

## Influence of Dopant Type on the Color Gamut of a Polypyrrole Electrochromic Layer

Maryam Bayat<sup>1</sup>, Hossein Izadan<sup>1\*</sup>, Carlos Aleman<sup>2</sup>, Ferancesc Estrany<sup>2</sup>, Dariush Semnani<sup>1</sup>,  
Mohammad Dinari<sup>3</sup>, and Gonzalo Guirado<sup>2</sup>

1. Department of Textile Engineering, Isfahan University of Technology, P.O. Box 8415683111, Isfahan, Iran
2. Departament d'Enginyeria Química, EEBE, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Spain
3. Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, P.O. Box 8415683111, Isfahan, Iran

Received: 22 October 2021, Accepted: 6 February 2022

### Abstract

The color behavior of the polypyrrole electrochromic films (PEFs) doped with three types of dopants; perchloride ( $\text{ClO}_4^-$ ), the anionic surfactant of sodium dodecyl sulfate (SDS), and dye molecule of acid red 18 (AR18) was analyzed with a spectroelectrochemical device. The spectroelectrochemical properties of the films were obtained at different potentials between  $\pm 1\text{V}$  and in the wavelength range of 300-1100 nm. The color coordinates of the films were calculated using CIELAB, CIExyY, and the RGB of characterized display color spaces. The results showed that the color of the PEFs at neutral and redox states can be changed by the use of different dopants, especially the dye molecule. Also, in the presence of the AR18, the color gamut of the PEFs changed and expanded. In addition, the CIELAB color differences between reduction (-1V) and oxidation (+1V) states in PPy/ $\text{ClO}_4^-$ , PPy/AR18, and PPy/SDS were 32, 38, and 42, respectively.

**Keywords:** electrochromic layer, dopant, dye molecule, spectroelectrochemistry, color gamut

(\* ) To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: izadan@iut.ac.ir

## اثر نوع دوپه کننده بر طیف رنگ های ایجاد شده در لایه الکترو رنگی پلی پیرو

مریم بیات<sup>۱</sup>، حسین ایزدان<sup>۱\*</sup>، کارلوس آلمان<sup>۲</sup>، فرانسسک استرانی<sup>۲</sup>، داریوش سمناهی<sup>۱</sup>، محمد دیناری<sup>۳</sup>، گزنالو گویرادو<sup>۲</sup>  
۱- اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی نساجی، صندوق پستی ۸۴۱۵۶۸۳۱۱۱  
۲- اسپانیا، دانشگاه پلی تکنیک کاتالونیا-بارسلونا، دانشکده مهندسی شیمی  
۳- اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۸۴۱۵۶۸۳۱۱۱

دریافت: ۱۴۰۰/۷/۳۰، پذیرش: ۱۴۰۰/۱۱/۱۷

### چکیده

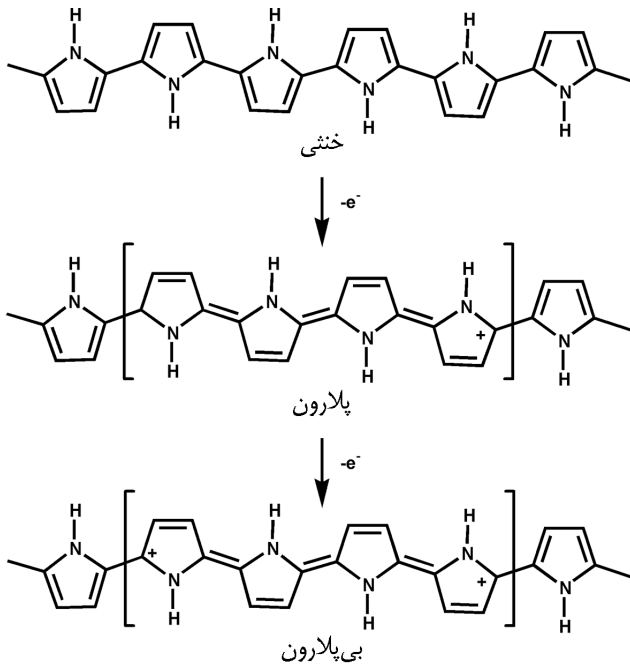
گرفتن الکترون (کاهش) پاسخ برگشت پذیر در یک یا چند خاصیت شیمی فیزیکی نشان دهد، الکترو فعال (electroactive) نام می گیرد [۱،۲]. به طور کلی، مواد الکترو فعال در محلول ها، یون ها، مولکول ها یا رادیکال ها هستند که در حالت جامد می توانند به شکل لایه نازکی بر سطح الکتروود بچسبند [۱]. در مواد الکترو فعال، تعداد الکترون و ساختار نواری پیش و پس از واکنش های اکسایش-کاهش متفاوت است. بنابراین، در حالت های مختلف اکسایش-کاهش، این مواد گذارهای الکترونی متفاوتی دارند. در نتیجه، طول موج جذب شده به وسیله الکترون ها، تغییر می کند. از این رو، رنگ مواد الکترو فعال ممکن است پیش و پس از شرکت در واکنش، متفاوت باشد. در بسیاری از موارد تغییر در ساختار نواری و در طول موج جذبی کم است و بنابراین تغییر رنگ مشهود نیست. گاهی هم طول موج جذبی در حالت اکسایش-کاهش به محدوده فرابنفش یا زیرقرمز نزدیک است که تشخیص را دشوار می سازد. تغییرات یاد شده هنگامی کاربردی می شوند که یکی از رنگ ها (پیش یا پس از اعمال جریان الکتروسیته) به طور درخور توجهی با دیگری متفاوت باشد که این اتفاق در موارد ویژه ای رخ می دهد. به طور مثال، چنانچه یکی از طول موج های جذبی در ناحیه فرابنفش و دیگری در محدوده نور مرئی باشد، تغییرات رنگ واضح است. بنابراین، در صورتی که

در این پژوهش، فیلم های الکترو رنگی پلی پیرو دوپه شده با سه نوع دوپه کننده پرکلرید ( $\text{ClO}_4^-$ )، سطح فعال آنیونی سدیم دودسیل سولفات (SDS) و مولکول رنگینه قرمز اسیدی ۱۸ (AR18) با استفاده از دستگاه طیف الکتروشیمیایی تحلیل و بررسی شد. خواص الکتروشیمیایی فیلم ها در پتانسیل های مختلف در محدوده  $-1\text{ V}$  تا  $+1\text{ V}$  و طول موج  $300-1100\text{ nm}$  به دست آمد. سپس، مختصات رنگ فیلم ها با استفاده از فضا رنگ های CIELAB، RGB و نمایشگر مشخص، محاسبه شد. نتایج نشان داد، رنگ لایه الکترو رنگی پلی پیرو در حالت های اکسایش-کاهش و خنثی می تواند به وسیله استفاده از دوپه کننده های مختلف، به ویژه مولکول رنگینه، تغییر داده شود. همچنین، با وجود AR18، طیف رنگی لایه الکترو رنگی پلی پیرو تغییر کرد و گسترده شد. افزون بر این، اختلاف رنگ ها در فضا رنگ CIELAB، بین دو حالت اکسایش و کاهش یافته در سه فیلم  $\text{PPy}/\text{SDS}$ ،  $\text{PPy}/\text{AR18}$  و  $\text{PPy}/\text{ClO}_4^-$  به ترتیب برابر با ۳۸، ۴۲ و ۳۲ بود.

واژه های کلیدی: لایه الکترو رنگی، دوپه کننده، مولکول رنگینه، طیف الکتروشیمی، طیف رنگ

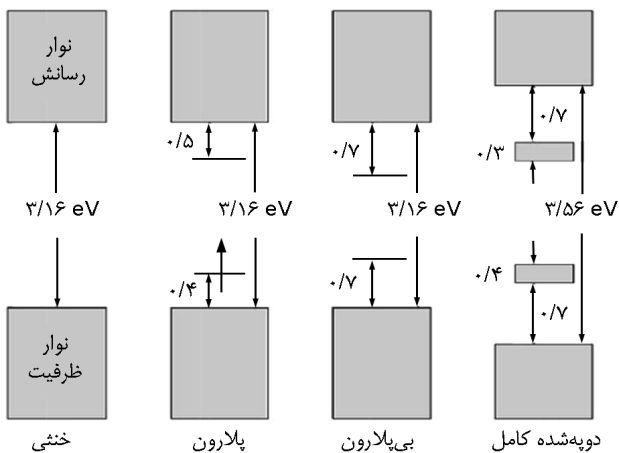
### ۱ مقدمه

چنانچه ماده ای بتواند در واکنش از دست دادن الکترون (اکسایش) یا



شکل ۱- شکل گیری پلارون و بی پلارون در زنجیر پلی پیرول [۱۶].

ترازهایی در فاصله بین نوارهای ظرفیت و رسانش منجر می شود و رسانش را در پلیمر به همراه دارد (شکل ۲). وجود دوپه کننده در پلیمر، تولید پلارون و بی پلارون می کند. دوپه شدن به طور جزئی، موجب تولید پلارون و در سطح بالاتر، تولید بی پلارون می شود. در واقع، فرایند دوپه شدن می تواند از طریق ایجاد بارهای متحرک در ساختار پلیمر، رسانندگی الکتریکی آن را افزایش دهد. هر دو نوع پلارون و بی پلارون می توانند در طول رشته پلیمری حرکت کنند. با پیشروی از پلارون به سمت دوپه شدن کامل، فاصله ترازهای ایجاد شده میان نوارهای رسانش و ظرفیت کمتر می شود و رسانش افزایش می یابد. مطابق با پژوهش های انجام گرفته، فاصله تراز



شکل ۲- نوار انرژی در حالت های مختلف در زنجیر پلی پیرول [۱۶].

این رنگ ها به خوبی قابل تشخیص باشند به آن مواد، الکترورننگی photochromic و به این پدیده الکترورننگی شدن گفته می شود [۱]. در واقع، الکترورننگی شدن فرایندی است که در آن یک گونه الکتروفعال در اثر انتقال الکترون (اکسایش-کاهش) دچار تغییر رنگ می شود. موادی که در اثر اعمال پتانسیل خارجی قابلیت تغییر رنگ بازگشت پذیر دارند، مواد الکترورننگی نامیده می شوند. نظریه الکترورننگی، نخستین بار در سال ۱۹۶۱ توسط Platt مطرح شد [۳]. طیف وسیعی از مواد الکترورننگی معدنی و آلی وجود دارند. از جمله این مواد می توان اکسیدهای معدنی [۴]، آبی لاجوردی (Persian blue) [۵،۶]، فتالوسیانین های فلزی [۵،۷]، ویولژن ها [۸،۹] و پلیمرهای رسانا [۵] را نام برد. در میان مواد الکترورننگی، پلیمرهای رسانا به دلایلی همچون انعطاف پذیری، پایداری بیشتر و آسانی تولید، مورد توجه بیشتری قرار گرفته اند [۱۰،۱۱]. بسیاری از ساختارها مانند پلی آنیلین، پلی پیرول ها، پلی فوران، پلی کربازول ها و پلی تیوفن ها که دارای حلقه های آروماتیک و پیوندهای دوگانه زیادی هستند، جزء پلیمرهای الکتروفعال به شمار می روند. با اکسایش ترکیبات آروماتیک همچون بنزن و سایر ترکیبات حلقوی، فیلم پلیمرهای رسانا بر سطح الکتروود تشکیل می شود. درحقیقت، خواص نوری پلیمرهای مزدوج با اعمال جریان و تغییر در پیوندهای مزدوج، تغییر می کنند و پلیمرها رنگی می شوند. بنابراین، رنگ این نوع خاص از پلیمرهای رسانا می تواند بین دو یا چند رنگ تغییر کند [۵].

در میان پلیمرهای رسانا، پلی پیرول و مشتقات آن از شناخته شده ترین پلیمرهای الکتروفعال رسانای یونی هستند. پتانسیل اکسایش پیرول (۰/۸ V) از سایر مونومرهای حلقوی و حتی از پتانسیل اکسایش آب نیز کمتر است. بدین دلیل در گستره وسیعی از حلال های آلی و آبی، هم به طریق شیمیایی و هم الکتروشیمیایی سنتز پذیر است [۱۲،۱۳]. درحقیقت، پلی پیرول یکی از معدود پلیمرهای رسانایی است که می تواند در محلول های آبی تولید شود [۱۴]. این در حالی است که برای مثال، پلی تیوفن به حلال های آلی برای سنتز نیاز دارد، زیرا مونومر تیوفن تنها در حلال های آلی محلول است. پلی پیرول به دلایلی چون رسانندگی زیاد، آسانی و انعطاف پذیری زیاد تولید آن، پایداری و خواص مکانیکی خوب بیش از سایر پلیمرهای رسانا مورد توجه قرار گرفته است [۱۵].

رسانش در پلیمرهای رسانا با نظریه پلارون و بی پلارون (polaron and bipolaron) تفسیر می شود. پلارون، رادیکال کاتیونی و بی پلارون، یک دی کاتیون است که بار الکترونی به طور جزئی روی چند مونومر نامستقر شده است (شکل ۱). تشکیل پلارون به ایجاد

از الکتروپلیمرشدن پلی‌پیرول دارد [۱۹،۲۹]. با توجه به اینکه پلی‌پیرول پلیمری رسانا بوده، رسانندگی الکتریکی آن، یکی از مهم‌ترین ویژگی‌ها برای کاربردهای تحلیلی است.

رسانندگی الکتریکی پلی‌پیرول، نتیجه دو عامل مهم از جمله تعداد حامل‌ها (الکترون یا حفره) و تحرک حامل‌های بار است. تحرک زیاد با مواد بلوری و دارای نظم بیشتر رخ می‌دهد. افزایش درجه دوپه‌شدن سبب افزایش چگالی حامل‌های بار می‌شود. رسانندگی الکتریکی فیلم پلی‌پیرول به شدت تحت تأثیر شرایط تولید، مانند نوع و غلظت الکترولیت یا دوپه‌کننده [۱۵،۳۱]، درجه دوپه‌شدن [۳۳]، چگالی جریان [۳۴]، دمای سنتز [۳۴،۳۵] و نوع حلال [۳۳] قرار می‌گیرد. در فرایند اکسایش-کاهش فیلم پلیمری سنتز شده، ورود و خروج آنیون یا کاتیون در ساختار موجب می‌شود که تعادل بار همواره برقرار باشد. بسته به اینکه ابعاد آنیون استفاده شده کوچک باشد یا بزرگ، نوع یون در حال تبادل متفاوت خواهد بود. آنیون‌های کوچک استفاده شده به‌عنوان دوپه‌کننده در فیلم پلی‌پیرول طی پتانسیل رفت و برگشت، به راحتی با آنیون‌های موجود در محلول الکترولیت جابه‌جا می‌شوند. در حالی که این مسئله برای آنیون‌های بزرگ میسر نیست و آن‌ها به احتمال قوی در جای خود ثابت هستند.

فرایند تبادل آنیون، مسیر شیمیایی جایگزینی را برای آماده‌سازی ترکیب پلی‌پیرول با برخی آنیون‌های ویژه و رسانا پیشنهاد می‌دهد. به عبارتی، حین فرایند اکسایش-کاهش، با قراردادن برخی آنیون‌های ویژه در الکترولیت می‌توان به ترکیب خاصی دست یافت. پس می‌توان نتیجه گرفت، نوع الکترولیت و آنیون‌های موجود در آن بر رفتار الکتروشیمیایی پلی‌پیرول بسیار اثرگذار است. یادآور می‌شود، فرایند تبادل آنیون، هیچ تغییر درخور توجهی را در ساختار پایه پلیمر به وجود نمی‌آورد. همچنین مشخص شده است، آنیون‌های بزرگ مانند پلی‌الکترولیت‌ها یا عامل‌های سطح‌فعال آنیونی استفاده شده به‌عنوان دوپه‌کننده در پلی‌پیرول در ساختار پلیمر بی‌تحرک و ثابت هستند. این دسته از دوپه‌کننده‌ها در حین فرایند کاهش الکتروشیمیایی در پلیمر آزاد نمی‌شوند. تعادل بار در این گونه ساختارها با نفوذ کاتیون از الکترولیت به درون ساختار همواره حفظ می‌شود. در نتیجه، برخلاف آنیون‌های کوچک دوپه‌شده با پلیمر، که آنیون‌ها در هنگام فرایند اکسایش-کاهش جابه‌جا می‌شوند، در فرایند الکتروشیمیایی پلی‌پیرول ترکیب شده با پلی‌آنیون‌ها، تحرک و انتقال را کاتیون‌ها برعهده می‌گیرند. پلی‌آنیون‌ها به دلیل ابعاد آن‌ها در ماتریس پلی‌پیرول حبس می‌شوند که این رخداد خود موجب پایداری و خواص مکانیکی خوبی در پلی‌پیرول می‌شود [۳۶-۳۸].

انرژی در پلی‌پیرول برابر  $3/16 \text{ e.V}$  در حالت خنثی بوده که این فاصله پس از دوپه‌شدن کامل به  $1/72 \text{ e.V}$  کاهش می‌یابد [۱۸-۱۶]. بنابراین، آنیون موجود در پلیمر (دوپه‌کننده) از عوامل متعددی است که بر ویژگی‌ها و خواص پلیمرهای رسانا اثرگذار بوده و از جمله عواملی است که بیشترین تأثیر را بر خواص کلی و پایداری گرمایی پلیمر دارد [۱۹].

با توجه به دلایل پیش‌گفته، پلی‌پیرول از قابلیت‌های فنی بالقوه برخوردار است که از جمله کاربردهای آن در سامانه‌های الکترونیک و الکترونرنگی [۲۰-۲۲]، الکتروکدکمی در خازن‌های الکترولیتی [۲۳]، حسگر [۲۴،۲۵]، فاز ثابت در سوانگاری [۲۶]، باتری‌های سبک و غشاهای جداکننده [۲۷] است. به دلیل همین ویژگی‌ها و کاربردها، در حال حاضر پلی‌پیرول یکی از فعال‌ترین زمینه‌های پژوهش در علوم و مهندسی پلیمر به‌شمار می‌رود. پلی‌پیرول، از یک ترکیب مولکولی شامل زنجیر پلیمری با بار مثبت به‌همراه آنیون‌های دوپه‌کننده تشکیل شده است. وجود آنیون‌های دوپه‌کننده تعادل بار را در ساختار پلیمر ایجاد می‌کند.

پلی‌پیرول، طی سنتز الکتروشیمیایی و هم‌زمان با اکسایش مونومر پیرول تشکیل می‌شود و شکل رسانای پلیمر با تمرکز بار مثبت بر الکترون  $\pi$ ، زنجیر پلیمر را تشکیل می‌دهد. در محلول الکترولیت، آنیون‌ها با مونومرهای حل شده در این محلول ترکیب می‌شود و با برقراری تعادل بار به درون پلیمر راه می‌یابند. دوپه‌کننده‌های استفاده شده، باید کاملاً در محلول مونومر حل شوند و نباید واکنش شیمیایی با الکتروکدکمی یا حلال داشته باشند. همچنین، باید از لحاظ الکتروشیمیایی در پتانسیل اکسایش مونومر یا کاهش کاتد، پایدار باشند. برخی آنیون‌ها مانند یدید و برمید به راحتی در پتانسیلی کمتر از پتانسیل اکسایش مونومر، اکسید می‌شوند. همین مسئله باعث کاهش بازده سنتز پلیمر با روش الکتروشیمیایی و کاهش گزینش‌پذیری آنیون برای تشکیل فیلم پلیمری می‌شود.

دوپه‌کننده‌های استفاده شده، لزوماً آنیون‌های کوچک نیستند، بلکه می‌توانند مولکول‌هایی با ابعاد بزرگ و دارای بار منفی باشند که با ماتریس پلی‌پیرول ترکیب می‌شوند و به‌عنوان دوپه‌کننده در زنجیر پلیمر قرار می‌گیرند. افزون بر این، استفاده از محلول‌های آبی در سنتز پلی‌پیرول، گزینش‌پذیری آنیون دوپه‌کننده را به شدت افزایش می‌دهد. نوع، ابعاد، شکل‌گیری سه‌بعدی، بار و ساختار الکترونیکی دوپه‌کننده، شرایط رسوب، سطح مدنظر برای پلیمر شدن و حلال استفاده شده، ویژگی‌های فیلم تولیدشده را تعیین می‌کنند [۱۵،۲۸-۳۲]. بررسی‌های پراش پرتو X و SEM نشان دادند، آنیون دوپه‌کننده اثر عمیقی بر شکل‌شناسی فیلم تشکیل شده

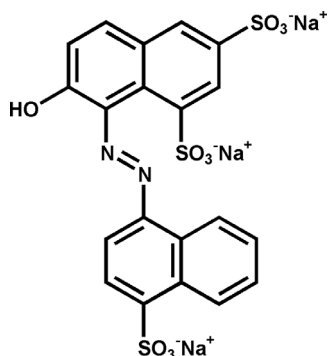


شکل ۳- دستگاه طیف الکتروشیمیایی استفاده شده.

Zeiss با نرم افزار Bio-Kine 32 V4.46 موازی شده است. نمودار جذبی فیلم های PET/ITO پوشش یافته با پلیمر به عنوان الکتروود کار در محدوده طول موج ۱۱۰۰-۳۰۰ nm با استفاده از این دستگاه استخراج شد. بدین منظور، از توری پلاتینی به عنوان الکتروود کمی و از الکتروود کالومل اشباع شده (SEC) به عنوان الکتروود مرجع استفاده شد. همچنین، به منظور توصیف رنگی فیلم های الکتروورنگی از نمایشگر LaCie 300/500 Series برای نمایش رنگ سطح پلیمر تولید شده و گرماسنج LaCie blue eye pro برای تنظیم و کالیبره کردن نمایشگر استفاده شد.

## ۲-۲ روش انجام محاسبات و تحلیل های رنگی

فیلم های الکتروورنگی پلی پیرول دوپه شده با استفاده از سه نوع دوپه کننده  $\text{ClO}_4^-$ ، SDS و AR18 (شکل ۴) به طور مجزا بر لایه رسانای PET/ITO به روش الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیوستات-گالوانوستات مطابق پژوهش پیشین سنتز شدند [۴۱]. سپس، لایه های سنتز شده پس از شستن و خشک شدن به عنوان الکتروود کار در دستگاه طیف الکتروشیمیایی قرار داده شدند. در این دستگاه، از توری پلاتینی به عنوان الکتروود کمی و الکتروود



شکل ۴- ساختار شیمیایی مولکول رنگینه قرمز اسیدی ۱۸ (AR18).

با توجه به پژوهش های انجام گرفته درباره سامانه های الکتروورنگی، لازمه دستیابی به رنگ های مختلف در این سامانه ها، استفاده از مواد الکتروورنگی مختلف است. این مسئله درباره پلیمر های رسانا نیز برقرار است. زیرا هر پلیمر رنگ مشخصی را در فرایند اکسایش-کاهش ایجاد می کند و تنها با تغییر ولتاژ اعمالی می توان شدت و عمق رنگ ایجاد شده را تغییر داد. افزون بر نوع پلیمر های رسانا در رنگ نهایی سامانه های الکتروورنگی، نوع دوپه کننده استفاده شده در پلیمر های رسانا نیز می تواند بر رنگ نهایی پلیمر در زمان اعمال ولتاژ اثرگذار باشد [۵،۳۹،۴۰].

هدف از این مطالعه، بررسی اثر نوع دوپه کننده بر رنگ، رفتار رنگی و تعیین محدوده رنگی فیلم های پلی پیرول دوپه شده با دوپه کننده های مختلف و دستیابی به سامانه های الکتروورنگی چندرنگی است. سامانه های الکتروورنگی چندرنگی در کاربردهایی چون مد، طراحی دکوراسیون، طراحی رنگی وسایل نقلیه و انواع وسایل مختلف قابل استفاده است. تا جایی که پژوهشگران پژوهش حاضر مطلع هستند، تاکنون مطالعاتی در این زمینه منتشر نشده است. بنابراین در این پژوهش، رفتار رنگی فیلم های الکتروورنگی پلی پیرول تولید شده با استفاده از سه دوپه کننده  $\text{ClO}_4^-$ ، SDS و AR18 سنتز شده در پژوهش پیشین پژوهشگران حاضر [۴۱] با استفاده از دستگاه طیف الکتروشیمیایی مطالعه شد و طیف جذبی آن ها به دست آمد. سپس، مختصات رنگی فیلم های الکتروورنگی در محدوده نور مرئی در فضا رنگ های CIExyY، CIELAB و نیز RGB نمایشگر محاسبه و تحلیل شد.

## ۲ تجربی

### ۲-۱ دستگاه ها و مواد

در این مطالعه، از دستگاه پتانسیوستات-گالوانوستات مدل Autolab PGSTAT302N ساخت کشور هلند، مجهز به نرم افزار NOVA 2.1 و سامانه سه الکتروودی به منظور سنتز پلی پیرول استفاده شد. از الکتروود مرجع Ag/AgCl، فولاد زنگ نزن به عنوان الکتروود کمی و فیلم های رسانای PET/ITO به عنوان الکتروود کار استفاده شد.

برای بررسی رفتار الکتروورنگی فیلم های تولید شده از دستگاه طیف الکتروشیمیایی (شکل ۳) استفاده شد. این دستگاه ترکیبی از یک دستگاه مدولار پتانسیوستات چندمنظوره VSP100 با نرم افزار EC-Lab V9.51 بوده که با یک دستگاه طیف نورسنج L10290

پتانسیل از مقادیر مثبت به منفی افزایش و از منفی به مثبت کاهش می‌یابد. نتیجه آنکه با اکسایش فیلم‌های تولیدی، رسانش افزایش یافته است.

بررسی نمودارهای دوبعدی فیلم‌ها و تغییرات جذبی آن‌ها در برابر طول موج (شکل ۵-چپ) نشان می‌دهد، شدت و پهنای پیک بیشینه و نیز طول موج بیشینه در نمودارهای جذب هر سه فیلم با اعمال پتانسیل‌های مختلف تغییر کرده است. با توجه به اینکه یکی از عوامل مؤثر بر محاسبه مختصات جسم در فضا رنگ CIEXYZ، طیف جذبی (انتقالی) یا بازتابی آن است [۴۳]. بنابراین به نظر می‌رسد، تفاوت در طیف‌های جذبی فیلم‌های الکترورننگی تولیدشده و نیز ایجادشده در طیف جذبی هر فیلم در اثر اعمال پتانسیل، مختصات رنگی مختلف و احتمالاً تفاوت رنگ فیلم‌ها را به دست می‌دهد. اما آنچه در این بخش اهمیت دارد، آن است که تفاوت در نوع دوپه‌کننده استفاده‌شده در هر فیلم پلی‌پیرول موجب ایجاد تفاوت در طیف‌های جذبی فیلم‌ها شده است. بنابراین، به منظور بررسی اثر نوع دوپه‌کننده بر رفتار رنگی و نیز رنگ نهایی فیلم‌های الکترورننگی تولیدشده در ادامه به تحلیل‌های رنگی فیلم‌ها پرداخته شده است.

### ۲-۳ مختصات رنگی لایه‌های دوپه‌شده در فضا رنگ CIELAB

به منظور یافتن مختصات رنگی فیلم‌ها در فضا رنگ CIELAB، داده‌های جذب نسبت به طول موج در محدوده مرئی برای هر سه فیلم در پتانسیل‌های مختلف استخراج شد. سپس با توجه به الگوریتم بیان‌شده، مختصات رنگی فیلم‌ها در پتانسیل‌های مختلف در فضا رنگ CIELAB به دست آمد. به منظور درک درست از میزان تغییرات رنگی هر فیلم پس از اعمال پتانسیل، اختلاف رنگ  $(\Delta E_{ab}^*)$  در هر فیلم بین دو حالت اکسایش یافته و کاهش یافته مطابق معادله (۱) محاسبه شد:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad (1)$$

همچنین، به منظور نشان‌دادن مختصات  $a^*$  و  $b^*$  هر یک از حالت‌های مختلف در فیلم‌ها، نمودار دوبعدی  $a^*b^*$  رسم شد. مختصات رنگی برای هر سه فیلم در سه حالت کاهش یافته، خنثی، اکسایش یافته در جدول نظیر هر نمودار در شکل ۶ قابل مشاهده است.

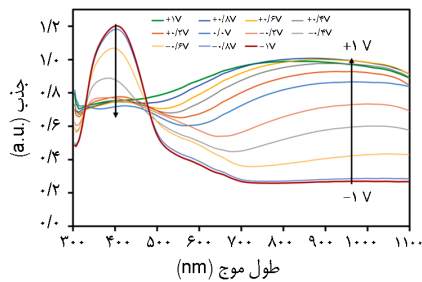
با توجه به مختصات رنگی ارائه‌شده و نیز نمودارهای  $a^*b^*$  در شکل ۶ می‌توان دریافت، تغییر رنگ هر یک از فیلم‌ها با تغییر پتانسیل از الگوی خاص خود پیروی می‌کند، به گونه‌ای که محدوده

کالومل اشباع‌شده به عنوان الکتروود مرجع استفاده شد. دستگاه طیف الکتروشیمیایی این امکان را ایجاد می‌کند که به طور هم‌زمان با اعمال ولتاژ به لایه پلیمری، نمودار جذبی آن نیز استخراج شود. بدین منظور، از محلول ۱ M لیتیم پرکلرات به عنوان الکتروولیت در سلولی با طول مسیر عبور نور ۰/۱ cm استفاده شد. سپس، نمودارهای سه‌بعدی جذب-طول موج-پتانسیل و جذب-طول موج-زمان برای هر سه فیلم الکترورننگی در ولتاژهای ۱ V- تا ۱ V+ با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای (CV) با سرعت روبش ۱۰ mV/s به دست آمد. ترتیب روبش از پتانسیل ۰ V به ۱ V- و از ۱ V- به ۱ V+ بود که در نهایت، به ۰ V انجامید. بنابراین، مدت زمانی که طول می‌کشد تا یک چرخه کامل طی شود، برابر ۴۰۰ s است. طی این مدت، به‌ازای هر تغییر در مقدار پتانسیل اعمالی، طیف جذبی فیلم‌ها در محدوده طول موج ۱۱۰۰-۳۰۰ nm در هر ولتاژ به دست آمد. به منظور تحلیل رنگی فیلم‌های الکترورننگی، جذب آن‌ها که با دستگاه طیف الکتروشیمی محاسبه و گزارش شده بود، در محدوده مرئی (طول موج ۷۸۰-۳۸۰ nm) استخراج و به انتقال تبدیل شد. سپس، برای تعیین محدوده رنگی تحت پوشش فیلم‌ها در حین تغییر ولتاژ، مختصات رنگی آن‌ها در فضا رنگ‌های CIELAB و CIExyY نیز محاسبه شد. در پایان، نمایشگر با استفاده از گرماسنج Blue eye pro کالیبره شد. با استفاده از برنامه نوشته‌شده در نرم‌افزار MATLAB مختصات  $L^*a^*b^*$  به RGB نمایشگر تبدیل [۴۲] و سپس رنگ فیلم‌ها در صفحه نمایشگر نمایش داده شد.

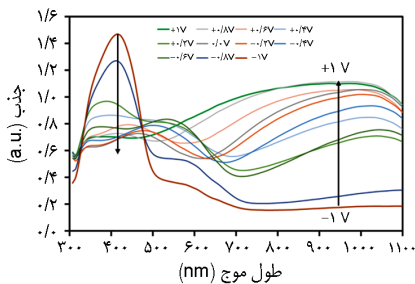
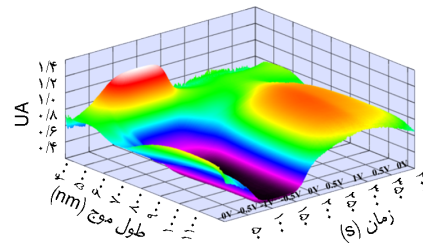
## ۳ نتایج و بحث

### ۱-۳ رفتار تغییرات جذب در اثر اعمال پتانسیل

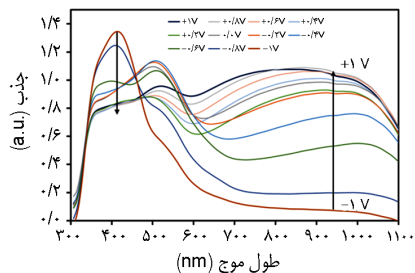
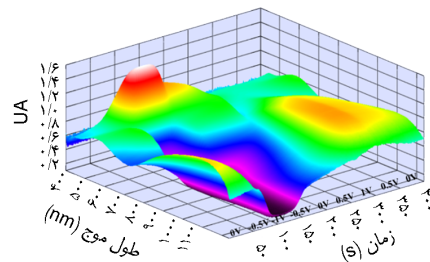
به منظور مشاهده تغییرات جذب در فیلم‌های  $PPy/ClO_4^-$  و  $PPy/SDS$  نمودار سه‌بعدی جذب (UA)-طول موج-پتانسیل (زمان) آن‌ها مطابق شکل ۵ با استفاده از دستگاه طیف الکتروشیمیایی به دست آمد. با توجه به نمودارهای رسم‌شده و در بررسی تغییرات جذبی در برابر طول موج برای هر سه فیلم مشخص شد، شدت پیک جذب پهنی که در ناحیه بالای ۷۰۰ nm بوده با تغییر پتانسیل از منفی به مثبت در حال افزایش است. این مسئله به معنی تبدیل حالت پلارون به بی‌پلارون در پلی‌پیرول است. در واقع، هرچه مقدار بی‌پلارون افزایش یابد، نوار انرژی پلی‌پیرول کاهش و رسانش افزایش پیدا می‌کند. افزون بر این، انتقالات  $\pi-\pi^*$  با روبش



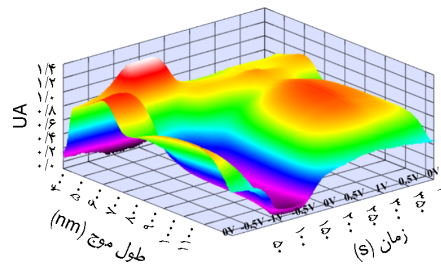
(الف)



(ب)



(پ)

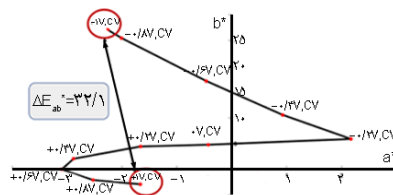


شکل ۵- نمودار سه بعدی جذب-طول موج-پتانسیل (زمان) نمودارهای سمت راست) و نمودار دوبعدی تغییرات جذب نسبت به طول موج (نمودارهای سمت چپ) به دست آمده از دستگاه طیف الکتروشیمیایی تحت پتانسیل پیوسته از  $-1\text{ V}$  تا  $+1\text{ V}$  برای فیلم‌های: (الف)  $\text{PPy}/\text{ClO}_4^-$ ، (ب)  $\text{PPy}/\text{SDS}$  و (پ)  $\text{PPy}/\text{AR18}$ .

از پارامترهای اثرگذار بر اختلاف رنگ فیلم‌ها، اختلاف در روشنایی ( $L^*$ ) است. با توجه به داده‌های به دست آمده، مشخص شد، سطح روشنایی در هر سه فیلم پیش از اعمال ولتاژ تقریباً یکسان بوده و در فیلم  $\text{PPy}/\text{AR18}$  نسبت به دو فیلم دیگر کاهش سطح روشنایی مشاهده می‌شود. این مسئله به دلیل وجود رنگینه  $\text{AR18}$  است که موجب کاهش روشنایی کمی در لایه نسبت به دو فیلم دیگر شده است. در ارتباط با روشنایی هر یک از فیلم‌ها مشخص شد، با اکسایش فیلم، سطح روشنایی نسبت به فیلم بدون اعمال ولتاژ کاهش یافته است. در حالی که در فیلم‌های کاهش یافته، سطح روشنایی افزایش داشته است. این تغییر در اثر افزایش رسانش در حالت اکسایش یافته نسبت به حالت کاهش یافته در زنجیر پلی‌پیرول و تولید حالت بی‌پلارون رخ داده است. با توجه به نمودارهای رسم شده در شکل ۶، ایجاد حالت بی‌پلارون

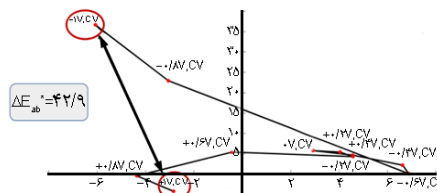
رنگ هر پتانسیل در فیلم‌ها متفاوت از دیگری است. به طور مثال، در فیلم  $\text{PPy}/\text{SDS}$  نسبت به فیلم  $\text{PPy}/\text{ClO}_4^-$  در حالت کاهش یافته زردی و نیز سبزی افزایش یافته است. مختصات رنگی فیلم  $\text{PPy}/\text{AR18}$  نسبت به دو فیلم دیگر در حالت کاهش یافته تغییر به نسبت زیادی داشته است و افزایش زردی به همراه افزایش قرمزی مشاهده می‌شود. همان‌گونه که مشخص است، تفاوت در رنگ ایجاد شده در حین اکسایش فیلم‌ها نیز برقرار است. به طوری که در فیلم  $\text{PPy}/\text{SDS}$  نسبت به فیلم  $\text{PPy}/\text{ClO}_4^-$  سبزی افزایش یافته و اختلاف سبزی ( $\Delta b^*$ ) در دو فیلم یاد شده برابر با  $-4$  واحد است. این در حالی است که در فیلم  $\text{PPy}/\text{AR18}$  در حالت اکسایش یافته، رنگ به قرمزی نزدیک‌تر شده است. به طور کلی، در هر سه فیلم در حالت اکسایش یافته از میزان زردی کاسته شده و بر میزان آبی بودن آن‌ها افزوده شده است.

PPy/ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	ولتاژ	L*	a*	b*	$\Delta E_{ab}^*$
اولیه	۰ V	۷۸/۰۸	-۰/۴۳	۴/۷۷	-
روش CV	-۱ V	۸۳/۶۷	-۲/۲۶	۳۷/۰۳	۳۲/۱۰
	+۱ V	۷۲/۰۷	-۱/۶۶	-۲/۸۹	



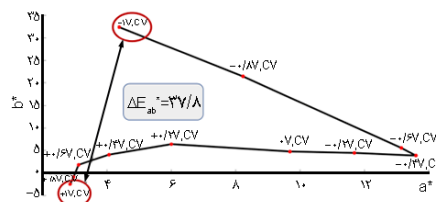
(الف)

PPy/SDS	ولتاژ	L*	a*	b*	$\Delta E_{ab}^*$
اولیه	۰ V	۷۸/۵	۲/۹۳	۵/۷۴	-
روش CV	-۱ V	۸۵/۸۵	-۶/۰۶	۳۶/۶۴	۴۲/۹۰
	+۱ V	۷۳/۲۴	-۲/۸۳	-۴/۲۴	



(ب)

PPy/AR18	ولتاژ	L*	a*	b*	$\Delta E_{ab}^*$
اولیه	۰ V	۶۹/۳۳	۹/۶۹	۴/۸۱	-
روش CV	-۱ V	۸۳/۹۷	۴/۳۸	۳۲/۳۷	۳۷/۷۶
	+۱ V	۶۹/۳۹	۲/۸۶	-۲/۴۲	



(پ)

شکل ۶- نمودار  $a^*b^*$  برای فیلم الکترورنگی: (الف) PPy/ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>، (ب) PPy/SDS و (پ) PPy/AR18 در پتانسیل‌های مختلف از ۱ V- تا ۱ V+ (سمت راست) و جدول متناظر داده‌ها و مختصات رنگی محاسبه‌شده برای هر یک از فیلم‌ها در سه ولتاژ ۰، ۱ V- و ۱ V+ (سمت چپ).

اکسایش یافته آبی با عمق رنگ زیاد است [۴۰]. اما در این مطالعه مشخص شد، با توجه به نوع دوپه‌کننده، رنگ لایه الکترورنگی پلی‌پیرول متفاوت است که حاکی از اثر نوع دوپه‌کننده بر رنگ لایه پلیمر پس از سنتز (در حالت خستی) و نیز پس از اعمال پتانسیل است. بنابراین، وجود دوپه‌کننده‌های مختلف در زنجیر پلی‌پیرول با توجه به تغییراتی که در نمودار جذب نشان داد، موجب تغییر رنگ لایه الکترورنگی تولیدشده می‌شود. از این رو به‌نظر می‌رسد، می‌توان با تغییر نوع دوپه‌کننده، رنگ‌های متفاوت از لایه الکترورنگی نهایی به‌دست آورد.

باید گفت، تغییر رنگ پایه پلیمرهای الکترورنگی به‌طور معمول، نیازمند اصلاح مونومر یا ترکیب برخی مونومرها با یکدیگر بوده که در این مطالعه دستیابی به تغییر رنگ پلیمر در حین اعمال پتانسیل میسر شده است. با توجه به نتایج اختلاف رنگ فیلم‌ها بین دو حالت اکسایش و کاهش یافته، می‌توان بدین نکته پی برد که تغییرات رنگ فیلم‌ها در حدی است که به‌راحتی می‌توان این تغییر رنگ را مشاهده کرد. بنابراین به‌نظر می‌رسد، از فیلم‌های تولیدشده می‌توان در ابزارهای الکترورنگی چندرنگ استفاده کرد.

در زنجیرهای پلیمر با وجود دوپه‌کننده‌ها به‌خوبی مشخص است. به‌گونه‌ای که اعمال ولتاژ ۱ V+ (اکسایش فیلم‌ها) موجب حرکت بیشینه جذب به سمت طول موج‌های بیش از ۷۰۰ nm شده و شدت جذب افزایش یافته است. در نتیجه، کاهش روشنایی فیلم‌ها به‌همین دلیل اتفاق افتاده است. در حالی که با اعمال ولتاژ ۱ V- (کاهش در فیلم‌ها)، بیشینه جذب به سمت طول موج‌های کمتر منتقل شده و از رسانش فیلم کاسته شده است. در نتیجه روشنایی بیشتری در فیلم‌ها مشاهده می‌شود و این تغییر شفافیت فیلم‌ها سبب افزایش روشنایی فیلم‌ها در حالت کاهش یافته شده است. اختلاف در روشنایی هر یک از فیلم‌های PPy/ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>، PPy/SDS و PPy/AR18 در حالت کاهش یافته نسبت به حالت اکسایش یافته به‌ترتیب برابر ۱۱/۶، ۱۲/۶ و ۱۴/۶ محاسبه شد. این نتایج نشان داد، با تغییر در نوع دوپه‌کننده‌های استفاده‌شده، این مؤلفه نیز همانند مؤلفه‌های  $a^*$  و  $b^*$  تغییر می‌کند و در نهایت موجب اختلاف رنگ محسوس فیلم‌ها در ولتاژهای مختلف می‌شود.

طبق گزارش‌های پیشین پژوهشگران، رنگ لایه الکترورنگی پلی‌پیرول در حالت کاهش یافته زرد با عمق رنگ کم و در حالت

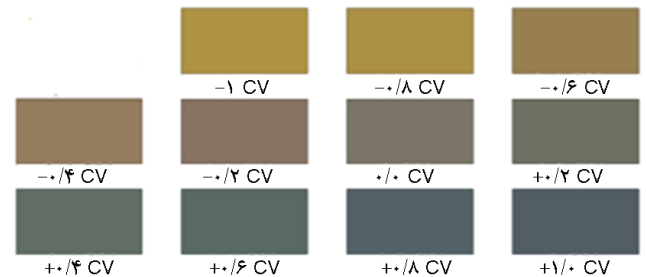


است. به‌طور مثال، در هنگام کاهش در هر یک از فیلم‌ها (در پتانسیل اعمالی  $V -1$ ) افزایش شدت زردی ( $b^*$ ) با وجود SDS نسبت به  $ClO_4^-$  و افزایش قرمزی ( $a^*$ ) با وجود AR18 به‌خوبی مشخص است. تغییرات یادشده در مختصات رنگی نمونه‌های ارائه‌شده در شکل ۶-چپ نیز به‌خوبی مشخص است. به‌طوری که زردی در حالت کاهش‌یافته در سه فیلم  $PPy/SDS$ ،  $PPy/ClO_4^-$  و  $PPy/AR18$  به‌ترتیب ۲۷، ۳۶/۶ و ۳۲/۴ است.

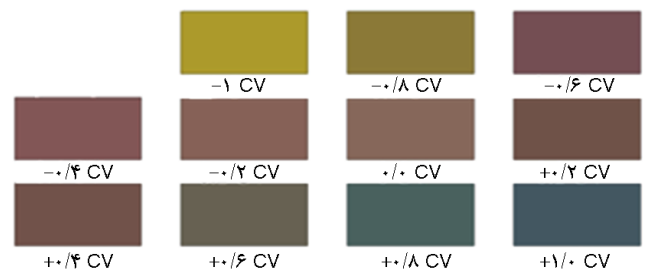
دلایل ایجاد این رنگ‌ها را می‌توان چنین عنوان کرد، وجود مولکول رنگینه قرمز، افزون بر داشتن نقش دوپه‌کننده آنیونی، موجب شده است تا اثر رنگ قرمز در لایه تولیدشده مشخص باشد. این اثر در طیف‌های جذبی فیلم الکترورنگی نیز مشخص بوده، به‌طوری که طیف جذبی مولکول رنگینه قرمز اسیدی ۱۸ دارای دو بیشینه در محدوده طول موج ۳۳۳ و ۵۰۶ nm است [۴۴]. طبق بررسی‌های انجام‌شده، با مشاهده طیف جذبی فیلم  $PPy/AR18$  (شکل ۵پ) در حالت کاهش‌یافته، پیک کوچکی در محدوده ۵۰۶ nm به‌دلیل وجود مقدار بسیار کمی از مولکول رنگینه در ساختار ملاحظه می‌شود. وجود ماده فعال سطحی SDS نیز به‌دلیل دارا بودن بیشینه جذب در محدوده ۴۴۵ nm [۴۵]، موجب شده تا رنگ فیلم در حالت کاهش‌یافته زردتر از فیلم  $PPy/ClO_4^-$  باشد. زیرا آنیون  $ClO_4^-$  دارای بیشینه جذبی در طول موج ۲۲۵ nm است. [۴۶]

اثر طول موج بیشینه جذب هر یک از دوپه‌کننده‌های استفاده‌شده بر سایر پتانسیل‌های اعمالی نیز مؤثر است، بنابراین رنگ‌های مختلفی از فیلم را می‌توان مشاهده کرد. افزون بر این، با توجه به طیف جذب نمایش داده‌شده برای فیلم‌ها (شکل ۵) مشخص است، در شرایط یکسان، شدت پیک‌های جذب در محدوده طول موج مرئی برای دو فیلم  $PPy/SDS$  و  $PPy/AR18$  نسبت به فیلم  $PPy/ClO_4^-$  بیشتر است. این تفاوت در شدت پیک‌ها موجب شده است تا رنگ نمایش داده‌شده در فضای RGB نمایشگر واضح‌تر باشد. همچنین، مشاهده بصری فیلم‌ها نیز این تفاوت را به‌خوبی مشخص کرد. به‌طوری که تغییر رنگ در حین اعمال پتانسیل‌های مختلف در دو فیلم  $PPy/SDS$  و  $PPy/AR18$  با چشم غیرمسلح نیز به‌خوبی مشخص است. به‌نظر می‌رسد، تفاوت شدت طیف جذبی فیلم الکترورنگی را می‌توان به ابعاد آنیون دوپه‌کننده هم مربوط دانست. به‌طوری که با بزرگ‌شدن آنیون دوپه‌کننده، در اثر حرکت آهسته‌تر الکترون میان زنجیرهای پلیمر، بازده رنگی شدن و تباین نوری بیشتر، زمان پاسخ طولانی‌تر و در نتیجه وضوح رنگی بیشتر را سبب می‌شود [۴۷].

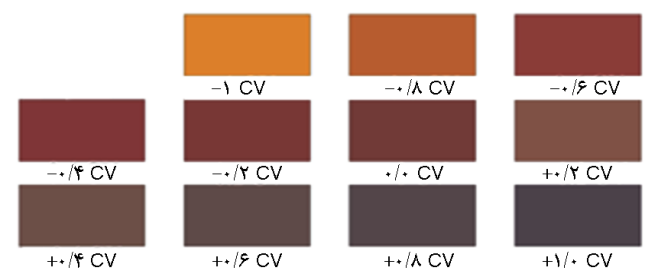
به‌منظور نمایش بهتر رنگ‌های ایجادشده در اثر اعمال پتانسیل در هر سه فیلم، پس از یافتن مختصات رنگی فیلم‌ها در فضا رنگ CIELAB و کالیبره کردن و توصیف رنگی نمایشگر، داده‌های  $L^*a^*b^*$  به RGB نمایشگر تبدیل و روی آن نمایش داده شد که در شکل ۷ قابل مشاهده است. با توجه به اینکه فضا رنگ RGB هم‌خوانی کمی با سامانه‌های درک چشمی دارد، برای نمایش رنگ در نمایشگر، تنها استفاده از فضا رنگ RGB مجاز است. در نتیجه، به‌منظور کاهش اختلاف میان فضا رنگ CIELAB به فضا رنگ RGB، توصیف رنگی نمایشگر انجام شد. سپس، رنگ‌های ایجادشده در هر مختصات رنگی در نمایشگر نمایش داده شد. همان‌طور که بیان شد، از رنگ‌های نمایش داده‌شده در شکل ۷ مشخص است، محدوده و رنگ‌های ایجادشده برای هر یک از فیلم‌ها در محدوده پتانسیل اعمالی ثابت  $V -1$  و  $V +1$  متفاوت



(الف)

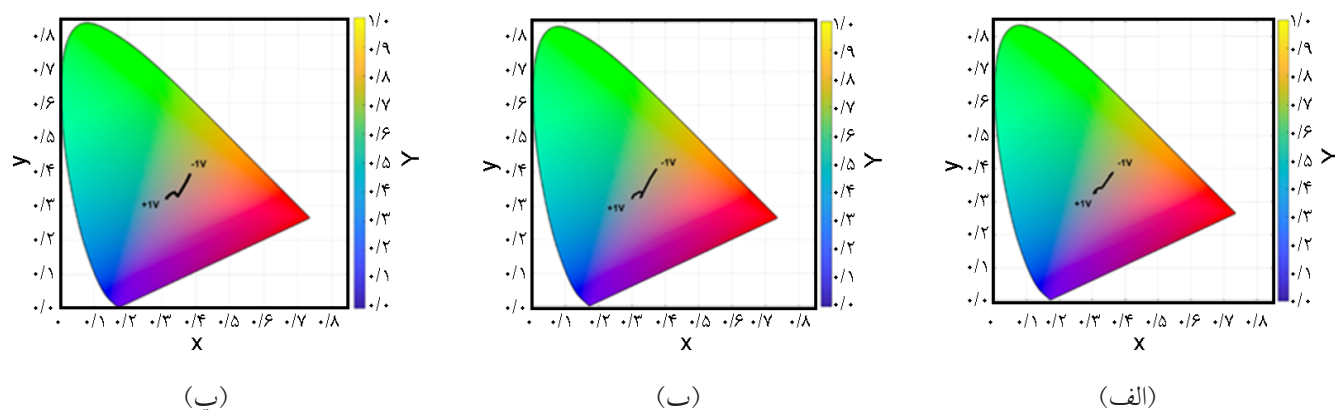


(ب)



(پ)

شکل ۷- نمایش رنگ فیلم الکترورنگی: (الف)  $PPy/ClO_4^-$ ، (ب)  $PPy/SDS$  و (پ)  $PPy/AR18$  تحت پتانسیل‌های مختلف از  $V -1$  تا  $V +1$  در فضا رنگ RGB نمایشگر.



شکل ۸- منحنی فام‌نابی فیلم الکترورنگی: (الف)  $\text{PPy}/\text{ClO}_4^-$ ، (ب)  $\text{PPy}/\text{SDS}$  و (پ)  $\text{PPy}/\text{AR18}$  تحت ولتاژهای مختلف از  $-1\text{ V}$  تا  $+1\text{ V}$ .

الکترورنگی چندرنگی، استفاده از آنیون‌های بزرگی چون مولکول رنگینه و مواد سطح‌فعال در ساختار پلیمر ارجحیت داشته باشند. همان‌گونه که نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد، بزرگ‌آنیون‌ها قابلیت ایجاد محدوده رنگی بزرگ‌تری را در فیلم الکترورنگی دارند. دلایل آن است که آنیون‌های بزرگی چون مولکول رنگ و مواد سطح‌فعال مانند پلی بین زنجیرهای پلیمر قرار می‌گیرند و نانومسیرهایی را به‌وجود می‌آورند که انتقال بار و یون را در حین اعمال پتانسیل از این مسیرها امکان‌پذیر می‌سازند. این نظریه با مشاهده رابطه مستقیم اثر ابعاد آنیون در زمان پاسخ فیلم‌های الکترورنگی در پژوهش‌های پیشین مستدل‌تر شد [۴۷].

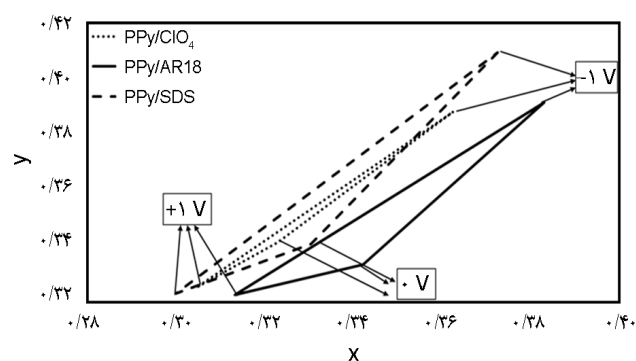
#### ۴ نتیجه‌گیری

تحلیل رنگی فیلم‌های الکترورنگی هوشمند نشان داد، نوع دوپه‌کننده بر رفتار رنگی فیلم الکترورنگی پلی‌پیرول بسیار اثرگذار است. به‌طوری که مختصات رنگی فیلم پلی‌پیرول در دو حالت اکسایش و کاهش با تغییر دوپه‌کننده تغییر می‌کند. بنابراین با انتخاب دوپه‌کننده مناسب، امکان ایجاد تغییر در رنگ پایه پلیمر و ایجاد محدوده رنگی بزرگ‌تر حین اعمال پتانسیل وجود دارد. مطابق نتایج مطالعه حاضر، استفاده از آنیون‌های بزرگی چون مواد سطح‌فعال، به‌ویژه مولکول رنگینه به‌عنوان دوپه‌کننده در زنجیر پلیمر با توجه به ارزانی و دسترس‌پذیری، راهبرد موفق‌تری در بهبود خواص تغییر رنگ پلیمر در پتانسیل‌های مختلف و نیز افزایش محدوده رنگی ایجادشده به‌وسیله پلی‌پیرول است. بنابراین، مطابق نتایج این مطالعه، دستیابی به یک لایه الکترورنگی چندرنگی با روشی مقرون به صرفه میسر شد.

#### ۳-۳ یافتن محدوده رنگی در فضای CIExyY

به‌منظور درک بهتر از رفتار رنگی فیلم‌ها پس از اعمال پتانسیل مثبت و منفی، مختصات فام‌نابی (chromaticity) آن‌ها در هر یک از حالت‌های یادشده محاسبه و نمودار آن در منحنی فام‌نابی شکل ۸ نمایش داده شد. همچنین، محدوده تغییر رنگ هر یک از فیلم‌ها در شکل ۹ ترسیم و با هم مقایسه شد.

با توجه به شکل‌های ۸ و به‌ویژه ۹، می‌توان به تغییر محدوده رنگی ایجادشده به‌وسیله فیلم با تغییر دوپه‌کننده پی برد. به‌گونه‌ای که استفاده از مولکول رنگینه AR18 به‌عنوان دوپه‌کننده در پلی‌پیرول موجب شده است تا محدوده رنگی پلیمر به‌سمت ناحیه قرمز حرکت کند و در مقایسه با دوپه‌کننده  $\text{ClO}_4^-$ ، محدوده رنگی فیلم نهایی بزرگ‌تر شود. از سه نوع دوپه‌کننده استفاده‌شده در این پژوهش، دو دوپه‌کننده SDS و AR18 از نوع آنیون بزرگ و دوپه‌کننده  $\text{ClO}_4^-$  از نوع آنیون کوچک است. همان‌طور که در شکل ۹ مشخص است، محدوده رنگی با وجود آنیون‌های بزرگ دارای وسعت بیشتری است. بنابراین به‌نظر می‌رسد، برای داشتن فیلم



شکل ۹- مقایسه محدوده رنگی در سه فیلم الکترورنگی در سه ولتاژ  $-1\text{ V}$ ،  $+1\text{ V}$  و  $0\text{ V}$ .

## مراجع

- [1] P. Monk, R. Mortimer, and D. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, VCH, Weinheim, 2008.
- [2] F. Carpi and D. De Rossi, "Colours from electroactive polymers: electrochromic, electroluminescent and laser devices based on organic materials", *Opt. Laser Technol.*, vol. 38, pp. 292-305, 2006.
- [3] J.R. Platt, "Electrochromism, a possible change of color producible in dyes by an electric field", *J. Chem. Phys.*, vol. 34, pp. 862-863, 1961.
- [4] C.G. Granqvist, "Electrochromic oxides: systematics, materials, and applications to smart windows", *Renew. Energ.*, vol. 5, no. 1-4, pp. 141-153, 1994.
- [5] P. Bamfield, *Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry*, 2nd ed., Royal Society of Chemistry, 2010.
- [6] D.M. DeLongchamp and P.T. Hammond, "Multiple-color electrochromism from layer-by-layer-assembled polyaniline/prussian blue nanocomposite thin films", *Chem. Mater.*, vol. 16, pp. 4799-4805, 2004.
- [7] G.C.S. Collins and D.J. Schiffrin, "The electrochromic properties of lutetium and other phthalocyanines", *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.*, vol. 139, pp. 335-369, 1982.
- [8] R.J. Mortimer, "Organic electrochromic materials", *Electrochim. Acta*, vol. 44, pp. 2971-2981, 1999.
- [9] J. Žmija and M. Małachowski, "New organic electrochromic materials and their applications", *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, vol. 48, pp. 14-23, 2011.
- [10] P.M. Beaujuge and J.R. Reynolds, "Color control in  $\pi$ -conjugated organic polymers for use in electrochromic devices", *Chem. Rev.*, vol. 110, pp. 268-320, 2010.
- [11] A.K. Mishra, "Conducting polymers: concepts and applications", *J. At. Mol. Condens. Matter Nano Phys.*, vol. 5, pp. 159-193, 2018.
- [12] L.F. Warren, *Conducting Organic Polymer Based on Polypyrrole*, Google Patents, 1985.
- [13] A. Diaz, J. Bargon, and T. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, T.A. Skotheim (Ed.), Taylor & Francis, vol. 1, pp. 82-100, 1986.
- [14] B. Moss, R. Burford, and M. Skyllas-Kazacos, "Electrically Conducting Polypyrroles", in *Materials Forum*, 1989, pp. 35-42.
- [15] R. Ansari, "Polypyrrole conducting electroactive polymers: synthesis and stability studies", *J. Chem.*, vol. 3, pp. 186-201, 2006.
- [16] P. Camurlu, "Polypyrrole derivatives for electrochromic applications", *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 55832-55845, 2014.
- [17] G. Appel, O. Böhme, R. Mikalo, and D. Schmeißer, "The polaron and bipolaron contributions to the electronic structure of polypyrrole films", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 313, pp. 411-415, 1999.
- [18] M. Wan, *Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure*, Springer, 2008.
- [19] M. Salmon, A. Diaz, A. Logan, M. Krounbi, and J. Bargon, "Chemical modification of conducting polypyrrole films", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 83, pp. 265-276, 1982.
- [20] N.M. Rowley and R.J. Mortimer, "New electrochromic materials", *Sci. Prog.*, vol. 85, pp. 243-262, 2002.
- [21] H. Chan, M. Teo, E. Khor, and C. Lim, "Thermal analysis of conducting polymers part I: thermogravimetry of acid-doped polyanilines", *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 35, pp. 765-774, 1989.
- [22] A. Talaie, J. Lee, Y. Lee, J. Jang, J. Romagnoli, T. Taguchi, and E. Maeder, "Dynamic sensing using intelligent composite: an investigation to development of new pH sensors and electrochromic devices", *Thin Solid Films*, vol. 363, pp. 163-166, 2000.
- [23] L. Krings, E. Havinga, J. Donkers, and F. Vork, "The application of polypyrrole as counterelectrode in electrolytic capacitors", *Synthetic Met.*, vol. 54, pp. 453-460, 1993.
- [24] J. Slater and E. Watt, "Use of the Conducting Polymer, Polypyrrole, as a Sensor", in *Analytical Proceedings*, 1989, pp. 397-399.
- [25] S. Sukeerthi and A. Contractor, "Applications of conducting polymers as sensors", *Indian J. Chem.*, vol. 33A, pp. 565-571, 1994.
- [26] H. Ge, P.R. Teasdale, and G.G. Wallace, "Electrochemical chromatography-packings, hardware and mechanisms of interaction", *J. Chromatogr. A*, vol. 544, pp. 305-316, 1991.
- [27] N. Mermilliod, J. Tanguy, and F. Petiot, "A study of chemically synthesized polypyrrole as electrode material for battery applications", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 133, pp. 1073-1079, 1986.
- [28] G. Mitchell, F. Davis, and C. Legge, "The effect of dopant molecules on the molecular order of electrically-conducting films of polypyrrole", *Synthetic Met.*, vol. 26, pp. 247-257, 1988.
- [29] L. Warren, J. Walker, D. Anderson, C. Rhodes, and L. Buckley, "A study of conducting polymer morphology the effect of dopant anions upon order", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 136, pp. 2286-2295, 1989.
- [30] T. Iyoda, A. Ohtani, T. Shimidzu, and K. Honda, "Charge-controllable membrane. Polypyrrole-polyelectrolyte composite membrane through anodic

- doping process”, *Chem. Lett.*, vol. 15, pp. 687-690, 1986.
- [31] F. Vork, B. Schuermans, and E. Barendrecht, “Influence of inserted anions on the properties of polypyrrole”, *Electrochim. Acta*, vol. 35, pp. 567-575, 1990.
- [32] M. Kiani and G. Mitchell, “The role of the counter-ion in the preparation of polypyrrole films with enhanced properties using a pulsed electrochemical potential”, *Synthetic Met.*, vol. 48, pp. 203-218, 1992.
- [33] V.V. Tat'yana and O.N. Efimov, “Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications”, *Russ. Chem. Rev.*, vol. 66, pp. 443, 1997.
- [34] D. Maddison and J. Unsworth, “Optimization of synthesis conditions of polypyrrole from aqueous solutions”, *Synthetic Met.*, vol. 30, pp. 47-55, 1989.
- [35] B. Sun, J. Jones, R. Burford, and M. Skyllas-Kazacos, “Stability and mechanical properties of electrochemically prepared conducting polypyrrole films”, *J. Mater. Sci.*, vol. 24, pp. 4024-4029, 1989.
- [36] M.A. De Paoli, G. Casalbore-Miceli, E.M. Girotto, and W.A. Gazotti, “All polymeric solid state electrochromic devices”, *Electrochim. Acta*, vol. 44, pp. 2983-2991, 1999.
- [37] R.C.D. Peres, M.-A. De Paoli, and R.M. Torresi, “The role of ion exchange in the redox processes of polypyrrole/dodecyl sulfate films as studied by electrogravimetry using a quartz crystal microbalance”, *Synthetic Met.*, vol. 48, pp. 259-270, 1992.
- [38] Z. Gao, J. Bobacka, A. Lewenstam, and A. Ivaska, “Electrochemical behaviour of polypyrrole film polymerized in indigo carmine solution”, *Electrochim. Acta*, vol. 39, pp. 755-762, 1994.
- [39] F. Tavoli and N. Alizadeh, “In situ UV-vis spectroelectrochemical study of dye doped nanostructure polypyrrole as electrochromic film”, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 720, pp. 128-133, 2014.
- [40] E.M. Girotto and M.A. de Paoli, “Polypyrrole color modulation and electrochromic contrast enhancement by doping with a dye”, *Adv. Mater.*, vol. 10, pp. 790-793, 1998.
- [41] M. Bayat, H. Izadan, B.G. Molina, M. Sánchez, S. Santiago, D. Semnani, M. Dinari, G. Guirado, F. Estrany, and C. Alemán, “Electrochromic self-electrostatically stabilized polypyrrole films doped with surfactant and azo dye”, *Polymers*, vol. 11, pp. 1757, 2019.
- [42] S. Westland, C. Ripamonti, and V. Cheung, *Computational Colour Science Using MATLAB*, John Wiley & Sons, 2012.
- [43] R. McDonald, *Colour Physics for Industry*, 2nd ed., Society of Dyers and Colourists, Bradford, 1997.
- [44] L. Wang, Y. Han, and L. Li, “Degradation of acid red 18 by Fenton reagent combined with UV”, *Asian J. Chem.*, vol. 22, pp. 6693-6700, 2010.
- [45] Y. Shimoishi and H. Miyata, “Simultaneous determination of sodium dodecyl sulphate and sodium linear-dodecylbenzenesulphonate with 1-stearyl-4-(4-aminonaphthylazo)-pyridinium bromide by spectrophotometry”, *Fresen. J. Anal. Chem.*, vol. 351, pp. 241-245, 1995.
- [46] C. Zhao, H. Yang, X. Wang, H. Li, C. Qi, L. Wang, and T. Liu, “Effect of soluble sulfur species on the electrochemical behavior of lithium-sulfur batteries with dual-phase electrolytes”, *Sustain. Energy Fuel.*, vol. 3, pp. 1966-1970, 2019.
- [47] M. Bayat, H. Izadan, S. Santiago, F. Estrany, M. Dinari, D. Semnani, C. Alemán, and G. Guirado, “Study on the electrochromic properties of polypyrrole layers doped with different dye molecules”, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 886, pp. 115113, 2021.