mat Tod*. 2021. **24**: 101073.
16. Dinh N. N., Ninh D. H., Thao T. T., Vo-Van T. Mixed Nanostructured Ti-W Oxides Films for Efficient Electrochromic Windows. *J Nanomat*. 2012. **2012** (5): 1–7.

17. Corgan S. F., Plante T. D., Parker M. A., Rauh R. D. Solar modulation in a-WO₃/a-IrO₂ and c-K_xWO_{3+(x/2)}/a-IrO₂ complementary electrochromic windows. *Sol Ener Mat.* 1987. **16** (5): 371–382.
18. Svensson J. S. E. M., Granqvist C. G. Electrochromic coatings for smart windows: Crystalline and amorphous WO₃ films. *Thin Solid Films.* 1985. **126** (1–2): 31–36.
19. Lee S-H., Cheong H. M., Tracy S. E., Mascarenhas A., Pitts R., Jorgensen G., Deb S. K. Influence of microstructure on the chemical diffusion of lithium ions in amorphous lithiated tungsten oxide films. *Elec Act.* 2001. **46** (22): 3415–3419.
20. Cronin J. P., Tarico D. J., Tonazzi J. C. L., Agrawal A., Kennedy S. R. Microstructure and properties of sol–gel deposited WO₃ coatings for large area electrochromic windows. *Sol Ener Mat & Sol Cell.* 1993. **29** (4): 371–386.
21. Nagai J., Kamimori T., Mizuhashi M. Transmissive electrochromic device. *Sol Ener Mat.* 1986. **14** (3–5): 175–184.
22. Granqvist C. G. Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993–1998. *Sol Ener Mat & Sol Cell.* 2000, **60** (3): 201–262.
23. Deneuville A., Gerard P., Billa R. Principles and Operation of an all Solid State display based on a-“WO₃”. *Thin Sol Film.* 1980. **70** (2): 203–223.
24. Judeinstein P., Livage J., Zarudiansky A., Rose R. An “all gel” electrochromic device. *Sol St Ion.* 1988. **28–30** (2): 1722–1725.
25. Bohnke O., Bohnke C., Robert G., Carquille B. Electrochromism in WO₃ thin films. II. LiClO₄-dioxolane-water electrolytes. *Sol St Ion.* 1982. **6** (3): 267–273.
26. Green M., Smith W. C., Weiner J. A. A thin film electrochromic display based on the tungsten bronzes. *Thin Sol Film.* 1976. **38** (1): 89–100.
27. Gesheva K. A., Ivanova T., Marsen B., Cole B., Miller E. L., Hamelmann F. Structural and surface analysis of Mo-W oxide films prepared by atmospheric pressure chemical vapor deposition. *Surf and Coat Tech.* 2007. **201**: 9378–9384.
28. Shpak I., Fomaniuk S., Kolbasov G., Krasnov Y. New hydrogen-sensitive films based on V₂O₅ and WO₃ with Pt catalyst. *Fr-Ukr J Chem.* 2013. **1** (1): 54–58.
29. Nemetz A., Temmink A., Bange K., de Torresi S. C., Gabrielli C., Torresi R., Goff A. H-L. Investigations and modelling of e⁻-beam evaporated NiO(OH)_x films. *Sol Ener Mat & Sol Cell.* 1992. **25**: 93–103.
30. Svensson J. S. E. M., Granqvist C. G. Electrochromic hydrated nickel oxide coatings for energy efficient windows: Optical properties and coloration mechanism. *Appl Phys Let.* 1986. **49**: 1566–1568.
31. Song X. Y., He Y. X., Lampert C. M., Hu X F, Chen X F. Cross-sectional high-resolution transmission electron microscopy of the microstructure of electrochromic nickel oxide. *Sol Ener Mat & Sol Cell.* 2000. **63**: 227–235.
32. Avendaño E., Azens A., Isidorsson J., Karmhag R., Niklasson G. A., Granqvist C. G. Optimized nickel-oxide-based electrochromic thin films. *Sol St Ion.* 2003. **165**: 169–173.
33. Ahn K-S., Nah Y-C., Sung Y-E. The role of defects on the electrochromic response time of sputter-deposited Ni oxide films. *Sol St Ion.* 2003. **156** (3–4): 433–437.
34. Kotok V., Kovalenko V. Investigation of the electrochromic properties of Ni (OH)₂ films on glass with ITO-Ni bilayer coating. *East-Eur J Ent Tech.* 2018. **3** (5): 55–61.
35. Kovalenko V., Kotok V., Murashevych B. Layered Double Hydroxides as the Unique Product of Target Ionic Construction for Energy, Chemical, Foods, Cosmetics, Medicine and Ecology Applications. *Chem Rec.* 2024. **24**: 1–22.
36. Fomanyuk S. S. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400517300680#cor-0005mailto:fomanyuk@gmail.com>, Kolbasov

- G. Ya. mailto:kolbasov@ionc.kiev.ua, Chernii V. Ya., Tretyakova I. N. Gasochromic α,β -Ni(OH)₂ films for the determination of CO and chlorine content. *Sens and Act B: Chem.* 2017. **244**: 717–726.
37. Aegerter M. A. Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. *Sol Ener Mat & Sol Cell.* 2001. **68**: 401–422.
38. Stepanenko O.M., Raiter L.G., Ledovskikh V.M., Ivanov S.V. General and Inorganic Chemistry. Textbook for students of higher educational institutions. Kyiv: Pedagogical Press. 2000. 789. (In Ukrainian).
39. Han J., Lan Y., Xu Z., Xu Y., Zhang H. Nb₂O₅ film optical properties and laser-induced damage by phase-change-driven tuning. *Ceram Inter.* 2024. **50** (18): 32330–32337.
40. Reichman B., Bard A. J. Electrochromism at niobium pentoxide electrodes in aqueous and acetonitrile solutions. *J Elec Soc.* 1980. **127** (1): 241–242.
41. Reichman B., Bard A. J. The application of Nb₂O₅ as a cathode in non-aqueous lithium cells. *J Elec Soc.* 1981. **128** (2): 344–346.
42. Maruyama T., Kanagawa T. Electrochromic properties of niobium oxide thin-films prepared by chemical-vapor-deposition. *J Elec Soc.* 1994. **141** (10): 2868–2871.
43. Yoshimura K., Miki T., Iwama S., Tanemura S. Niobium oxide electrochromic thin-films prepared by reactive DC magnetron sputtering. *Jap J Appl Phys. Pt-2* 1995. **34**: L1293–L1296.
44. Lee G. R., Crayston J. A. Studies on the electrochemical deposition of niobium oxide. *J Mat Chem.* 1996. **6**: 187–192.
45. Lee G. R., Crayston J. A. Sol-gel processing of niobium chloroalkoxides. *J Mat Chem.* 1994. **4** (7): 1093–1100.
46. Özer N., Barreto T., Büyüklımanlı T., Lambert C. M. Characterization of sol-gel deposited niobium pentoxide films for electrochromic devices. *Sol Ener Mat & Sol Cell.* 1995. **36** (4): 433–443.
47. Özer N., Chen D-G., Lampert C. M. Preparation and properties of spin-coated Nb₂O₅ films by the sol-gel process for electrochromic applications. *Thin Sol Film.* 1996. **277** (1–2): 162–168.
48. Macek M., Orel B., Krasovec U. O. The Effect of Lithiation on the Electrochromism of Sol-Gel Derived Niobium Oxide Films. *J Elec Soc.* 1997. **144** (9): 3002–3010.
49. Macek M., Orel B. Electrochromism of sol-gel derived niobium oxide films. *Sol Ener Mat & Sol Cell.* 1998. **54** (1–4): 121–130.
50. Livage J., Ganguli D. Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review. *Sol Ener Mat & Sol Cell.* 2001. **68** (3–4): 365–381.
51. Pawlicka A., Atik M., Aegerter M. A. Synthesis of Nb₂O₅ Thin-films for electrochromic devices. *J Mat Scien Let.* 1995. **14** (22): 1568–1570.
52. Avellaneda C. O., Pawlicka A., Aegerter M. A. Two methods of obtaining sol-gel Nb₂O₅ thin films for electrochromic devices. *J Mat Scien.* 1998. **33** (8): 2181–2185.
53. Schmitt M., Heusing S., Aegerter M. A., Pawlicka A., Avellaneda C. O. Electrochromic properties of Nb₂O₅ sol-gel coatings. *Sol Ener Mat & Sol Cell.* 1998. **54** (1–4): 9–17.
54. Hu L-L., Wolf M., Grätzel M., Jiang Z-H. Synthesis and properties of niobia films derived from niobium pentaethoxide. *J Sol-Gel Scien and Tech.* 1995. **5** (3): 219–226.
55. Avellaneda C. O., Vieira D. F., Al-Kahlout A., Leite E. R., Pawlicka A., Aegerter M. A. Solid-state electrochromic devices with Nb₂O₅:Mo thin film and gelatin-based electrolyte. *Elec Act.* 2007. **53**: 1648–1654.
56. Schmitt M., Aegerter M. A. Electrochromic properties of pure and doped Nb₂O₅ coatings and devices. *Elec Act.* 2001. **46**: 2105–2111.
57. de Sa A. I., Rangel C. M., Skeldon P., Thompson G. E. Semiconductive Properties of Anodic Niobium Oxides. *Port Elec Act.* 2006. **24**:

- 305–311.
58. Kamada K., Mukai M., Matsumoto Y. Anodic dissolution of tantalum and niobium in acetone solvent with halogen additives for electrochemical synthesis of Ta_2O_5 and Nb_2O_5 thin films. *Elec Act.* 2004. **49**: 321–327.
59. Nakano M., Shibuya K., Ogawa N., Hatano T., Kawasaki M., Iwasa Y., Tokura Y. Infrared-sensitive electrochromic device based on VO_2 . *Appl Phys Let.* 2013. **103**: 153503–153503.
60. Mjejri I., Duttine M., Buffiere S., Labrugère-Sarreste C., Rougier A. From irreversible transformation of VO_2 to V_2O_5 electrochromic films. *Inor Chem.* 2022. **61** (46): 18496–18503.
61. Prasad A. K., Park J.-Y., Kang S.-H., Ahn K.-S. Electrochemically co-deposited WO_3 - V_2O_5 composites for electrochromic energy storage applications. *Elec Act.* 2022. **422**: 140340.
62. Arier Ü. Ö. A., Uysal B. Ö. The electrochromic performances of single phase VO_2 nanoparticled films. *Surf and Coat Tech.* 2016. **302**: 482–486.
63. Gao Xia, Qin T., Deng L., Zhang P., Tang M., Li C., Xie H., Huang S. Enhancement of Electrochromic Properties of Polyaniline Induced By Copper Ions. *Res Sq.* 2021. **1** (2): 1–18.
64. Ninh D. H., Thao T. T., Long P. D., Dinh N. N. Characterization of Electrochromic Properties of Polyaniline Thin Films Electropolymerized in H_2SO_4 Solution. *Op J Org Pol Mat.* 2016. **6** (1): 31–37.
65. Tsyzh B. R., Aksimentyeva O., Olhova M. R., Horbenko Y. Sensory Properties of Polyaniline Films Obtained on Optically Transparent Media. *Scien Mes LNU Veter Med and Biotech.* 2016. **18** (2): 121–125. (in Ukrainian).
66. Chaudhary A., Pathak D., Tanwar M., Yogi P., Sagdeo P., Kumar R. Polythiophene-PCBM-Based All-Organic Electrochromic Device: Fast and Flexible. *ACS Appl Elec Mat.* 2019. **1** (1): 1–6.
67. Guven N., Sultanova H., Ozer B., Yucel B., Camurlu P. Tuning of electrochromic properties of electrogenerated polythiophenes through Ru(II) complex tethering and backbone derivatization. *Elec Act.* 2020. **329**: 135134.
68. Giglioti M., Trivinho-Strixino F., Matsushima J. T., Bulhões L. O. S., Pereira E. C. Electrochemical and electrochromic response of poly(thiophene-3-acetic acid) films. *Sol Ener Mat & Sol Cell.* 2004. **82** (3): 413–420.
69. Aksimentyeva O., Konopelnik O., Cherpak V., Stakhira P., Fechan A., Glushik I. Conjugated polyaminoarenes as electrochromic layers for non-emissive displays. *Ukr J Phys Opt.* 2005. **1** (6): 27–33.
70. Mortimer R. J., Dyer A. L., Reynolds J. R. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. *Disp.* 2006. **27**: 2.
71. Mortimer R. J. Organic electrochromic materials. *Elec Act.* 1999. **44**: 2971.
72. Arockiam J. B., Son H., Han S. H., Balamurugan G., Kim Y.-H., Park J. S. Iron Phthalocyanine Incorporated Metallo-Supramolecular Polymer for Superior Electrochromic Performance with High Coloration Efficiency and Switching Stability. *ACS Appl Ener Mat.* 2019. **2** (12), 8416–8424.
73. Krasnov Y., Kolbasov G., Tretyakova I., Tomachynska L., Chernii V., Volkov S. Dynamics of redox processes and electrochromism of films of zirconium (IV) phthalocyanines with out-of-plane β -dicarbonyl ligands. *Sol St Ion.* 2009. **180** (14–16): 928–933.
74. Monk P. M. S., Mortimer R. J., Rosseinsky D. R. Electrochromism and Electrochromic Devices. *Cambridge University Press: Cambridge, UK*, 2007. doi:10.1017/cbo9780511550959.
75. Djafri D. E., Henni A., Zerrouki D. Electrochemical synthesis of highly stable and rapid switching electrochromic $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoflake array films as low-cost method. *Mat Chem and Phys.* 2022. **279**: 125704.

Стаття надійшла 04.03.2024.

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THE ALUMINIUM FILMS WITH GRAPHENE-BENTONITE COVERING.

O. V. Boychuk^{1*}, K. D. Pershina²

¹V.I. Vernadskiy Institute of General and Inorganic Chemistry N.A.S. of Ukraine,
32/34 Acad. Palladin ave., 03142 Kyiv, Ukraine;

²Joint Department of the Electrochemical Energy Systems N.A.S. of Ukraine,
38 A Acad. Vernadskiy ave., 03680 Kyiv, Ukraine
Email: 9spiritlucker9@gmail.com

The changes in the conductivity type, capacitance value, and equivalent circuit models of the composite materials, taking into account the impact of graphene-bentonite covers on the aluminum carrier, are discussed. The EIS spectra of the pure aluminum foil lay in the positive reactive resistance domain characterized by the impact of the inductance. The conductivity value is 3.9 ± 0.1 Sm/cm with decreasing electrostatic capacitance from 0.08 to 0.02 F/g in the frequency range 10-1÷104 Hz. Applying the graphene-bentonite coating changes types of conductivity, from electron type to ionic type. Conductivity has two orders smaller value, and rises with increasing the frequency from 0.014 to 0.02 Sm/cm. The electrochemical equivalent circuit in the case of covering by graphene-bentonite mixtures is the R-CPE parallel circuit has characteristic of the porous electrodes in a supercapacitor. Presence of a dielectric component (bentonite) on the foil surface limits the polarization of composite material and decreases the capacitance value.

Keywords: graphene, bentonite, aluminium foil, composite material, conductivity, capacity.

INTRODUCTION. Graphene shows many interesting optical, electronic, and mechanical properties because of its two-dimensional (2D) crystal structure. The high speed of charge moving in graphene with a 2D crystal lattice is the base of the high conductivity [1]. That is why, graphene has interesting electrical properties that can be use in modern energy conversion devices.

Nowadays, the main requirements for batteries and supercapacitors are long lifetime and fast charging rate during recharging. Supercapacitors incorporated inside the batteries are used to comply with high speed charging rates of the device. The properties of supercapacitors are low maintenance, low self-discharging, rising power capabilities, a charge-discharge process occurring in seconds, and long cyclic

life [2]. Also, supercapacitors come out with a higher energy density compared to conventional capacitors. Electrodes of the supercapacitor are made of porous carbon, but not long ago, researchers started to investigate using graphene in elements of electrodes as covering on the aluminum conductive carrier [2].

On the other hand, aluminum is widely used in electrical power distribution systems, thanks to its advantages such as low density, high conductivity, and in expensive cost [3]. The rising of it selectrical capacitance and safety of start conductivity would generate greater economic benefits because of reduced line electrical losses in large power grids.

The active chemical property of aluminum makes it difficult to upgrade it selectrical conductivity by refinement and purification [4]. Furthermore, alloying is necessary for most of aluminum's practical applications to enhance its mechanical strength, but alloying is detrimental to high electrical conductivity because of more electron scattering centers [5, 6]. Thus, achieving electrical conductivity at a level of pure aluminum in practical applications is a major challenge. One of the main ways to solve this problem is the use of various covers, especially covers consisting of 2D structures and 3D structures such as graphene-bentonite mixtures [7, 8].

The target of this work is to detect the effect of a graphene-bentonite mixture on the electrical properties of the conductive aluminum foil carrier.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. Natural bentonite from Dashukiv, Ukraine was used as the main 3D matrix of the composite for covering (Table 1).

Table 1.

The main physical and chemical properties of the bentonite.

Compound, mass %	Structure	Surface area, m ² /g
SiO ₂ – 58.3; Al ₂ O ₃ – 12.8; Fe ₂ O ₃ – 6.8; CaO – 1.45; MgO – 1.6; Na ₂ O+K ₂ O – 0.5	Layered Grain size 50–110 nm	36±2

Graphene C-750 (Sigma–Aldrich) with a molecular weight of 12.01 a.u. was used as an electroconductive component of the composite. Such kind of graphene has a platelet shape and is composed of short stacks of graphene sheets with a size of 20–50 nm. For preliminary preparation, graphene was treated with 95% ethanol to remove absorbed water from the volume before mixing.

The covering mixture for the aluminum carrier consisted of 45% natural bentonite, 45% graphene as a conductive component, and 10% polyvinylidene fluoride (PVDF) binder Solef 6020 (Solvay, Belgium). Covers were prepared using slurry technology. For this the components of the mixture in the calculated quantities were added in portions to a previously prepared 7% solution of the binder in dimethylacetamide, and homogenized on a high-speed mixer at a stirring speed of 2500–3000 rpm for 40 minutes.

After that, the suspension was subjected to ultra sonic dispersion for a total duration of 5 min. Next, the finished suspension was applied using a Doctor Blade applicator to a 7–8 μm thick aluminum foil tape (current collector). The coated foil was dried at a temperature of 60–70 °C for 1 hour, rolled on ro-

llers, compacted by 25–30%, and cut into strips measuring 100 mm by 22 mm.

The impedance spectra of the samples were recorded in a two-electrode cell (Fig.1) on an Autolab 30 PGSTAT301N MetrohmAutolab electrochemical module in a two-electrode cell equipped with a FRA (Frequency Response Analyzer) module in the frequency range 10^{-2} – 10^6 Hz. The results were processed using Nova 2.1 and ZView2 software.

The impedance spectra of aluminum foil and foil with graphene-bentonite coating have significant differences in the form of impedance spectra and their electrochemical equivalent circuits (Fig. 2, 3, 6). The EIS spectra of the pure aluminum foil lay in the positive range of reactive resistance characterized by the impact of the inductance.



Fig. 1. The electrochemical analysis set-up.

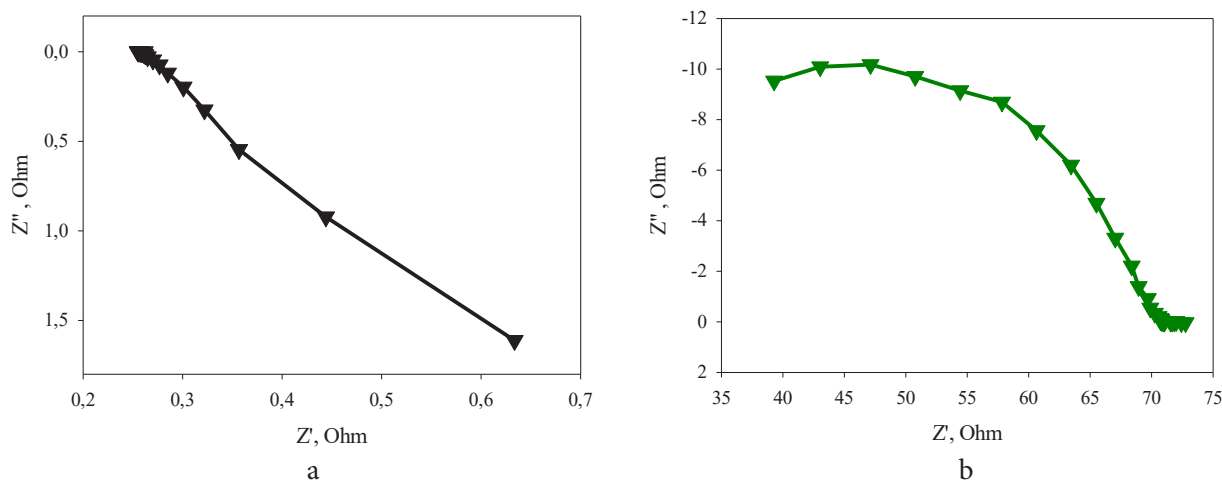


Fig. 2. Impedance spectra of Al foil (a), Al foil covered by graphene-bentonite mixture (b).

The electrochemical equivalent circuit of this sample is close to the equivalent circuit of the oscillatory circuit. The main difference

in these circuits is changing the capacitance (C) element onto the constant phase element (CPE) element (Fig. 4, Table 2).



Fig. 3. Equivalent circuits of Al foil.

Table 2.
Calculations of equivalent circuits of Al foil

Element	Freedom	Value	Error	Error %
R3	Free(±)	0.2601	0.0009	0.35
CPE1-T	Free(+)	1.7 E5	62841	37.62
CPE1-P	Free(±)	-0.760	0.043	5.633
L1	Free(±)	2.11E-7	3.3E-8	15.764

Weighted Sum of Squares: 6.3843

Such element can be characterized by the element of supercapacitors with non-ideal, CPE behavior, and the capacitance of CPE circuits exhibits a power law dependence on potential sweep rate based on the CPE coefficient n .

$$Z_{CPE} = A^{-1}(j\omega)^{-n}. \quad (1)$$

Reactive resistance X can include capacitive and inductive components that depend on the frequency of the alternating current supply circuit

$$X_L = \omega L, X_C = 1/\omega C. \quad (2)$$

The addition of reactive components is subject to complex rules. For the serial connection of L and C in the case of an oscillatory circuit, the expression will be valid:

$$Z = \sqrt{X^2 + R^2}; \quad (3)$$

$$X = \omega L - 1/\omega C. \quad (4)$$

According to eq. 4 for receiving a positive reactive resistance the capacitance should be high and give the possibility to ignore the value of the $1/\omega C$ in eq. 4.

The calculations of the capacitance value from impedance spectra (Table 3) fully agree with this statement. The electrostatic capacitance decreases from 0.08 to 0.02 F/g in the frequency range $10^{-1} \div 10^4$ Hz.

The conductivity value is 3.9 ± 0.1 Sm/cm with decreasing electrostatic capacitance from 0.08 to 0.02 F/g in the frequency range $10^{-1} \div 10^4$ Hz. Such behavior is more special for materials with metallic (electron) types of conductivity (Fig. 4).

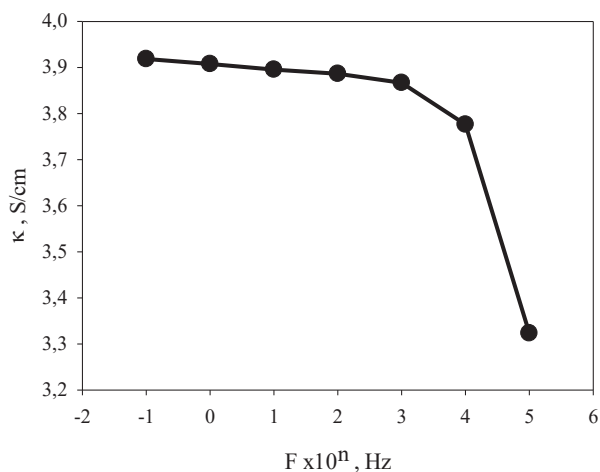


Fig. 4. Dependence of electrical conductivity on frequency of the Al foil.

The appearance in the equivalent circuit of the CPE element is a formal description of a complex system, which gives only an external, qualitative appearance, without reflecting the physical essence of the phenomenon. In this case, CPE is the simplest model, which only formally approximates a more complex distribution of object parameters, and could be connected with the presence of aluminum oxides which take part in the formation of the porous system on the foil surface, and the mechanical deformation of the foil.

Applying the graphene-bentonite coating changes the type of conductivity from electron type to ionic type.

Table 3

Capacitance data in the frequency range 10^2 - 10^4

F, Hz	C,F /g Al	C,F/gAl + Graphene with bentonite
1484,9710	0,0195	1,3978e-5
849,7515	0,0418	2,6147e-5
486,2609	0,0751	3,7145e-5
278,2561	0,0710	6,7204e-5
159,2297	0,0840	1,3327e-4
91,1166	0,0846	1,8769e-4

In case of the ionic type, the conductivity rises with increasing frequency, but conductivity has two orders smaller value, and rises with increasing the frequency from 0.014 to 0.02 Sm/cm (Fig. 5).

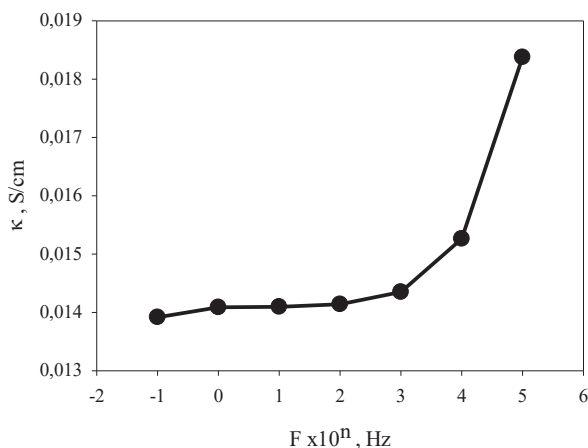


Fig. 5. Dependence of electrical conductivity on frequency of Al foil covered by graphene-bentonite mixtures.

The view of the impedance spectrum (Fig. 2 b) and the electrochemical equivalent circuit (Fig. 6, Table 4) also change in the case of covering by graphene-bentonite mixtures. It has a view that looks like the ZARC element (R-CPE parallel circuit) for porous electrodes of a supercapacitor [9, 10].

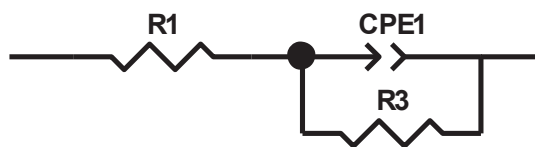


Fig. 6. Equivalent circuits of Al foil covered by covered by graphene-bentonite mixture.

Table 4.

Calculations of equivalent circuits of Al foil covered by covered by graphene-bentonite mixture.

Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(±)	23.88	1.510	6.32
CPE1-T	Free(±)	1.378E-5	1.63 E-6	11.87
CPE1-P	Free(±)	0.5207	0.0124	2.40
R3	Free(±)	47.56	1.551	3.26

Weighted Sum of Squares: 6.3843

The presence of such a circuit exhibits the electrochemical double layer capacitors (supercapacitors) with non-ideal CPE element behaviour, and spectra fully lays in a negative value of the reactive resistance [9]. The presence of a dielectric component (bentonite) on the foil surface limits the polarization of composite material (Fig. 2. b) and decreases capacitance value (Table 3). Received equivalent model is very close to model of the porous electrode in the self-discharging conditions [10].

CONCLUSIONS. The experiment and calculations of conductivity and capacity of Al-graphene-bentonite composites established that the application of the graphene-bentonite coating forms an additional surface capacity that participates in the preservation of the electrical energy and protects the conductive carrier from electrical loss under the oxidation on the open air. Such an effect can be received due to the formation of the bentonite-graphene porous electrode with a self-discharging ability.



The work was carried out with the support from the National Academy of Sciences of Ukraine with in the budget program 316 NT "Development of materials and processes for the extraction of valuable and toxic components from liquids of biogenic and technogenic origin".

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АЛЮМІНІЄВИХ ПЛІВОК ІЗ ГРАФЕН-БЕНТОНІТОВИМ ПОКРИТТЯМ

О. В. Бойчук¹, К. Д. Першина²

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Акад. Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна;

² Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, просп. Акад. Вернадського, 38 А, Київ 03680, Україна
E-mail: 9spiritlucker9@gmail.com

Обговорено зміни типу провідності, значення ємності та моделі еквівалентної схеми композиційних матеріалів з ураху-

ванням впливу графен-бентонітових покриттів на алюмінієвий носій. Спектри EIS чистої алюмінієвої фольги лежать в області позитивного реактивного опору, що характеризується впливом індуктивності. Величина електропровідності $3,9 \pm 0,1$ См/см при спадній електростатичній ємності від 0,08 до 0,02 Ф/г в діапазоні частот 10-1÷104 Гц. Нанесення графен-бентонітового покриття змінює типи провідності, від електронного до іонного. Електропровідність має на два порядки менше значення і зростає зі збільшенням частоти від 0,014 до 0,02 См/см. Електрохімічна еквівалентна схема у випадку покриття графен-бентонітовими сумішами – паралельна схема R-CPE має характеристики пористих електродів у суперконденсаторі. Наявність на поверхні фольги діелектричної складової (бентоніту) обмежує поляризацію композиційного матеріалу та зменшує величину ємності.

Ключові слова: графен, бентоніт, алюмінієва фольга, композитний матеріал, електропровідність, ємність.

REFERENCES

1. Brownson D.A., Kampouris D.K., & Banks C.E. An overview of graphene in energy production and storage applications, *Journal of Power Sources*. 2011. **196**(11): 4873–4885.
2. Allen M.J., Tung V.C., & Kaner R.B. Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chemical reviews*. 2010. **110**(1): 132–145.
3. Desai P.D., James H.M., & Ho C.Y. Electrical resistivity of aluminum and manganese, *Journal of physical and chemical reference data*. 1984. **13**(4): 1131–1172.

4. Sun B.D., Ding W.J., Shu D., & Y.H. Zhou. Purification technology of molten aluminium. *Journal of Central South University of Technology*. 2004. **11**(2): 134–141.
5. Seth R.S., & Woods S.B. Electrical resistivity and deviations from Matthiessen's rule in dilute alloys of aluminum, cadmium, silver, and magnesium. *Physical Review B*. 1970. **2**(8): 2961.
6. Onishi T., Iwamura E., Takagi K. & Yoshikawa K. Influence of adding transition metal elements to an aluminum target on electrical resistivity and hillock resistance in sputter-deposited aluminum alloy thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 1996. **14**(5): 2728–2735.
7. Panteleimonov R., Boichuk O., Pershina K., & Ogenko V. Impact of the graphene synthesis and concentration conditions on electrical parameters of graphene – graphite system. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2021. **87**(8): 127–137.
<https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.08.2021.127-137>
8. Panteleimonov R.A., Pershina K.D., Boichuk O.V., Ogenko V.M. Structural and electrochemical properties of N-doped graphene-graphite composites. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2022. **6**: 61–67.
doi: 10.32434/0321-4095-2022-145-6-61-67
9. Scisco G.P., Orazem M.E., Ziegler K.J., & Jones K.S. On the rate capability of supercapacitors characterized by a constant-phase element. *Journal of Power Sources*. 2021. **516**: 230700.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230700>
10. Kim S.H., Choi W., Lee K.B., & Choi S. Advanced dynamic simulation of supercapacitors considering parameter variation and self-discharge. *IEEE Transactions on Power Electronics*. 2011. **26**(11): 3377–3385.

Стаття надійшла 12.02.2024.

ACCELERATING EFFECT OF 3-AMINOPROPYLOLIGOMERIC SILSESQUIOXANE ON FORMATION KINETICS OF THERMOSTABLE HYBRID NANOCOMPOSITES BASED ON POLYCYANURATE NETWORK.

D. M. Shulzhenko^{1,2}, O. P. Grigoryeva^{1*}, M. A. Gumenna¹, E. V. Polunkin³,
B. M. Gorelov⁴, A. M. Fainleib^{1*}, D. Grande²

¹Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine;

²Université de Strasbourg, CNRS, Institut Charles Sadron,
UPR 22, Strasbourg, France;

³V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the NAS of Ukraine;

⁴Chuiko Institute of Surface Chemistry of the NAS of Ukraine.
email: fainleib@i.ua

In this work, reactive 3-aminopropyloligomeric silsesquioxane (AP-OSS) was synthesized and studied, and the effect of AP-OSS depending on its content (0.1–1.0 wt.%) on the kinetics of polycyclotrimerization of dicyanate ester of bisphenol E (DCBE) was determined using the dynamic DSC method. AP-OSS was prepared in high yield by the hydrolysis and polycondensation of 3-aminopropyltrimethoxysilane in a mixture of acetonitrile and ethanol, with tetrabutylammonium hydroxide (But₄NOH) as a catalyst. The chemical structure of the synthesized AP-OSS was confirmed by the results of FTIR and ¹H NMR spectroscopies, as well as by MALDI-TOF method. The FTIR spectra showed broad and intensive stretching absorption bands centered at $\nu \approx 3431$ and $\nu \approx 3378$ cm⁻¹ and bending absorption bands centered at $\delta \approx 1638$ and $\delta \approx 1599$ cm⁻¹ of the N–H in NH₂ groups, as well as the absorption bands centered at $\nu \approx 1027$ and $\delta \approx 859$ cm⁻¹, attributed to the special characteristic vibrations of the silsesquioxane cage Si–O–Si. MALDI-TOF spectroscopy detected predominantly singly charged protonated ions, indicating that the degree of oligomerization in this silsesquioxane is between $n = 3$ and 10. It was found that AP-OSS accelerated the DCBE polycyclotrimerization allowing decreasing the final temperature and time of polycyanurate network (PCN) synthesis, the higher content of the AP-OSS the higher acceleration effect has been observed. It was supposed that during the in situ synthesis of the hybrid PCN/AP-OSS nanocomposites, the amino groups on a surface of AP-OSS nanoparticles chemically interact with –O–C≡N-groups of DCBE with formation of isourea fragments providing the covalent embedding of AP-OSS into the growing PCN matrix. Using DSC method, it was found that all synthesized hybrid PCN/AP-OSS nanocomposites possessed high glass transition temperatures ($T_g > 280^\circ\text{C}$) and can be classified as thermally stable polymer materials.

Keywords: cyanate ester resins, oligomeric silsesquioxane, polycyanurates, synthesis kinetics, accelerating effect.

INTRODUCTION. Modern technologies require multifunctional organo-inorganic polymeric nanocomposites for high-tech applications. Special interest is given to nanocomposites based on polymer matrices possessing high thermal, chemical, and moisture resistance. Among them polycyanurate networks (PCN) synthesized from cyanate ester resins have received much attention because of their unique combination of physical properties, including high glass transition temperatures ($T_g \sim 210\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$), high thermal stability ($T_{d5\%} > 340\text{ }^\circ\text{C}$), low dielectric constants ($\epsilon = 2.64\text{--}3.11$) low toxicity and water absorption ($< 3\text{ wt.}\%$), high adhesion to different substrates, etc.[1-6]. As a result, PCN are currently used as heat-, chemically- and radiation resistant matrices for carbon, glass and organic plastics in structural and functional materials applicable in microelectronics, aeronautics, space structures (composite strakes, fins, nose radar domes, heat shields, antennas), printed circuit boards, as well as adhesives [3, 7]. However, like for most thermosets, their main drawback is brittleness and long high temperature curing. To overcome this limitations, modification of PCN has been developed over the last decades, and it is still of great interest. PCN are modified by synthesis of nanocomposites of PCN with montmorillonite (MMT), carbon nanotubes, nanosilica, polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) and other nanofillers.

Nowadays, POSS attract much attention as one of the most important nanostructured materials owing to its excellent properties such as mechanical strength, thermal stability, and low dielectric constant[8].

POSS represent cage structures with the formula $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ where $n = 8, 10, 12$ and R is hydrogen, reactive, or non-reactive organic

groups. Each silicon atom is bonded to three oxygen atoms in a cage and to a single R substituent out of cage. These substituents improve compatibility of POSS molecules with polymers or monomers. In the case of reactive R, 3-D POSS molecules with diameters of 1–2 nm may graft chemically to polymer structures. New hybrid organic–inorganic PCN-based thermosets with hydroxy- [9–12], amino- [6, 13–15] or epoxy-functionalized [16–21] POSS units have thus been obtained with improved thermal and mechanical properties.

In the last decade, Zhang and co-authors [11] investigated the effect of amino-POSS with eight primary amino groups on the curing behavior of dicyanate ester of bisphenol A (DCBA) with PCN formation. They concluded that both temperature and POSS content influence on the curing reaction of DCBA. Authors noted that amino-POSS displayed the catalytic effect mainly at high temperature and the peculiarities were more complex at lower temperature. The incorporation of amino-POSS into PCN matrix led to the improvement in thermal stability and hot/wet resistance. Nanocomposite sample containing 1 wt.% of amino-POSS showed the best dielectric properties: the lowest dielectric constant and the lowest dielectric loss.

In previous work [6] we studied the effect of amino-POSS on structure-property relationships of thermostable hybrid cyanate ester resin based nanocomposites. We discovered that the addition of a small quantity (0.1 wt.%) of three different reactive amino-POSS chemically grafted to the PCN network led to increasing thermal stability of PCN matrix by 12–15 $^\circ\text{C}$, depending on the type of amino-POSS. A significant increase of the glass transition temperature, T_g (DSC data), and the temperature

of α relaxation, T_α (DMTA data), by 45–55 °C of PCN matrix with loading of the nanofillers was evidenced. PCN/POSS films exhibited a higher storage modulus than that of neat PCN in the temperature range investigated. It was evidenced that PCN/aminopropylisobutyl (APIB)-POSS, PCN/*N*-phenylaminopropyl (NPAP)-POSS, and PCN/aminoethylaminopropylisobutyl (AEAPIB)-POSS nanocomposites demonstrated a more homogenous α relaxation phenomenon with higher T_α values and an enhanced elastic behavior. The value of storage modulus, E' , at 25 °C increased from 2.72 GPa for pure PCN matrix to 2.99–3.24 GPa for the nanocomposites with amino-POSS nanoparticles.

Recently, some authors investigated[22] the kinetic regularities of forming thermostable polycyanurate networks (PCN) from dicyanate ester of bisphenol E (DCBE) with reactive APIB-POSS. They found that even 0.1 wt.% of APIB-POSS catalyzed high-temperature polycyclotrimerization of DCBE, enabling polymerization at lower temperatures and within a narrower time frame, resulting in a PCN/APIB-POSS nanocomposite with a higher T_g value. Notably, small amounts of APIB-POSS did not introduced effects into the PCN matrix. Additionally, the catalytic effect of NPAP-POSS, containing eight reactive secondary amino groups, was examined[23] in synthesizing hybrid nanocomposites based on PCN from DCBE. FTIR and DSC analyses revealed a reduced on set time for auto-acceleration, accelerated conversion of cyanate groups, increased maximum reaction rates, and decreased polycyclotrimerization duration. Dynamic DSC measurements confirmed NPAP-POSS's catalytic impact, showing significant changes in exothermic maximum

temperature, increased reaction enthalpy, and non-monotonic variation in induction period and reaction rate based on nanofiller content.

Oligoaminopropylsilsesquioxanes (OSS) are very promising reactive compounds, which can be used as initial components for synthesis of different polymer materials, oligo- or polysiloxanes, as effective modifiers, or as hardeners for thermosetting resins, for preparing nanocomposites via reactive amino groups [24–26]. For the best of our knowledge, no papers were published on PCN/OSS synthesis and characterization.

Therefore, the aim of the present work is to investigate the influence of reactive 3-aminopropyl oligomeric silsesquioxane (AP-OSS) on the kinetics of *in situ* synthesis of thermostable hybrid organic-inorganic nanocomposites based on PCN and thermophysical properties of the nanocomposites obtained depending on the content of the nanofiller used.

EXPERIMENT AND DISCUSSIONS OF THE RESULTS. The cyanate ester monomer used in this work was 1,1-bis(4-cyanatophenyl) ethane (DCBE, Primaset LECy from Lonza, Switzerland). The nanosized reactive organically functionalized OSS, aminopropyl oligomeric silsesquioxane (AP-OSS) was synthesized by the hydrolysis and polycondensation of trifunctional monomer 3-aminopropyltrimethoxysilane (see below for the further details). 3-Aminopropyltrimethoxysilane (APTMS), ethanol, acetonitrile and tetrabutylammonium hydroxide were purchased from Sigma-Aldrich and used as received.

AP-OSS was prepared following the method described in the literature [24] (with some modifications). 7 mL of distilled water, 4 mL

of anhydrous ethanol, 1 mL of acetonitrile, and 0.7 mL of tetrabutylammonium hydroxide (10% aqueous solution) were put into a three-neck flask equipped with a mechanical stirrer and a condenser, and mixed by stirring (1100 rpm). 3-aminopropyltrimethoxysilane (17.9 g) was added dropwise into the mixture for 10 min at vigorous stirring (800 rpm). The reaction was conducted at 50 °C for 24 h. A straw gelatinous product was yielded during the reaction. The product was washed with acetonitrile for three times, and finally, it was dried under reduced pressure at 70 °C for 24 h. A white crystalline product was obtained (the yield was 94%).

Different content of the nanofiller obtained, i.e. AP-OSS (0, 0.1, 0.5 and 1 wt %) was added to the liquid DCBE (~200 mg) and thoroughly grinded in an agate mortar for ~10 min at the ambient temperature until a transparent, i.e. homogenous, mixture was formed. Then the resulting mixture (~10 mg) was placed in a hermetic aluminium pan for dynamic curing during DSC measurements.

¹H-NMR spectra were performed using Varian VNMRs spectrometer (Agilent Inc., USA) at 400 MHz at temperature of about 20 °C. The spectra were recorded in deuterated DMSO.

FTIR spectra were recorded using a Tensor 37 spectrometer (Bruker Daltonics Inc., Germany) at room temperature in the range of 4000–600 cm⁻¹. The sample was pressed into pellets with KBr.

Matrix-assisted UV-MALDI-TOF mass spectroscopy was performed using an Autoflex II (Bruker Daltonics Inc., Germany) equipped with a pulsed nitrogen laser ($\lambda = 337$ nm). The selected matrix was 2,5-dihydroxybenzoic acid. Sample was irradiated just

above the threshold laser power to obtain molecular ions.

Differential scanning calorimetry (DSC) with Discovery DSC 25 Differential Scanning Calorimeter (TA Instruments, USA) was used to estimate the effect of the nanofiller on the kinetic characteristics of polycyclotrimerization of DCBE, i.e. the duration of induction period (τ_i) and total reaction time (τ_{tot}), the maximal rate of reaction (W_{max}), temperature of exothermic peaks ($T_{p(max)}$), total enthalpy of reaction (ΔH_{tot}), conversion of cyanate groups (α) etc. For nanocomposites synthesized the glass transition temperature, T_g , heat capacity jump, ΔC_p , and other thermophysical characteristics were found. The first and second scan with the heating rate of 5 and 20 °C/min, respectively, over the temperature range from 25 to 350 °C in nitrogen atmosphere were performed.

Fig.1 represents the FTIR spectrum of AP-OSS synthesized. The wide and intensive peaks at 3431 and 3378 cm⁻¹ are attributed to the stretching vibration and at 1638 and 1599 cm⁻¹ to bending vibration of N–H in NH₂ groups. There is also some weak shoulder at 3308 cm⁻¹ that belongs to O–H stretching of the OH groups. The strong double peak at 2929 and 2866 cm⁻¹ corresponds to the C–H stretching of the CH₂ groups in the aminopropyl fragment. The absorption band at 1122 cm⁻¹ is the characteristic vibration of Si–O–Si bond. The absorption peaks at 1027 and 859 cm⁻¹ are attributed to the special characteristic vibration of silsesquioxane cage Si–O–Si framework. The peak at 757 cm⁻¹ relates to the bending vibration of Si–C bond in Si–CH₂. So, the FTIR spectrum of the product synthesized gives good assignment to the structure of AP-OSS [24].

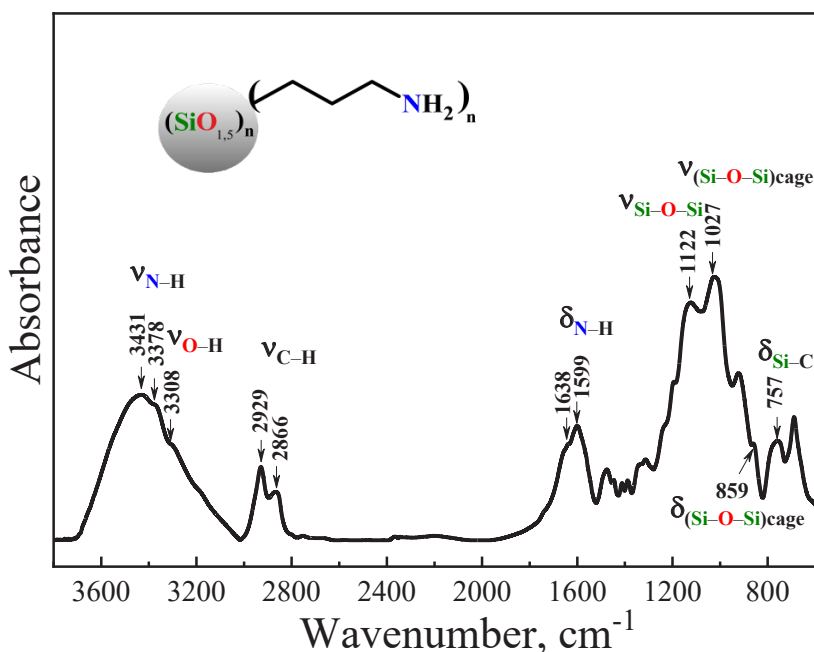
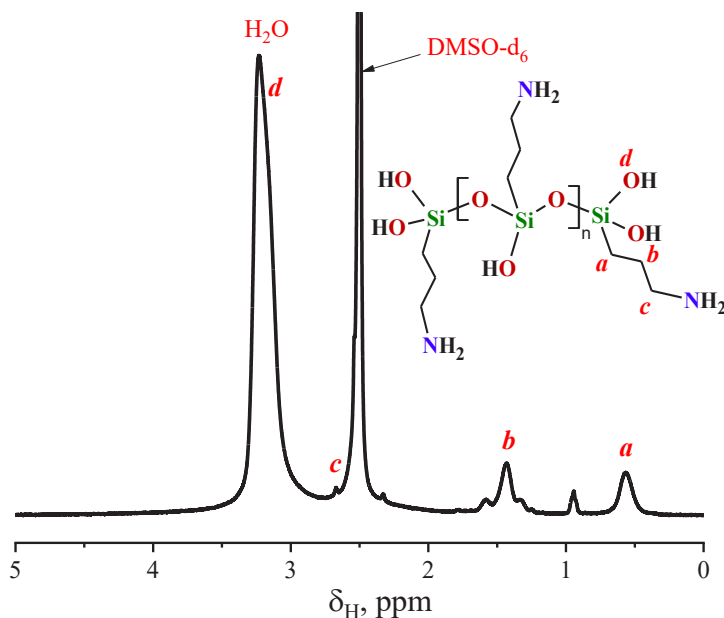


Fig.1. FTIR spectra of AP-OSS.

Fig.1 shows the ^1H NMR spectrum of AP-OSS in DMSO-d_6 . Four peaks with chemical shifts of 0.56 ppm (CH_2 in the α position to the silicon atom (*a*)), 1.43 ppm (CH_2 in the β position to the silicon atom (*b*)), 2.67 ppm (CH_2 in the α position to the primary amino group

(*c*)) and 3.26 ppm (OH-group (*d*)), appear in the spectrum [27]. Each of them is assigned to one type of the hydrogen atoms of the same chemical environment, further supporting the structure of AP-OSS prepared.

Fig. 2. ^1H NMR spectra of AP-OSS (DMSO-d_6).

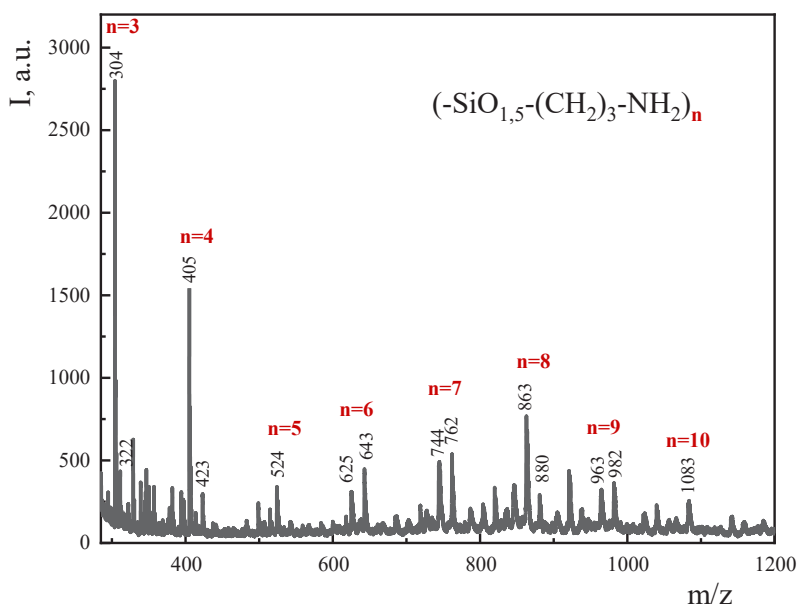


Fig. 3. Mass spectrum of the synthesized AP-OSS.

The analysis of the MALDI-TOF mass spectrum (Fig.3) of the synthesized AP-OSS shows the predominantly singly charged protonated ions, indicating that the degree of oligomerization within this silsesquioxane ranges from $n = 3$ to 10. It can be seen that the m/z signal peaks of AP-OSS are distributed between 300 and 1200, and the signal peaks with different m/z values correspond to AP-OSS with different numbers of Si atoms, means to the atomic fragments of the condensate $(\text{SiO}_{1.5}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2)_n$ with $m/z = (110 \text{ D})_n$ at different values of the n index, as well as their products of altered composition due to incomplete synthesis reaction or destruction under the laser excitation. The spectrum shows the difference in the atomic composition of the synthesized fragments with even and odd n index. Thus, AP-OSS complexes with odd indices 7 and 9 include an atomic fragment with a lower oxygen content $\text{SiO} - ((\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2)$ with m/z 102 D. The presence of fragments with different oxygen content in the condensate structure leads to reduction in the atomic weight of

the condensate and a shift of its mass line by $m/z = 8 \text{ D}$.

Besides, there is AP-OSS structure with $n = 9$ and m/z 990 D, built only by complexes with $m/z = 110 \text{ D}$, where the atomic group with m/z 27 D (NCH or CH_2CH) is absent. The complexes with even values of $n = 6, 8$ and 10 have the incomplete content due to vacancies of atomic groups with $m/z = 17 \text{ D}$ (OH) and 26 D (NC or HCCH) in the AP-OSS space structures with $n = 9$ and m/z 990 D, built only by $(\text{SiO}_{1.5}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2)$ fragments.

Note, that the condensate with $n = 8$ is completely formed by eight fragments of $(\text{SiO}_{1.5}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2)$ is detected. However, at lower index values, when $n = 5$, line m/z 524, the AP-OSS condensate is formed by five fragments with m/z 110 D without the NC or CHCH (m/z 26) atomic groups. The line with m/z 423 and $n = 4$ indicates the formation of an AP-OSS complex built by four fragments $(\text{SiO}_{1.5}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2)$ without one hydroxyl group.

Thus, as a result of the synthesis, an AP-OSS condensate was obtained, whose

the spatial structure is built by complexes ($\text{SiO}_{1.5}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$), which include fragments of $\text{SiO} - ((\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2)$ with a lower oxygen content and is characterized by the presence of vacancy clusters related with atomic groups OH, NC, CHCH, NCH, H_2CCH .

Tab. 1 gives the approximate structures of AP-OSS corresponding to different m/z calculated values. It can be seen that the m/z value of 880 represents the completely condensed cage T_8 structures; the m/z values of 763 and 863 represent the incompletely condensed polygonal cage T_7 and T_8 structures containing Si-OH. In the incomplete condensation structure, it is noted that the actual molecular mass of some structures is inconsistent with the m/z

value. For example, in the T_9 structure, the calculated molecular weight is 999, but there is a signal peak with m/z value of 982 [28]. The difference between the m/z value of 982 and the calculated molecular weight of 999 is 17, which is exactly the mass number of 1 OH-group. Similarly, in the T_8 structure, the calculated molecular weight of the incomplete condensation structure with Si-OH is 898, and the actual m/z value is 863. The difference between the m/z value and the calculated molecular weight is 34, which is the mass number of 2 OH-groups. The reason for this phenomenon may be that a part of the incompletely condensed AP-OSS dropped OH-groups during the detection process [28].

Table 1.

Structures of AP-OSS.

m/z	Molecular structure	Molecular weight	Type
304	$\text{Si}_3\text{O}_3(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)_3(\text{OH})_3-3\text{OH}$	357	T_3
322	$\text{Si}_3\text{O}_3(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)_3(\text{OH})_3-2\text{OH}$	357	T_3
423	$\text{Si}_4\text{O}_5(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)_4(\text{OH})_2-2\text{OH}$	458	T_4
643	$\text{Si}_6\text{O}_7(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)_6(\text{OH})_4-3\text{OH}$	697	T_6
744	$\text{Si}_7\text{O}_9(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)_7(\text{OH})_3-3\text{OH}$	797	T_7
762	$\text{Si}_7\text{O}_9(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)_7(\text{OH})_3-2\text{OH}$	797	T_7
863	$\text{Si}_8\text{O}_{10}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)_8(\text{OH})_2-2\text{OH}$	898	T_8
880	$\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)_8$	880	T_8
982	$\text{Si}_9\text{O}_{13}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)_9(\text{OH})_1-1\text{OH}$	999	T_9

Possible parallel and sequential chemical reactions, which can occur during the synthesis of AP-OSS are presented in Fig. 4. They include hydrolysis, alcohol condensation, water condensation of APTMS [24] followed by hydrolysis, polymerization, intramolecular condensation of the intermediate products obtained with formation of fully condensed POSS or

silene structures (in the Fig. 5, as example, the structures with $n=4$ are shown). The formation of a fully condensed polyhedral silsesquioxane is favored in-solution as it is catalyzed by the acidic environment. On the other hand, the formation in solution of Si=C bonds in silenes is less possible [29].

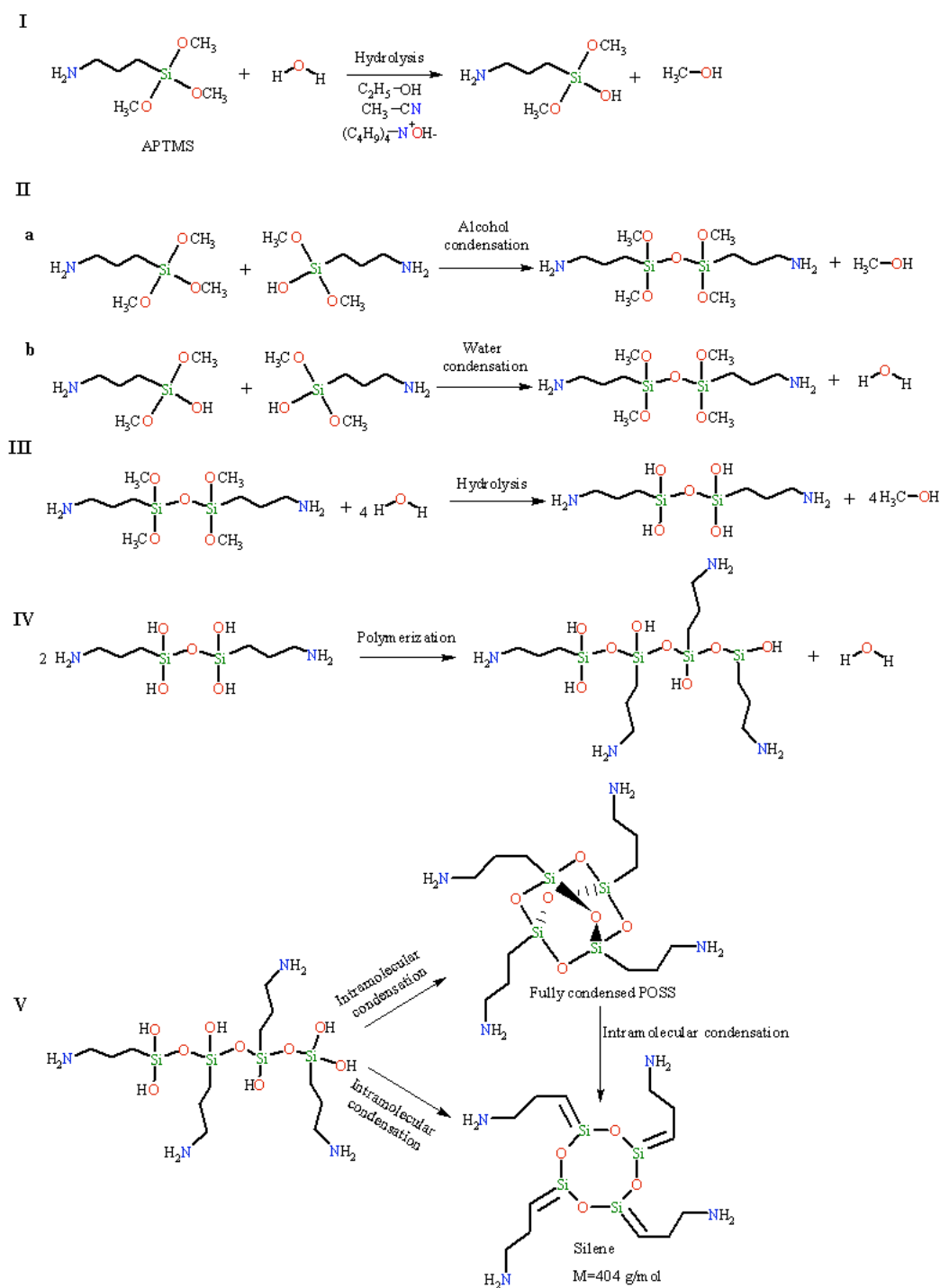


Fig. 4. Possible reactions, which occur during synthesis of AP-OSS ($n=4$) from APTMS with formation of a fully condensed POSS or silene by intramolecular condensation [24, 29].

The acceleration effect of the AP-OSS on polycyclotrimerization of DCBE [1, 2] was observed at DSC investigation. Fig. 5 shows the DSC thermograms of polycyclotrimerization and the time dependence of the conversion of

cyanate groups for the individual DCBE and DCBE/AP-OSS compositions with different AP-OSS content. The main kinetic characteristics are provided in Tab. 2.

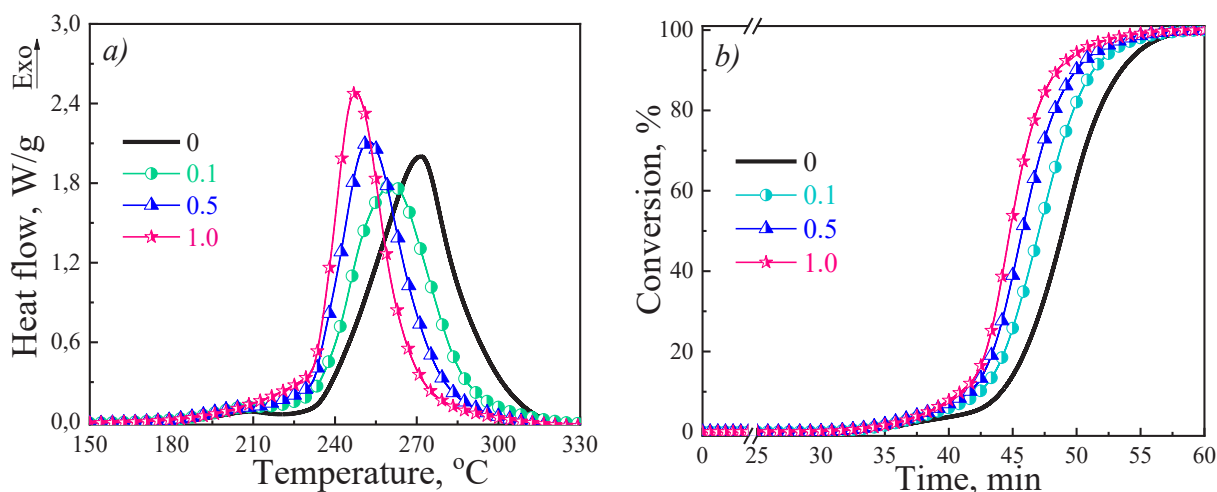


Fig. 5. DSC kinetic profiles (a) and time dependencies of conversion (b) for the individual DCBE and DCBE/AP-OSS compositions (AP-OSS content is indicated in the plot).

It is clear from the data provided in Tab. 2 that the incorporation and increase of the AP-OSS content significantly change the kinetic characteristics of DCBE polycyclotrimerization. This is confirmed by the fact that τ_i and τ_{end} decrease by ~6.5 % and 2–5 %, respectively, $T_{p(max)}$ reduces by 11–24 °C, W_{max} increases by 0.4–6.1 %/min, the ΔH_f value for synthesis of PCN/AP-OSS networks decreases as well compared to pure PCN. As far as primary amino groups exhibit high reactivity towards cyanate groups [30, 31], it is expected that the amino groups on a surface of AP-OSS nanoparticles chemically interact with the $-O-C\equiv N$ groups of the DCBE molecules during the *in situ* synthesis of the nanocomposite samples. This process results in the covalent embedding of

AP-OSS into the forming PCN matrix. The chemistry of the embedding process is schematically shown in Fig. 6. Isourea fragments formed are supposed to be a good catalyst for polycyclotrimerization of cyanate ester resins [30].

In addition, the processes of incorporation and conversion occur with the heat release and they are the first kind of phase transition. The thermal effect of the transition is characterized by a non-monotonic dependence of its intensity on the AP-OSS content Fig. 5a), whereas the embedding rate of AP-OSS complexes and formation of hybrid composites smoothly increases with growing AP-OSS content. The behavior of thermodynamic parameters indicates that the conversion process has an island character. At a low AP-OSS content, the

formation of the hybrid PCN/AP-OSS network realizes in the vicinities of localization of separated complexes AP-OSS, while with rise of

their content the hydride conversion occurs in the entire reaction volume and its speed increases with the value of released heat.

Table 2.

Kinetic parameters of DCBE, DCBE/AP-OSS polymerization and thermal characteristics of synthesized PCN/AP-OSS nanocomposites.

Characteristics	AP-OSS content, wt.%			
Reactive DCBE/AP-OSSblends	0	0.1	0.5	1.0
Induction period, τ_i , min	30.7	28.8	28.4	28.5
Reaction end time, τ_{end} , min	59.0	57.8	56.6	56.0
Maximum reaction rate, W_{max} , %/min	12.3	12.7	14.5	18.4
Time to reach W_{max} , τ_{max} , min	49.4	47.3	45.5	44.5
Total time of reaction, τ_{tot} , min	28	29	28	28
Temperature at W_{max} , $T_{p(max)}$, °C	272	261	253	248
Conversion of cyanate groups at W_{max} , α , %	56.2	53.1	47.3	45.3
Total enthalpy of reaction, ΔH_{tot} , J/g	984	842	873	818
PCN/AP-OSS nanocomposites				
T_g , °C	285,6	286,6	282,6	281,8
$T_{g(onset)}/T_{g(end)}$, °C/°C	278/293	279/294	276/290	274/289
ΔT_g , °C	15	15	14	15
ΔC_p , J/g.°C	0.245	0.227	0.240	0.156

Using DSC method (Fig.7) it was found out that, as for the individual PCN, high values of T_g are observed for the synthesized PCN/AP-OSS nanocomposites (Tab.2). However, with an increase in the AP-OSS content by 10 times (from 0.1 wt.% to 1.0 wt.%), the T_g value slightly decreases from $T_g = 286.6^\circ\text{C}$ to $T_g = 281.8^\circ\text{C}$, respectively. One can suppose that the nanoparticles of AP-OSS embedded into the PCN network structure play the role of the additional inorganic network junctions. This phenomenon should limit the relaxation of the kinetic

segments of the polymer chains in the hybrid PCN/AP-OSS network that leads to increasing T_g value and decreasing the ΔC_p . However, at the same time, the presence of a significant number of flexible linear organic fragments out of cage of AP-OSS nanoparticles can facilitate the relaxation of the kinetic segments of the hybrid network formed and lead to a decreasing T_g value. The total effect of these two competitive processes provides the close values of T_g for individual PCN and PCN/AP-OSS nanocomposites. It is worth noting that for the

sample with the highest content of nanofiller (1.0 wt.%), a significant decrease (~ 1.6 times) of the ΔC_p value is observed compared to the unfilled PCN matrix. It is known that this is a manifestation of an increase in the density of

network junctions for crosslinked polymers [32]. It can be concluded that the PCN/AP-OSS nanocomposite sample with 1.0 wt.% of AP-OSS demonstrates the highest crosslinked density.

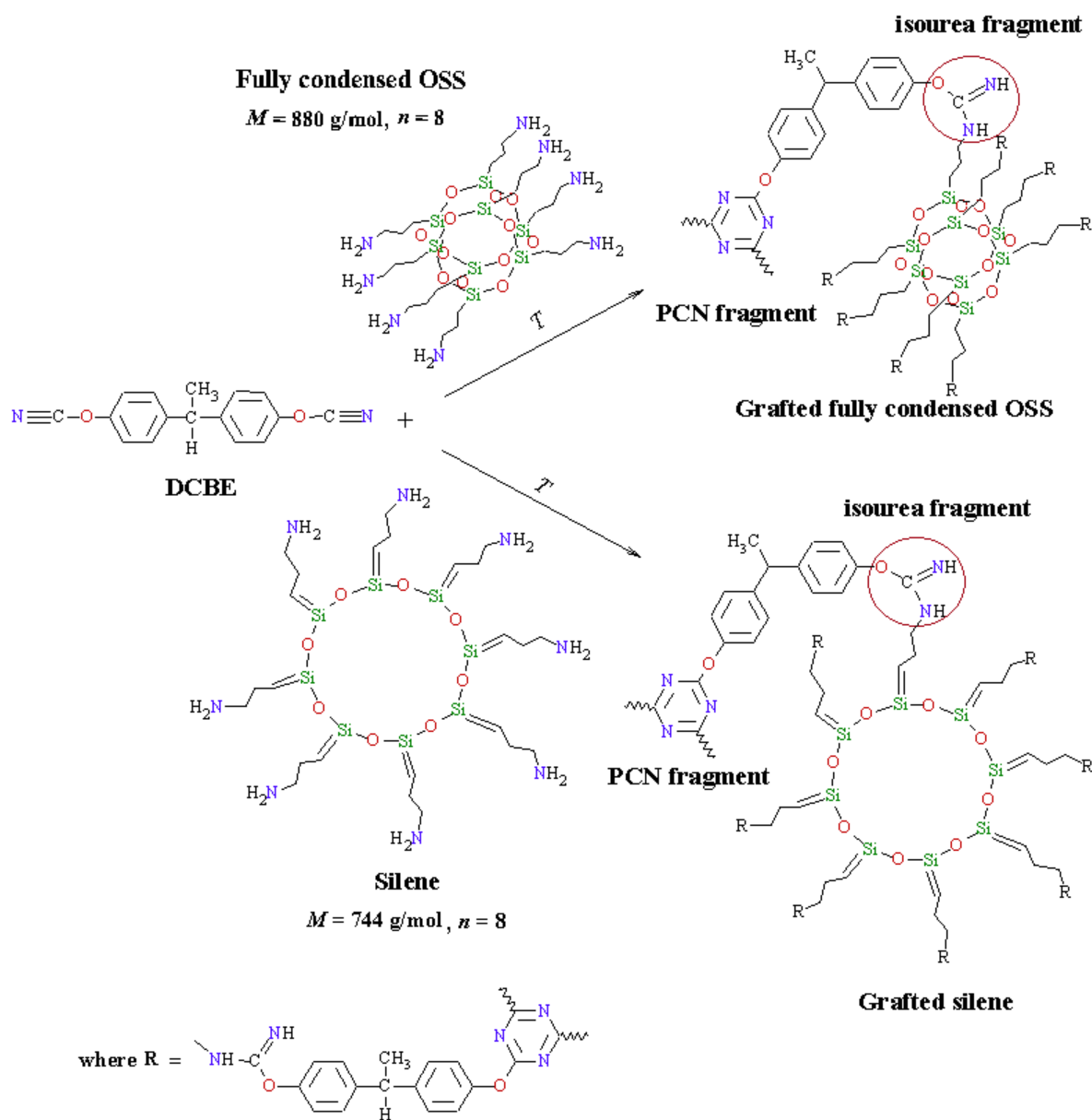


Fig. 6. Schematic presentation of the initial stage of chemical incorporation of AP-OSS particles into the growing PCN network (example for $n = 8$).

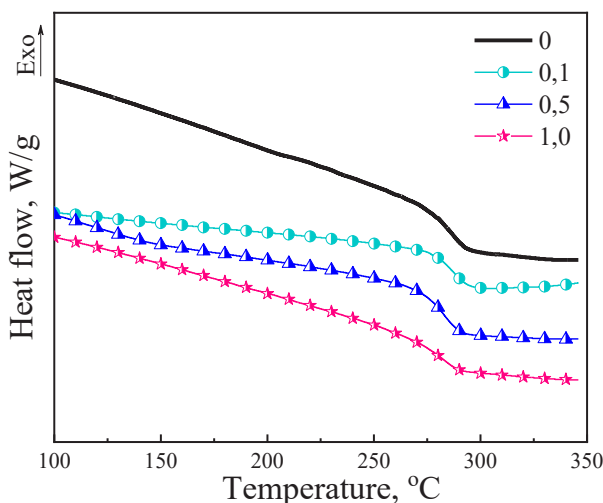


Fig. 7. DSC thermograms (2nd scan) for the neat PCN and PCN/AP-OSS nanocomposites formed.

CONCLUSIONS. In this work, the reactive amino-functionalized AP-OSS has been synthesized and characterized, the effect of the AP-OSS content (0.1–1.0 wt.%) on the kinetics of polycyclotrimerization of DCBE was studied by using dynamic DSC method. AP-OSS was prepared in high yield by hydrolysis and polycondensation of $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ monomer in the mixture of acetonitrile and ethanol, with tetrabutyl ammonium hydroxide (But_4NOH) as the catalyst. The chemical structure of the synthesized AP-OSS was confirmed by the results of FTIR and ^1H NMR spectroscopy, as well as by MALDI-TOF methods. The predominantly singly charged protonated ions, indicating that the degree of oligomerization within this silsesquioxane ranges from $n = 3$ to 10 were found by MALDI-TOF method. It was found that AP-OSS accelerated the polycyclotrimerization of DCBE allowing decreasing the final temperature and time of PCN network synthesis, the higher content of the AP-OSS the higher acceleration effect has been

observed. As far as during the *in situ* synthesis of the PCN/AP-OSS nanocomposites, the amino groups on a surface of AP-OSS nanoparticles can chemically interact with $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ -groups of DCBE with formation of isourea fragments, the covalent embedding of AP-OSS into the growing PCN matrix with formation of the hybrid PCN/AP-OSS network occurs. It was found also that all synthesized PCN/AP-OSS nanocomposites have high T_g values ($T_g > 280^\circ\text{C}$) similar to individual PCN. A slight decrease in T_g (from 286.6°C to 281.8°C , respectively) and ΔC_p (by 1.6 times compared to PCN) at increasing amount of the AP-OSS used was observed. It was explained by the competition of two factors: 1) the presence of a number of flexible linear fragments of AP-OSS in the hybrid crosslinked matrix promotes the relaxation of the kinetic segments of the hybrid network and leads to a decrease in the T_g value; 2) incorporation into the PCN network of the inorganic nanoparticles, which act as the additional network junctions increases a crosslink density of the network hindering relaxation and increasing T_g value of the hybrid network. The synthesized and investigated PCN/AP-OSS nanocomposites belong to the class of high-performance thermostable polymer materials with controlled structure and properties suitable for application in extreme conditions.



The work was performed with the financial support of the National Academy of Sciences of Ukraine and the “Centre National de la Recherche Scientifique” through French-Ukrainian International Research Project “POLYTHERMAT”. Sincere thanks from D. M. Shulzhenko for the partial financial support of this work with in the framework of the “NADIYA”-Engineering Scholarship (2024) from the French Embassy in Ukraine.

**КАТАЛІТИЧНИЙ ВПЛИВ 3-АМІНОПРОПІЛОЛІГО-
МЕРНОГО СИЛСЕСКВІОКСАНУ НА КІНЕТИКУ
ФОРМУВАННЯ ТЕРМОСТІЙКИХ ГІБРИДНИХ
НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЦІАНУ-
РАТНОЇ СІТКИ**

Д. М. Шульженко^{1,2}, О. П. Григор'єва^{1*},
М. А. Гуменна¹, Є. В. Полункін³,
Б. М. Горелов⁴, О. М. Файнлейб^{1*}, Д. Іранде²

¹Інститут хімії високомолекулярних спо-
лук НАН України;

²Université de Strasbourg, CNRS, Institut Char-
les Sadron,

UPR 22, Strasbourg, France;

³Інститут біоорганічної хімії та нафтохі-
мії ім. В. П. Кухаря НАН України;

⁴Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка
НАН України.

email: fainleib@i.ua

У цій роботі було синтезовано і дослі-
джено реакційно здатний 3-амінопропіл-
олігомерний силсесквіоксан (AP-OSS) та
визначено вплив AP-OSS залежно від його
вмісту (0,1–1,0 мас.%) на кінетику поліци-
клотримеризації диціанового естеру біс-
фенолу Е (ДЦБЕ) з використанням методу
динамічної ДСК. AP-OSS був отриманий
шляхом гідролізу та поліконденсації 3-амі-
нопропілтриметоксисилану з суміші аце-
тонітрилу та етанолу, з гідроксидом тетра-
бутиламонію (But_4NOH) як каталізатором.
Хімічну структуру синтезованого AP-OSS
було підтверджено результатами ФТІЧ та

¹H ЯМР-спектроскопії, а також методом
MALDI-TOF. На ФТІЧ-спектрах виявле-
но широкі та інтенсивні смуги поглинань
валентних коливань із максимумами за
 $\nu \approx 3431 \text{ cm}^{-1}$ і $\nu \approx 3378 \text{ cm}^{-1}$ та смуги поглинань
деформаційних коливань із максимумами
за $\delta \approx 1638 \text{ cm}^{-1}$ та $\delta \approx 1599 \text{ cm}^{-1}$ зв'язку N–H
у групах NH_2 , а також смуги поглинань за
 $\nu \approx 1027$ та $\delta \approx 859 \text{ cm}^{-1}$, які відносять до харак-
терних вібрацій сил сесквіоксанового ядра
Si–O–Si. Методом MALDI-TOF було вияв-
лено переважно однозарядні протоновані
іони, що вказує на те, що ступінь олігоме-
ризації в цьому силсесквіоксані коливається
від $n = 3$ до 10. Було виявлено, що AP-OSS
прискорює поліциклотримеризацію ДЦБЕ,
що зумовлює зменшення кінцевої темпера-
тури та часу синтезу поліціануратної сітки
(ПЦС), при цьому що вищий вміст AP-OSS,
то вищий ефект прискорення реакції. Вва-
жаємо, що під час *in situ* синтезу гібридних
ПЦС/AP-OSS наноккомпозитів аміногрупи
на поверхні наночастинок AP-OSS хімічно
взаємодіють з ціанатними групами ДЦБЕ
з утворенням фрагментів ізосечовини,
що забезпечує ковалентне вбудовування
AP-OSS у ПЦС-матрицю, що формується.
Методом ДСК встановлено, що всі синте-
зовані гібридні ПЦС/AP-OSS-наноккомпозити
мають високі температури склування
($T_{\text{ск}} > 280^\circ\text{C}$), що дозволяє їх класифікувати
як термостійкі полімерні матеріали.

Ключові слова: ціанатестерні смоли,
олігомерний силсесквіоксан, поліціанурат,
кінетика синтезу, ефект прискорення.

REFERENCES

1. Hamerton I. [ed.] Chemistry and technology of cyanate esterresins. Chapman&Hall: London. UK. 1994. 357p.
2. Fainleib A. Thermostable Polycyanurates. Synthesis, Modification, Structure and Properties. A. Fainleib (ed). Nova Science Publisher: New York. 2011. 362 p.
3. McConnell V.P. Resins for the Hot Zone, Part II: BMIs, CEs, benzoxazines and phthalonitriles. *High-performance composites*. 2009. **21**. 49–54. Available online: <https://www.compositesworld.com/articles/resins-for-the-hot-zone-part-ii-bmis-ces-benzoxazinesand-phthalonitriles> (accessed on 18 August 2009).
4. Ratna D. Handbook of Thermoset Resins. Chapter 2.10, p. 132-153, 2009. iSmithersShawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, United Kingdom. ISBN: 978-1-84735-410-5
5. Kandelbauer A. Cyanate Ester Resins. Chapter 11. In: Dodiuk H., editor. Handbook of Thermoset Plastics. 4nd ed. Elsevier Inc.; 2022. 587–617pp. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821632-3.00004-X>
6. Grigoryeva O., Fainleib A., Starostenko O., Shulzhenko D., Riosde Anda A., Gouanve F., Espuche E., Grande D. Effect of amino-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes on structure-property relationships of thermostable hybrid cyanate esterres in based nanocomposites. *Polymers*. 2023. **15**(24): 4654. <https://doi.org/10.3390/polym15244654>
7. Landis L. Structural thermoset compounds and their primary applications. IDI Composites International (https://idicomposites.com/pdfs/stc_white_paper.pdf) [21 July 2021].
8. Zhang W., Camino G., Yang R.. Polymer/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites: An overview of fire retardance. *Progress in Polymer Science*. 2017. **67**: 77–125. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.09.011>
9. Liang K., Li G., Toghiani H., Koo J.H., Pittman C.U.Jr. Cyanateester/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites: Synthesis and characterization. *Chemistry of Materials Journal*. 2006. **18**: 301–312. <https://doi.org/10.1021/cm051582s>
10. Pittman C.U.Jr., Li G.-Z., Ni H. Hybrid inorganic/organic crosslinked resins containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes. *Macromolecular Symposia*. 2003. **196**: 301–325. <https://doi.org/10.1002/masy.200390170>
11. Liang K., Toghiani H., Pittman C.U.Jr. Synthesis, morphology and visco elastic properties of epoxy/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) and epoxy/cyanateester/POSS nanocomposites. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2011. **21**: 128–142. <https://doi.org/10.1007/s10904-010-9436-8>
12. Lin Y., Jin J., Song M., Shaw S.J., Stone C.A. Curing dynamics and network formation of cyanate esterresin/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites. *Polymer*. 2011. **52**: 1716–1724. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.02.041>
13. Cho H.-S., Liang K., Chatterjee S., Pittman C.U.Jr. Synthesis, morphology, and viscoelastic properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites with epoxy and cyanate ester matrices. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2005. **15**: 541–543. <https://doi.org/10.1007/s10904-006-9008-0>
14. Liang K., Toghiani H., Li G., Pittman C.U. Jr. Synthesis, morphology, and viscoelastic properties of cyanateester/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2005. **43**: 3887–3898. <https://doi.org/10.1002/pola.20861>
15. Zhang Z., Liang G., Wang X., Adhikari S., Pei J. Curing behavior and dielectric properties of amino-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane/cyanate esterres in hybrids. *High Performance Polymers*. 2013. 1–9.

- <https://doi.org/10.1177/0954008312469234>
16. Zhang Z., Liang G., Wang X. Epoxy-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane/cyanate ester resins inorganic-inorganic hybrids with enhanced mechanical and thermal properties. *Polymer International*. 2014. **63**: 552–559.
<https://doi.org/10.1002/pi.4557>
 17. Starostenko O., Bershtein V., Fainleib A., Egorova L., Grigoryeva O., Sinani A., Yakushev P. Thermostable polycyanurate-polyhedral oligomeric silsesquioxane hybrid networks: synthesis, dynamics and thermal behavior. *Macromolecular Symposia*, 2012. **316**: 90–96.
<https://doi.org/10.1002/masy.201250612>
 18. Bershtein V., Fainleib A., Egorova L., Grigoryeva O., Kirilenko D., Konnikov S., Ryzhov V., Starostenko O., Yakushev P., Yagovkina M., Saiter J.-M. The impact of ultra-low amounts of introduced reactive POSS nanoparticles on structure, dynamics and properties of densely cross-linked cyanate ester resins. *European Polymer Journal*. 2015. **67**: 128–142.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.022>
 19. Starostenko O., Grigoryeva O., Fainleib A., Saiter J.M., Youssef B., Grande D. Effect of epoxy-functionalized POSS on thermal stability of nanocomposites based on crosslinked polycyanurates. *Polimernyi Zhurnal*. 2014. **36**: 233–244. http://polymerjournal.kiev.ua/wp-content/uploads/2016/06/3_233_244Starostenko.pdf
 20. Grigoryeva O.P., Starostenko O.N., Gusakova K.G., Fainleib A.M., Saiter J.M., Youssef B., Grande D. Effect of epoxy functionalized POSS on chemical structure and viscoelastic properties of polycyanurate based nanocomposites. *Polimernyi Zhurnal*. 2014. **36**: 341–351.
http://nbuv.gov.ua/UJRN/Polimer_2014_36_4_4
 21. Bershtein V., Fainleib A., Yakushev P., Kirilenko D., Egorova L., Grigoryeva O., Ryzhov V., Starostenko O. High performance multifunctional cyanate ester oligomer-based network and epoxy-POSS containing nanocomposites: Structure, dynamics, and properties. *Polymer Composites*. 2020. **41**: 1900–1912.
<https://doi.org/10.1002/pc.25506>
 22. Shulzhenko D., Starostenko O., Grigoryeva O., Michely L., Fainleib A., Grande D. Curing kinetics of cyanate ester resin in the presence of different inorganic nanoparticles and thermal properties of the nanocomposites synthesized. 2022 IEEE 12th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP). Krakow, Poland. 2022: 1–4.
 23. Grigoryeva O., Shulzhenko D., Gusakova K., Starostenko O., Fainleib A., Grande D. Catalytic effect of *N*-phenylaminopropyl polyhedral oligomeric silsesquioxane in the synthesis of hybrid nanocomposites based on polycyanurate. *Polimernyi Zhurnal*. 2024. **46** (1): 3–14.
<https://doi.org/10.15407/polymerj.46.01.003>
 24. Zhang Z., Liang G., Lu T. Synthesis and characterization of cageocta(aminopropylsilsesquioxane). *Journal of Applied Polymer Science*. 2006. **103**(4): 2608–2614.
<https://doi.org/10.1002/app.25304>
 25. Gumenna M. A. Synthesis and research of polyhedral oligo silsesquioxane polyols and organic-inorganic composites based on them: dis. ... cand. chem. science : 02.00.06. Kyiv. 2008. 135 p. (in Ukrainian).
 26. Gumenna M. A., Klymenko N. S., Stryutsky A. V., Shevchuk A. V., Kravchenko V. V., Shevchenko V. V. Oligomeric silsesquioxanes containing rhodamine B dye in an organic framework. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2019. **85**(4): 71–80. (in Russian)
 27. Mori H., Lanzendörfer M. G., Müller A. H. E., Klee J. E. Silsesquioxane-Based Nanoparticles Formed via Hydrolytic Condensation of Organotriethoxysilane Containing Hydroxy Groups. *Macromolecules*. 2004. **37**(14): 5228–5238.
<https://doi.org/10.1021/ma035482o>
 28. Dong Y., Zhang Z., Yang R. Synthesis and characterization of aminopropyl oligomeric

- silsesquioxane and its amidation products. *China Plastics*. 2022. **36**(8): 1–9.
29. Dimzon I. K. D., Frömel T., Knepper T. P. Characterization of 3-Aminopropyl Oligo-silsesquioxane. *Analytical Chemistry*. 2016. **88**(9): 4894–4902.
doi:10.1021/acs.analchem.6b00732
30. Bauer J., Bauer M. Curing of cyanates with primary amines. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2001. **202**: 2213–2220.
31. Zhou J., Guo K., Wang F., Zhu Y., Qi H. Cure behavior and mechanism of cyanate ester with aromatic amines at room temperature. *High Performance Polymers*. 2023. **35**(10): 977–990.
<https://doi.org/10.1177/09540083231199969>
32. Bershteina V., Fainleib A., Egorova L., Grigoryeva O., Kirilenko D., Konnikova S., Ryzhova V., Starostenko O., Yakusheva P., Yagovkina M., Saiter J.-M. The impact of ultra-low amounts of introduced reactive POSS nanoparticles on structure, dynamics and properties of densely cross-linked cyanate ester resins. *European Polymer Journal*. 2015. **67**: 128–142.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.022>

Стаття надійшла 14.03.2024.