

СПЕКТРОЭЛЕКТРОХИМИЯ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК ПОЛИ(3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕН)–ОКСИД ВОЛЬФРАМА В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2020 г. Д. В. Жужельский*, Е. Г. Толстомятова, А. И. Волков,
С. Н. Елисеева, В. В. Кондратьев

Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: intinec@yahoo.com

Поступило в Редакцию 16 июня 2020 г.

После доработки 29 июня 2020 г.

Принято к печати 30 июня 2020 г.

Методом электрохимического осаждения оксида вольфрама из метастабильного кислого раствора изополивольфрамата в пленку поли(3,4-этилендиокситиофена) получены композитные пленки на оптически прозрачных электродах из легированного фтором оксида олова на стекле. С использованием метода спектроэлектрохимии изучены *in situ* электронные спектры композитных пленок поли(3,4-этилендиокситиофен)–оксид вольфрама и составляющих их компонентов – пленок поли(3,4-этилендиокситиофена) и пленок оксида вольфрама при разных потенциалах электрода. Хорошая аддитивность спектров композита и составляющих его компонентов позволяет сделать вывод об отсутствии выраженного специфического химического взаимодействия между компонентами, кроме электростатического взаимодействия между положительно заряженными фрагментами полимера и отрицательно заряженными полимерными оксо-анионами оксида вольфрама.

Ключевые слова: электронные спектры поглощения, спектроэлектрохимия, пленки поли-3,4-этилендиокситиофена, оксид вольфрама

DOI: 10.31857/S00444460X20100170

Синтез нанокompозитов на основе комбинации органических и неорганических соединений приводит к новым материалам с улучшенными характеристиками по сравнению с отдельно взятыми составляющими компонентами. Широко исследовались новые композитные материалы на основе проводящих полимеров, используемых в качестве матрицы, в сочетании с оксидами переходных металлов. Такие нанокompозиты находят применение в различных областях в качестве электрохромных материалов [1–10], энергозапасующих материалов [11–14] и др.

Оксид вольфрама обладает электрохромными свойствами, т. е. способностью изменять цвет под действием приложенного потенциала, а также

электрокаталитическими свойствами в отношении многих реакций, энергозапасующими свойствами с высокой энергоемкостью за счет перезарядки ионов вольфрама в составе оксида. Благодаря этим свойствам оксид вольфрама включают в проводящие полимеры с целью получения электрохромных гибридных материалов. Сообщалось о получении ряда электрохромных нанокompозитов на основе включения наноструктур WO_3 в матрицы проводящих полимеров, таких как полианилин [7, 8] и поли(3,4-этилендиокситиофен) [9, 10, 12, 14].

Как правило, оптические свойства проводящих полимеров связаны с разнообразными изменениями цвета благодаря нескольким редокс-состояниям, но скорость переключения цвета низка из-за

медленного переноса заряд-компенсирующих ионов-допантов в объеме полимера. Наноструктуры на основе оксидов металлов характеризуются высоким отношением площади поверхности к объему, их пространственно-организованное строение облегчает ионно-электронный транспорт и способствует обратимости переключения [11, 12]. Полученные нанокомпозиты благодаря синергетическому влиянию WO_3 на электрохромные свойства проводящего полимера демонстрируют более высокие скорости переключения и эффективность окрашивания [10–14].

При изучении композитных материалов актуально исследование взаимодействия между компонентами композитного материала: будут ли эти взаимодействия ярко выражены, приводят ли они к формированию тех или иных новых свойств материала, или же в составе композитного материала сохраняются исходные свойства компонентов. Как правило, при наличии выраженных химических взаимодействий между компонентами заметно отличающийся по свойствам новый материал относят к классу гибридных материалов.

Согласно проведенным нами ранее исследованиям электрохимических свойств композитного материала, полученного путем электроосаждения оксида вольфрама в пленку проводящего поли(3,4-этилендиокситиофена) {поли(2,3-дигидротиено[3,4-*b*][1,4]диоксин-5,7-ди-ила} из метастабильного кислого раствора иополивольфрамата, осажденный оксид вольфрама проявляет новые электрохимические свойства. Это связано прежде всего с тем, что осаждение оксида вольфрама в темплатную структуру органического проводящего полимера происходит путем включения полиоксовольфрамат-ионов в виде анионов-допантов, компенсирующих положительные заряды на проводящем полимере [14]. Образующийся наноразмерный осадок имеет одну хорошо выраженную симметричную пару редокс-пигов на циклических вольтамперограммах электродов с композитной пленкой, в то время как осаждение оксида вольфрама на другие подложки приводит к гораздо более сложным вольтамперометрическим откликам, как правило, включающим две и более пары редокс-пигов, обусловленных разными по структуре фазами осадка. Таким образом, полученная комбинация органического и неорганиче-

ского компонентов приводит к получению материала с большей проводимостью и улучшенными емкостными свойствами, что связано с более быстрым и полным использованием неорганического компонента – оксида вольфрама для электрохимического накопления энергии.

Продолжая исследование взаимодействия между компонентами в композите поли(3,4-этилендиокситиофен)– WO_3 (далее полимер– WO_3) и его влияния на электрохромные свойства системы, на электронное поглощение излучения при изменении потенциала пленки композита, мы изучили спектроэлектрохимические свойства композитного материала. Для этого использовали комбинированный метод спектроэлектрохимии, заключающийся в регистрации электронных спектров поглощения пленок электроактивного вещества, в нашем случае композита полимер– WO_3 , нанесенного на прозрачный электрод-подложку, в широком диапазоне длин волн в ультрафиолетовой, видимой и ближней ИК области спектра при контролируемом изменении потенциала электрода. В спектральной ячейке, одновременно являющейся электрохимической ячейкой, изменяли степень окисления проводящего полимера и степень окисления ионов вольфрама в составе оксида вольфрама, при этом изменялась интенсивность светопоглощения и появлялись новые полосы в спектре.

Как и ожидалось, полученные при разных потенциалах электронные спектры поглощения композитного материала сочетают полосы поглощения, характерные для спектров полимера и оксида вольфрама. Однако были обнаружены некоторые особенности, свидетельствующие о том, что доля полос поглощения, связанных с вкладом двух основных окисленных форм в полимере – поляронов и биполяронов, изменяется в композите по сравнению с исходной полимерной пленкой, что обусловлено влиянием оксида вольфрама на редокс-состояние проводящего полимера.

Типичные циклические вольтамперограммы композитной пленки полимер–оксид вольфрама на FTO-электроре в 0.5 М. растворе H_2SO_4 представлены на рис. 1. На фоне токов заряд-разрядных процессов в пленке проводящего полимера в области потенциалов –0.6–0.2 В отчетливо регистрируются два хорошо выраженных редокс-пика, относящихся к перезарядке ионов вольфрама

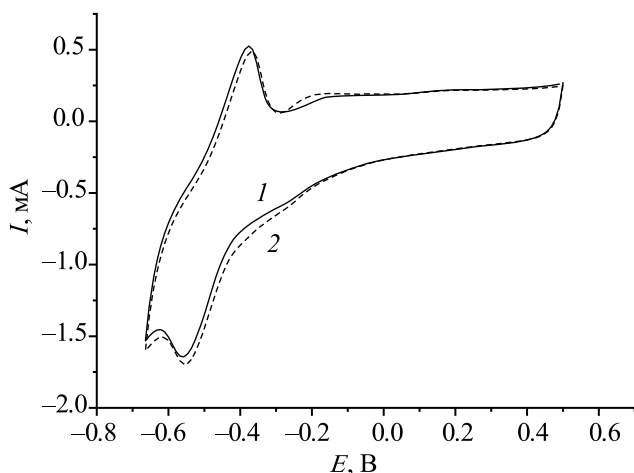


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы композитной пленки поли(3,4-этилендиокситиофен)–оксид вольфрама на FTO-электроде в 0.5 М. растворе H_2SO_4 . 1 – свежеполученная пленка, 2 – после проведения эксперимента.

в составе композитной пленки. Циклические вольтамперограммы композитных пленок стабильны во времени от цикла к циклу при циклировании потенциала и мало изменяются при длительном хранении электродов на воздухе.

С целью проверки стабильности оптического отклика электродов перед проведением спектроэлектрохимических измерений проверяли изменение поглощения в зависимости от времени при наложении заданного потенциала пленки в исследуемом растворе. На рис. 2 приведены типичные зависимости оптической плотности от времени для двух длин волн при импульсном изменении

потенциала электрода с композитной пленкой в пределах от +0.5 до –0.5 В. Наблюдается достаточно быстрая стабилизация поглощения после наложения заданного потенциала, и величина оптической плотности становится постоянной.

На стационарных спектрах поглощения пленки полимера в 0.5 М. растворе H_2SO_4 при заданном потенциале электрода *стрелками* отмечено направление изменения оптической плотности (A) при постепенном восстановлении пленки (рис. 3). Длина волны максимума ($\lambda_{\text{max}} = 600$ нм) поглощения восстановленной формы пленки полимера близка к представленным в литературе данным [15, 16]. Наблюдаемая полоса поглощения пленки полимера может быть отнесена к $\pi \rightarrow \pi^*$ -электронным переходам. При окислении полимера происходит постепенное снижение интенсивности основной полосы поглощения при $\lambda_{\text{max}} = 600$ нм и сдвиг ее максимума в коротковолновую область спектра. С возрастанием потенциала электрода ($E > -0.3$ В) на спектре появляется вторая широкая полоса поглощения, $\lambda_{\text{max}} \sim 850$ нм. Ее интенсивность возрастает при дальнейшем увеличении потенциала до 0.2 В. При потенциалах, превышающих 0.2 В, появляется край новой полосы поглощения в ближней области ИК спектра, максимум которой лежит вне регистрируемого диапазона длин волн ($\lambda_{\text{max}} > 1100$ нм).

На спектрах имеются две изобестические точки: первая появляется вблизи $\lambda = 725$ нм при изменении потенциала в пределах от –0.4 до +0.4 В, при дальнейшем возрастании потенциала появля-

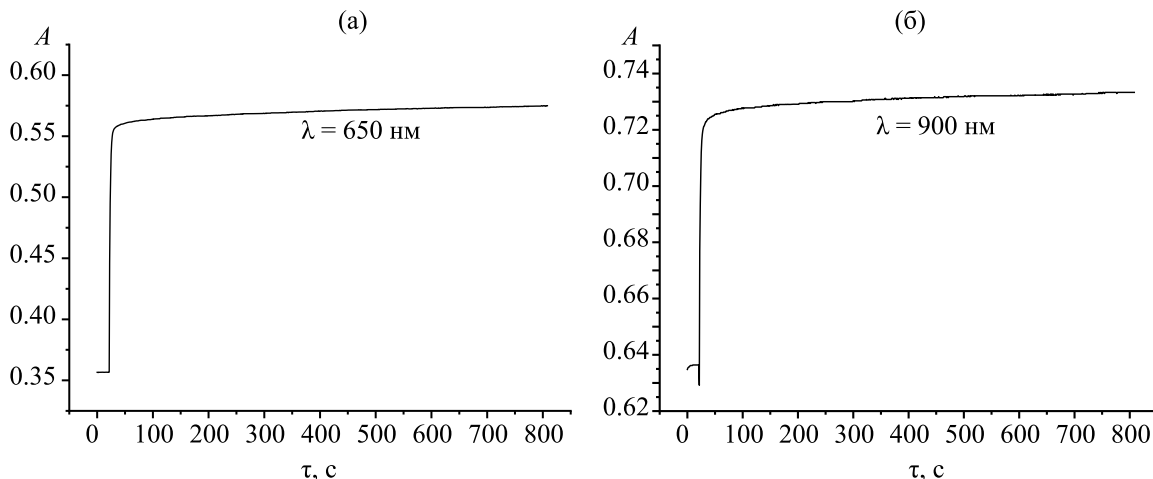


Рис. 2. Изменение оптического отклика электрода FTO с композитной пленкой поли(3,4-этилендиокситиофен)– WO_3 во времени при $E = -0.5$ В. $\lambda = 650$ (а), 900 нм (б).

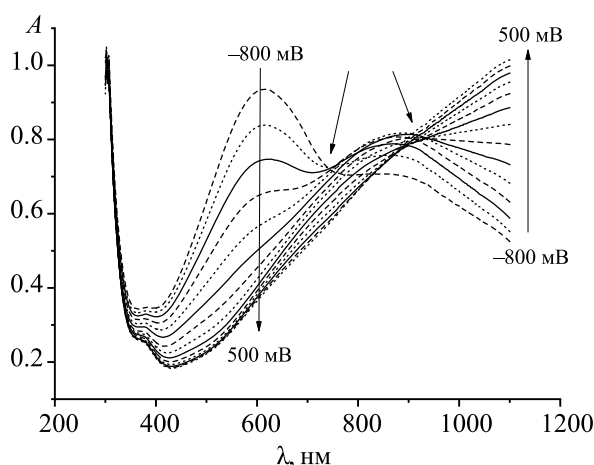


Рис. 3. Изменение электронных спектров поглощения пленки поли(3,4-этилендиокситиофена) на FTO-электроде при контролируемом изменении потенциала электрода в диапазоне -0.8 – 0.5 В (шаг 0.1 В, стрелками показано направление изменения полосы поглощения при увеличении потенциала) в 0.5 М. растворе H_2SO_4 .

ется вторая изобестическая точка при $\lambda \sim 950$ нм (рис. 3). Появление двух изобестических точек на семействе спектров при изменении степени окисления пленки свидетельствует о том, что в этой системе существует постоянная суммарная концентрация трех основных поглощающих фрагментов полимера, соотношение между которыми изменяется под влиянием потенциала. Таким образом, в наблюдаемом спектре можно выделить три основные полосы поглощения, первая из которых с выраженным максимумом при $\lambda = 600$ нм относится к $\pi \rightarrow \pi^*$ -электронным переходам в восстановленном состоянии пленки полимера, две другие полосы принадлежат окисленным фрагментам пленки: полоса поглощения при $\lambda_{\text{max}} = 850$ нм и полоса с максимумом поглощения вне регистрируемого диапазона длин волн при $\lambda_{\text{max}} > 1100$ нм. Вид электронных спектров поглощения пленок поли(3,4-этилендиокситиофена) в водных растворах серной кислоты в зависимости от приложенного потенциала имеет много общего с ранее наблюдавшимися спектрами других политиофенов [16] и поли(3,4-этилендиокситиофена) в системах LiClO_4 – MeCN и Bu_4NPF_6 – MeCN [15].

Интерпретация наблюдаемых полос поглощения основана на идентификации оптических переходов электронов в полимере при заданном потенциале электрода. В основу анализа может быть

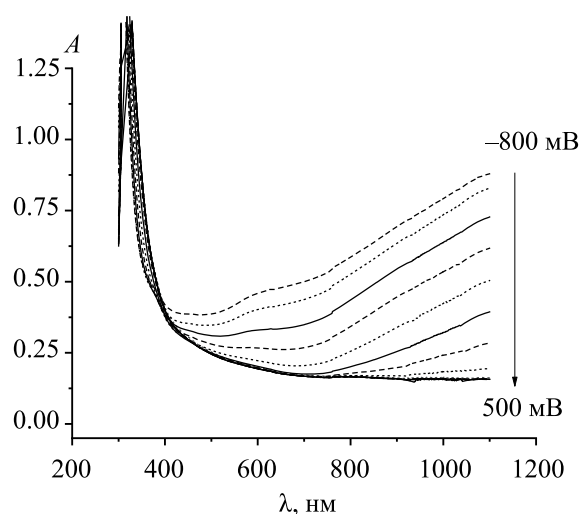


Рис. 4. Изменение электронных спектров поглощения пленки оксида вольфрама на FTO-электроде при контролируемом изменении потенциала электрода в 0.5 М. растворе H_2SO_4 .

положена схема энергетических уровней, разработанная для органических проводящих полимеров [16, 18]. В проводящем полимере эти переходы могут быть отнесены на основе поляронной модели проводимости к оптическим $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам в нейтральном состоянии между низшей занятой и высшей свободной орбиталями, а также к аналогичным переходам в окисленном состоянии между $\pi \rightarrow \pi^*$ -орбиталями поляронов и биполяронов, представляющих окисленные фрагменты полимера.

По мере уменьшения потенциала от 0.3 до 0.0 В поглощение оксида вольфрама возрастает преимущественно в ближней области ИК спектра (при 800 – 1100 нм), а при снижении потенциала до -0.8 В поглощение возрастает в видимой части спектра (при 500 – 800 нм) (рис. 4). В первом приближении можно выделить две основные полосы поглощения при $\lambda_{\text{max}} \sim 610$ и > 1100 нм. Изменение оптической плотности пленки WO_3 противоположно по сравнению с пленкой полимера, а именно, поглощение пленки оксида вольфрама уменьшается в области длин волн 500 – 1100 нм с возрастанием потенциала электрода. Основное поглощение пленки оксида вольфрама связано с восстановлением редокс-центров W(VI) до W(V) в области отрицательных потенциалов электрода (при изменении потенциала от 0.2 до -0.8 В).

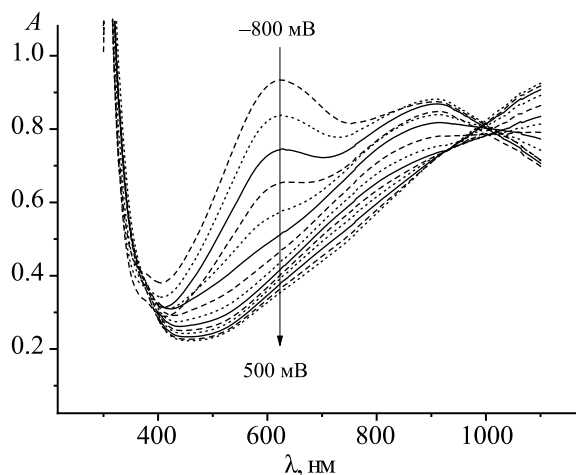


Рис. 5. Электронные спектры поглощения пленки поли(3,4-этилендиокситиофен)– WO_3 в 0.5 M. растворе H_2SO_4 в диапазоне потенциалов электрода -0.8 – 0.5 В.

Спектры поглощения после электроосаждения оксида вольфрама в пленку полимера заметно изменяются в области длин волн от 600 до 1100 нм (рис. 5). Это вполне ожидаемо, если учесть, что основное поглощение оксида вольфрама при потенциалах $-0.1 \div -0.8$ В наблюдалось именно в этой области спектра (рис. 4). Особенно заметно исчезновение выраженной изобестической точки при $\lambda = 725$ нм и увеличение оптической плотности в области $\lambda = 750$ – 900 нм, что можно связать с суммированием поглощения хромофорных частиц полимера и оксида вольфрама в составе композита при потенциалах $-0.1 \div -0.8$ В. Заметно уменьшается интенсивность третьей полосы поглощения полимера (точнее ее начальной части), что связано с появлением второй окисленной биполяронной формы в составе полимера.

На рис. 6 приведены электронные спектры поглощения в разностной форме, полученные путем вычитания спектров исходной пленки полимера из спектров композитной пленки полимер– WO_3 , зарегистрированных при одном и том же заданном потенциале. Вид разностных спектров напоминает спектр оксида вольфрама, полученного электроосаждением на поверхность ФТО-электрода. Различие в абсолютной величине поглощения связано с различными условиями осаждения оксида вольфрама в пленку полимера и на поверхность чистого ФТО-электрода и, следовательно, с разными количествами осажденного оксида. На спек-

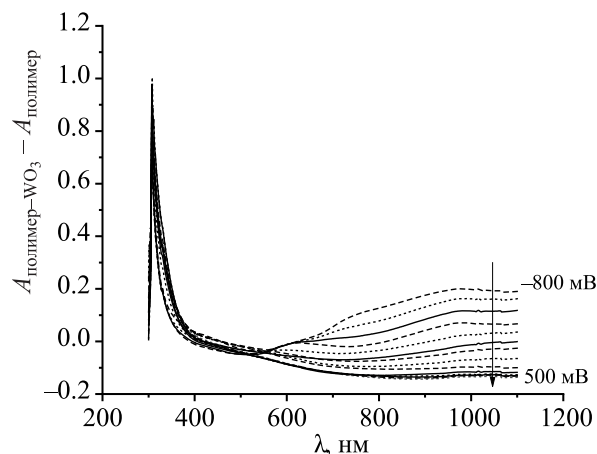


Рис. 6. Электронные спектры поглощения в разностной форме $A_{\text{полимер-WO}_3} - A_{\text{полимер}}$.

трах можно выделить основные полосы поглощения с максимумами, близкими к определяемым в спектре чистого оксида вольфрама, – при 610 и ~ 1000 нм. Полоса поглощения ~ 1000 нм более выражена, и ее максимум сдвинут в сторону более коротких длин волн.

Наряду с различиями в абсолютных значениях оптической плотности, которые обусловлены разными количествами оксида вольфрама в пленках, имеются и некоторые принципиальные различия: на спектрах при разных потенциалах отсутствует выраженный на исходном спектре оксида вольфрама (рис. 4) подъем поглощения в области 1000–1100 нм. Аналогичное гашение поглощения в области 1000–1100 нм видно и на спектре композитной пленки (рис. 5) по сравнению с пленкой полимера. Таким образом, можно полагать, что по мере увеличения степени допирования полимера при потенциалах выше 0.6 В в его составе появляется значительное число биполяронных фрагментов, несущих двойной положительный заряд, и происходит снижение поглощения за счет как полимера, так и оксида вольфрама.

Наиболее вероятная интерпретация гашения полосы поглощения биполярона и полосы поглощения оксида вольфрама при $\lambda \sim 1090$ нм – взаимодействие между анионной формой оксида вольфрама и катионной формой поляронов, ведущее к стабилизации поляронных форм и к уменьшению степени делокализации заряда. Это снижает долю

биполярных форм, что проявляется в снижении интенсивности соответствующей полосы поглощения в суммарном спектре поглощения композита полимер–WO₃.

Таким образом, на основе полученных данных по аддитивности спектров композита и спектров составляющих его компонентов можно сделать вывод об отсутствии выраженных специфических химических взаимодействий между его компонентами. Имеющие место электростатические взаимодействия между положительно заряженными фрагментами полимера и отрицательно заряженными полимерными оксо-анионами оксида вольфрама приводят к стабилизации полярных форм полимера и уменьшению степени делокализации заряда в композитной пленке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все растворы готовили на бидистиллированной воды. Используемую 18 М. H₂SO₄ дважды перегоняли в вакууме. В работе использовали вольфрамат натрия дигидрат (ХЧ), перхлорат лития (Sigma-Aldrich, ACS reagent), ацетонитрил (ЧДА) и 3,4-этилендиокситиофен (2,3-дигидротиено[3,4-*b*]-[1,4]диоксин) (97%, Sigma-Aldrich).

Синтез пленок поли(3,4-этилендиокситиофена) проводили в гальваностатических условиях при плотности тока $j \sim 1$ мА/см² на поверхности стекол с покрытием SnO₂-F (FTO-электроды, Sigma-Aldrich) из растворов 0.05 моль/л 3,4-этилендиокситиофена и 0.5 моль/л перхлората лития в ацетонитриле [19]. Электроосаждение оксида вольфрама проводили из метастабильного кислого раствора изополивольфрамата – 0.005 моль/л вольфрамата натрия (Na₂WO₄) в 0.5 М. растворе серной кислоты [20].

Спектроэлектрохимические исследования проводили с использованием комбинации измерения спектров поглощения и электрохимического контроля состояния окисления композитной пленки. Электронные спектры поглощения пленок регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1700 (Япония) на оптически прозрачных электродах-подложках (FTO-электродах). Полученный электрод с полимерной или композитной пленкой помещали в электрохимическую ячейку на базе кварцевой фотометрической кюветы, что позволяло *in situ* регистрировать оптические спек-

тры в видимом (400–800 нм), ближнем ИК (800–1100 нм) и УФ (250–400 нм) диапазонах. Использование кюветы как электрохимической ячейки позволяло задавать и контролировать потенциал исследуемого электрода. Потенциал электрода задавали и вольтамперометрические измерения проводили на потенциостате Autolab 302 (Нидерланды).

Потенциал FTO-электрода с пленкой композита измеряли относительно хлорид-серебряного электрода. Его потенциал составлял 0.201 В относительно нормального водородного электрода. Вспомогательным электродом служила платинированная сетка большой площади поверхности. Регистрацию стационарных электронных спектров поглощения проводили после достижения стационарного состояния по оптической плотности, которое устанавливали в предварительных экспериментах (до постоянного значения поглощения при заданном потенциале, обычно 300 с). Измерения проводили при 20±2°C.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00593) и Санкт-Петербургского государственного университета (грант № 26455158).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Granqvist C.G., Avendaño E., Azens A.* // Thin Solid Films. 2003. Vol. 442. P. 201. doi 10.1016/S0040-6090(03)00983-0
2. *Somani P.R., Radhakrishnan S.* // Mater. Chem. Phys. 2002. Vol. 77. P. 117. doi 10.1016/S0254-0584(01)00575-2
3. *Monk P.M.S., Mortimer R.J., Rosseinsky D.R.* Electrochromism and electrochromic devices. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
4. *Darmawi S., Burkhardt S., Leichtweiss T., Weber D.A., Wenzel S., Janek J., Elm M.T., Klar P.J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17. P. 15903. doi 10.1039/C5CP02482J
5. *Wang J., Khoo E., Lee P.S., Ma J.* // J. Phys. Chem. (C). 2009. Vol. 113. P. 9655. doi 10.1021/jp901650v

6. Li H., Wang J., Shi G., Wang H., Zhang Q., Li Y. // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 196. doi 10.1039/C4RA12099J
7. Cai G.F., Tu J.P., Zhou D., Zhang J.H., Wang X.L., Gu C.D. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2014. Vol. 122. P. 51. doi 10.1016/j.solmat.2013.11.015
8. Zou B.-X., Liang Y., Liu X.-X., Diamond D., Lau K.-T. // J. Power Sources. 2011. Vol. 196. P. 4842. doi 10.1016/j.jpowsour.2011.01.073
9. Deepa M., Srivastava A.K., Sood K.N., Murugan A.V. // J. Electrochem. Soc. 2008. Vol. 155. P. D703. doi 10.1149/1.2975388
10. Kalagi S.S., Dalavi D.S., Mali S.S., Inamdar A.I., Patil R.S., Patil P.S. // Nanosci. Nanotechnol. Lett. 2012. Vol. 4. P. 1146. doi 10.1166/nnl.2012.1452
11. Lokhande V.C., Lokhande A.C., Lokhande C.D., Kim J.H., Ji T. // J. Alloys. Compd. 2016. Vol. 685. P. 381. doi 10.1016/j.jallcom.2016.04.242
12. Meng Q., Cai K., Chen Y., Chen L. // Nano Energy. 2017. Vol. 36. P. 268. doi 10.1016/j.nanoen.2017.04.040
13. Holze R. // Metal oxides in supercapacitors / Eds D.P. Dubal, P. Gomez-Romero. Amsterdam: Elsevier. 2017. P. 219.
14. Zhuzhelskii D.V., Tolstopjatova E.G., Eliseeva S.N., Ivanov A.V., Miao S., Kondratiev V.V. // Electrochim. Acta. 2019. Vol. 299. P. 182. doi 10.1016/j.electacta.2019.01.007
15. Толстомятова Е.Г., Погуляйченко Н.А., Елисеева С.Н., Кондратьев В.В. // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 3. С. 270; Tolstopyatova E.G., Pogulaichenko N.A., Eliseeva S.N., Kondratiev V.V. // Russ. J. Electrochem. 2009. Vol. 45. N 3. P.252. doi 10.1134/S1023193509030033
16. Tourillon G. In: Handbook of Conducting Polymers / Ed T.A. Skotheim. New York: Marcel Dekker, 1986. P. 293.
17. Inzelt G., Pineri M., Schultze J.W., Vorotyntsev M.A. // Electrochim. Acta. 2000. Vol. 45. P. 2403. doi 10.1016/S0013-4686(00)00329-7
18. Groenendaal L., Jonas F., Freitag D., Pielartzik H., Reynolds J. R. // Adv. Mater. 2000. Vol. 12. P. 481. doi 10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7<481::AID-AD-MA481>3.0.CO;2-C
19. Tolstopjatova E.G., Eliseeva S.N., Nizhegorodova A.O., Kondratiev V.V. // Electrochim. Acta. 2015. Vol. 173. P. 40. doi 10.1016/j.electacta.2015.05.033
20. Жуфельский Д.В., Ялда К.Д., Спиридонов В.Н., Апраксин Р.В., Кондратьев В.В. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 3. С. 493; Zhuzhel'skii D.V., Yalda K.D., Spiridonov V.N., Apraksin R.V., Kondrat'ev V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 3. P. 520. doi 10.1134/S1070363218030209

Spectroelectrochemistry of Poly-3,4-ethylenedioxythiophene–Tungsten Oxide Composite Films in Diluted Sulfur Acid Solution

D. V. Zhuzhelskii*, E. G. Tolstopyatova, A. I. Volkov, S. N. Eliseeva, and V. V. Kondratiev

St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: intinec@yahoo.com

Received June 16, 2020; revised June 29, 2020; accepted June 30, 2020

Poly-3,4-ethylenedioxythiophene composite films with tungsten oxide (PEDOT/WO₃) were obtained by potentiodynamic deposition of tungsten oxide from acidic metastable solution of isopolytungstates into poly-3,4-ethylenedioxythiophene film, pre-deposited on FTO-electrodes. The *in situ* electronic spectra of poly-3,4-ethylenedioxythiophene-tungsten oxide composite films and their components (poly-3,4-ethylenedioxythiophene and tungsten oxide films) were investigated at different electrode potentials by spectroelectrochemistry. In general, good additivity of spectra of composite films and their individual components allows to conclude that there is no significant specific interaction between the components except electrostatic interaction between positively charged polymer chains and negatively charged tungsten oxide oxo-anions.

Keywords: electronic absorption spectra, spectroelectrochemistry, poly-3,4-ethylenedioxythiophene films, tungsten oxide