

TARTU ÜLIKOOL
Füüsikalise Keemia Instituut

TERJE RAUDSEPP

**BENSEENSULFONAADIGA – DOPEERITUD
POLÜPÜRROOLI ELEKTROKEEMILISED
OMADUSED**

Magistritöö

Juhendajad: emeriitprofessor Jüri Tamm,
teadur Tarmo Tamm,
doktorant Margus Marandi.

Tartu 2006

SISUKORD

1. SISSEJUHATUS.....	3-5
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	6
2.1. Polümeerisatsiooniprotsess.....	6-7
2.2. Sünteesitingimuste mõju polüpürrookile omadustele.....	8
2.2.1. Sünteesitingimuste mõju polüpürrookilede juhtivusele ning mehaanilistele omadustele.....	8-16
2.2.2. Sünteesitingimuste mõju polüpürrookilede elektrokeemilistele omadustele.....	17 -21
2.3. Juhtivate polümeeride rakendused.....	22-23
3. EKSPERIMENTAALNE OSA.....	24
3.1. Aparatuur.....	24-25
3.2. Elektrokeemiline rakk ja elektrodid.....	25
3.3. Kasutatud reaktiivid ja lahused.....	25
3.4. Katsete läbiviimine	25-26
3.5. Katsetulemused ja analüüs.....	26-39
KOKKUVÕTE.....	40
SUMMARY.....	41
LISA 1. Kasutatud lühendid.....	42
KASUTATUD KIRJANDUS.....	43-47

1. SISSEJUHATUS

Kaua aega oli levinud arusaamine, et kõik polümeerid on dielektrikud. Alles eelmise sajandi teisel poolel avastati, et mõned polümeerid võivad olla ka pooljuhi omadustega. Mõni aeg edasi selgus, et on võimalik sünteesida polümeere, mille juhtivus ei jää oluliselt alla metallidele ja kõige lõpuks on tõestatud, et tugeval allajahutamisel võivad polümeerid olla ka ülijuhid. Juhtivaid polümeere on hakatud nimetama ka sünteetilisteks metallideks.

Juhtivad polümeerid avastati 1977. aastal, kui Tokio Tehnoloogia Instituudi tudeng lisis polüatsetüleenile eksikombel liiga palju katalüsaatorit, mille tulemusena märgati, et plastmassid võivad juhtida elektrit [1,2,3]. Saadud avastus oli algtõukeks uuele uurimisvaldkonnale – juhtivate polümeeride uurimisele.

Nimetatud valdkonna avastamist ja arendamist on maailmas peetud niivõrd oluliseks, et 2000. aasta Nobeli preemia anti just juhtivate polümeeride uurijatele: Alan. J. Heegerile, Alan. G. MacDiarmid'ile ning Hideki Shirakawale [1,2,3].

Juhtivate polümeeride peamised kõitvad eelised võrreldes teiste juhtivate materjalidega on nende potentsiaalne töötlemise lihtsus, suhteliselt hea mehaaniline vastupidavus ning kergus.

Orgaanilisi polümeere on võimalik valmistada kahel erineval viisil – keemilisel ning elektrokeemilisel teel. Keemilise sünteesi puhul kasutatakse keemilisi oksüdeerijaid: J_2 , Br_2 , AsF_5 , BF_3 , $(NH_4)_2S_2O_8$, $FeCl_3$, H_2O_2 [1,2,3]. Antud meetod on leidnud kasutamist polümeersete pulbrite valmistamisel. Laialdasemat kasutust on leidnud aga elektrokeemiline süntees.

Orgaaniliste juhtivate polümeeridega kaetud elektrodide valmistamisel kasutatakse vastava monomeeri oksüdeerimist elektrolüüti sisaldavas lahuses. Elektrokeemilise sünteesi käigus tekib polümeer monomeeri anoodsel oksüdeerumisel otse elektroodi pinnale, mis tagab hea kontakti polümeeri ning aluspinna ehk elektroodi vahel. Lisaks saab anoodsel oksüdeerumisel tekkiva kile omadusi lihtsalt reguleerida varieerides sünteesi tingimusi: kasutada saab erinevaid elektroode, muuta võib polümerisatsiooni potentsiaali ning samuti sünteesilahuse koostist s.t. kasutades erinevaid elektrolüüte ning solvente. Enam levinud lähtemonomeerideks elektrokeemilise sünteesi korral on mitmesugused heterotsüklilised orgaanilised ühendid: pürrool, tiofeen, furaan, aniliin ning nende derivaadid.

Elektrolüüdi omaduste osas ei esine olulisi piiravaid tingimusi. Sünteesil kasutatava elektrolüüdi katioonne koostis ei ole eriti oluline, sest katioonid polümeriseerumise käigus killesse ei tungi. Anioonid, mis seotakse polümerisatsioonil polümeerkillesse ei tohi käituda vastavas keskkonnas monomeeri suhtes oksüdeerijana, vastasel korral toimub juba

sünteesilahuse valmistamisel monomeeri keemiline polümeriseerumine. Selliselt tekkivate polümeerikilede struktuuri kujunemine on aga väga juhuslikku laadi.

Sünteesijärgselt on polümeer oma olemuselt polükatioon [1, 3] - polümeerahel on positiivselt laetud. Elektroneutraalsuse tagamiseks seotakse sünteesilahuse anioonid kilesse (vt. polümeriseerumisprotsess). Sünteesi käigus polümeeri sisenevaid anioone nimetatakse dopantideks ja vastavat sidumisprotsessi nimetatakse dopeerimiseks. Dopantianioonide mõju tekkiva polümeeri omadustele on kõige suurem, kuna nemad võtavad osa polümeriseerumisprotsessist juba väga varases staadiumis. Nende roll seisneb polümeriseerumisprotsessis tekkivate vaheühendite stabiliseerimises (vaheühendeid aitavad stabiliseerida ka solvendi molekulid) ning laengu tasakaalustamises. Selle protsessi eksperimentaalne uurimine on mõnevõrra komplitseeritud, kuid osad aspektid on kvantkeemiliste meetoditega siiski uuritavad.

Sünteesijärgselt on polümeer oksüdeeritud olekus ning teda saab viia lihtsalt oksüdeeritud olekust redutseeritud olekusse. Elektrokeemilise sünteesi käigus saadav kile on juhtivas olekus, vastandina redutseeritud kilele, mille juhtivus on oluliselt madalam.

Enamus tähtsamaid juhtivate polümeeride omadusi põhinebki laengu ülekandel, aga ka ionide liikumisel polümeermaatriksis.

Tänu oma erilistele omadustele ning perspektiivsetele tehnoloogilistele rakendustele (vt. juhtivate polümeeride rakendused) on juhtivad polümeerid ka praegu üheks huvitavamateks uurimisobjektideks.

Selleks, et juhtivaid polümeere saaks aga edukalt praktikas rakendada, peab leidma tasakaalu juhtivuse (ka teiste omaduste), töödeldavuse ning stabiilsuse vahel ning seda on püütud teha juba ligi kolmkümmend aastat. Kuigi juhtivate polümeeride omadusi: juhtivust, sitkust, redoksomadusi jne. on uuritud juba aktiivselt mitukümmend aastat, vajavad paljud asjad veel selgitamist. Näiteks pole leitud ammendavaid vastuseid küsimustele, mis puudutavad polümeerikilede ehitust ning käitumist redoksprotsessides. Suuri diskussioone teadusajakirjades on tekitanud ka sünteesitingimuste mõju juhtivatele polümeerikilede omadustele.

Juhtivate polümeeride omadused olenevad suurel määral dopantianioonide loomusest. Nii on tuvastatud, et mitmed orgaanilised sulfoonhappe anioonid kujundavad mõnevõrra korrastatud struktuuri anisotroopsust polümeeril. Niisugustest dopantidest on kõige enam uuritud p-tolueensulfonaadiga dopeeritud polüpürroolkilede omadusi - põhiliselt on uuritud kilede mehaanilisi omadusi ning elektrijuhtivust.

Samas struktuurilt tema lähim ja ka mõnevõrra lihtsam anioon – benseensulfonaat on leidnud hoopis vähem tähelepanu. Kirjandusest leiti vaid üks artikkel [4], kus oli mõnevõrra detailsemalt uuritud benseensulfonaadiga dopeeritud polüpürroolkile sünteesi, kusjuures aluselektroodina kasutati roostevaba terast, mis olulisel määral mõjutab tekkiva polümeeri struktuuri. Kirjanduses leidis viiteid ka tema kasutusele erinevates uurimustöödes kuid andmeid selle kohta avaldatud eriti ei ole.

Dopantanioon p-tolueensulfonaat erineb antud töös uuritavst ionist vaid ühe metüülrühma võrra, mistõttu teatud paralleele nende kilede omaduste vahel võib tõmmata, kuid päris samastada neid ei või. Seetõttu on ka kirjanduse ülevaates suuremat tähelepanu pööratud PPy/pTS kile omadustele ning nende sõltuvusele sünteesitingimustest.

Sageli pole aga kirjandusest leitavad andmed omavahel võrreldavad, sest pole korralikult kirjeldatud polümeerkilede valmistamise ega nende omaduste mõõtmismetoodikaid.

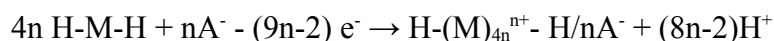
Käesolevas töös uuriti põhiliselt sünteesitingimuste ning paksuse mõju benseensulfonaadiga dopeeritud kilede redoksomadustele. Võrdluseks uuriti ka nitraat-dopeeritud polüpürroolkile elektrokeemilisi omadusi. Kusjuures tuleb rõhutada, et kõikide loetletud kilede süntees viidi rangelt läbi samades tingimustes (voolutihedus, sünteesilahuse ja mõõtelahuse temperatuur jne.).

Polüpürrooliga modifitseeritud kuldelektroodide uurimiseks rakendati voltamperomeetriat. Koostöös doktorant M. Marandiga uuriti polüpürroolkilede morfoloogiat aatomjõu mikroskoopia (AFM) meetodit kasutades, hindamaks (gloobulite suurust arvesse võttes) ioonide difusioonipikkust kiles ning selle seotust redoksomadustega.

2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

2. 1. Polümeerisatsiooniprotsess

Juhtivate polümeerkilede elektrokeemilisel sünteesil kasutatakse vastava monomeeri oksüdeerimist elektrolüüti sisaldavas lahuses, sellist elektrokeemilist reaktsiooni kirjeldab järgmine summaarne reaktsioonivõrrand [3,6] :



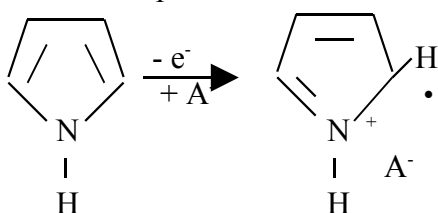
kus H-M-H tähistab monomeeri, A⁻ tähistab elektrolüüdist pärinevat aniooni ja H-(M)_{4n}ⁿ⁺-H monomeeridest moodustunud polükatiooni.

Kuigi heterotsükliiliste monomeeride (pürrool, aniliin, tiofeen) polümeriseerumist on kirjeldatud erinevaid skeeme kasutades, puudub siiski lõplik selgus - eriti vähe on andmeid protsessi algstaadiumi kohta. Põhiline küsimus on see, kas polümeerisatsioon kulgeb π-radikaalide või σ-radikaalide kaudu st. kas üksikud pürrooli tuumad liituvad enne ja alles seejärel eraldavad prootoni või lahkub enne prooton pürrooli monomeerist ja alles seejärel toimub liitumine. K. Tanaka arvutused näitavad π-radikaalide üleminekule σ-radikaalideks ja seejärel juba nende liitumisele omavahel või nende liitumisele polariseerimata ahela lõikude või üksikute pürrooli molekulidega [5].

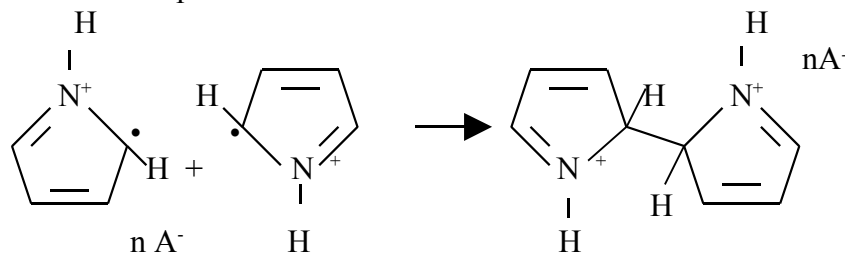
Pürrooli polümeriseerumisprotsessi on kirjeldatud kirjanduses mitmel erineval viisil. 1983. aastal pakuti Genies'i poolt välja katioon-radikaal mehhanism [1, 6].

Detailsem skeem polümeerisatsiooniprotsessi kirjeldamiseks on järgmine [1,6]:

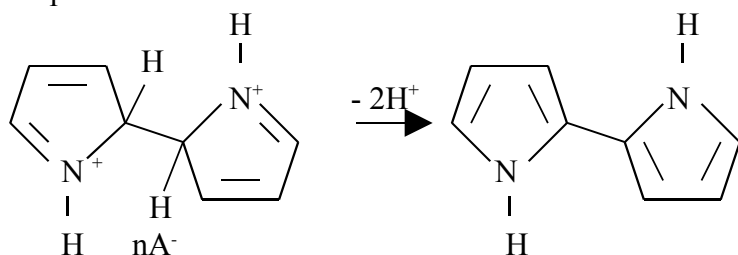
1. Esimeses etapis toimub monomeeri oksüdatsioon.



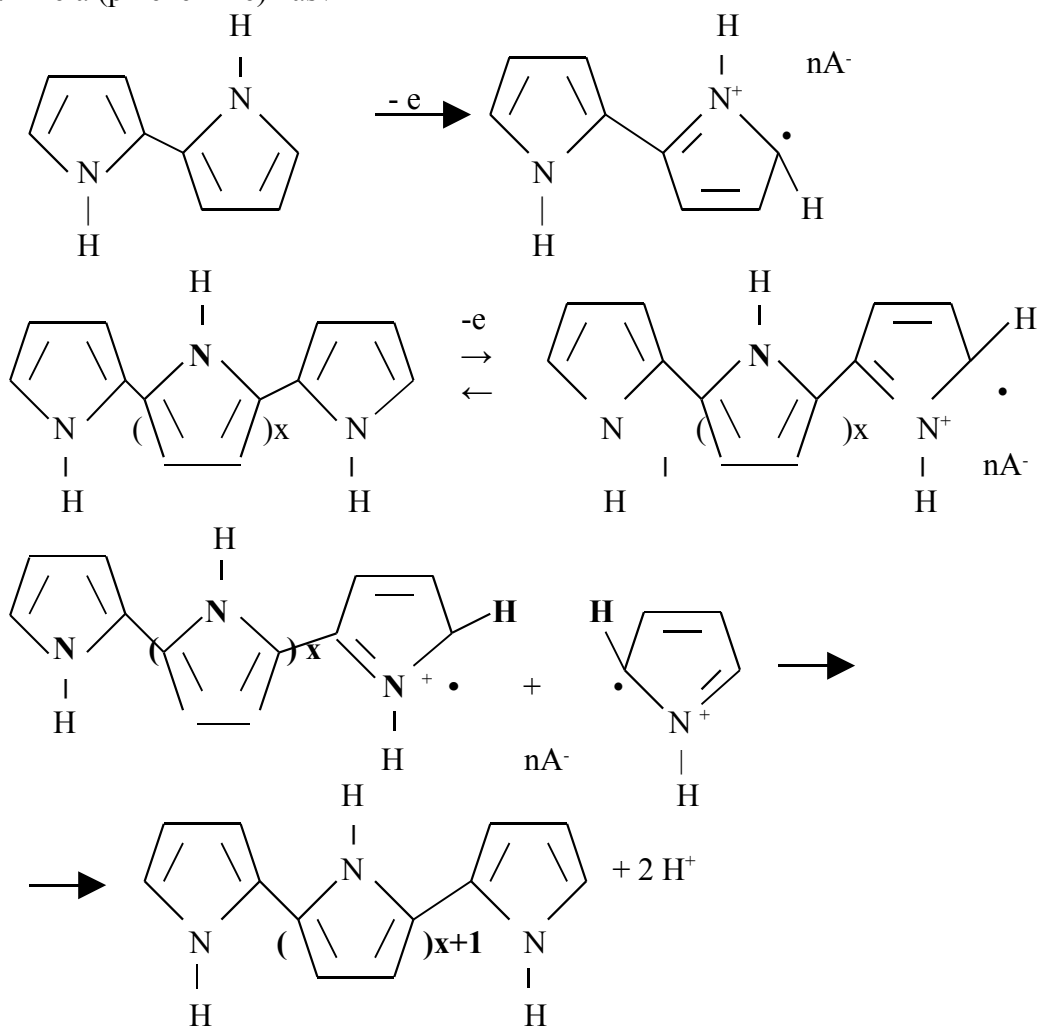
2. Teiseks etapiks on radikaal-radikaal sidestumine.



3. Deprotoneerimine / Rearomatiseerimine



4. Ahela (pikenemine) kasv



Esitatud skeemilt on näha, et polümeriseerumisprotsessi esimeses etapis toimub radikaalkatiooni moodustumine, millele järgneb oligomeeride teke ning nende oksüdeerimine ning kõige lõpuks polümeeri moodustumine. Esimest etappi s.o. monomeeri oksüdeerumist loetakse kogu protsessi kõige aeglasemaks staadiumiks. Radikaal – radikaal sidestumine, deprotoneerumine, rearomatiseerumine ning hilisem oksüdatsioon toimuvad kiiremini.

Samuti vabaneb polümerisatsiooni käigus suur hulk vesinikioone, millest osa jääb kilesse, põhjustades kile sees ning sünteesilahuses happelise keskkonna, kui töö- ning abielektrood on raku erinevates ruumiosades.

2.2. Sünteesitingimuste mõju polüpürroolkile omadustele

Polümeeri kvaliteet sõltub suurel määral sünteesitingimustest. Paksude kilede kvaliteeti määratakse tavaliselt mehaaniliste omaduste: tõmbetugevus, suhteline pikenemine, sitkus jne. mõõtmisega ning elektrijuhtivuse määramisega. Head mehaanilised omadused (suur tõbmetugevus ja suhteline pikenemine) ning kõrge elektrijuhtivus viitavad heade omadustega kilele. Kvaliteetne kile on elektroodilt eemaldatav ning pole habras. Õhukeste kilede puhul nende omaduste mõõtmine on raskendatud ja seetõttu nende kvaliteeti hinnatakse põhiliselt tsüklilist voltamperomeetrilist meetodit kasutades: uuritakse ioontransporti (katioonide, anioonide ning lahusti liikuvust) ning kile redoksomadusi (redoksaktiivsust, redoksmahtuvust jne).

Seega juhtivate polümeeride tähtsamateks omadusteks on nende elektrilised, optilised, mehaanilised ning elektrokeemilised omadused, mis suurel määral sõltuvad polümeeri redoksolekust. Eriti suurt mõju polümeeride omadustele avaldavad sünteesitingimused:

1. elektroodi materjal ning eeltöötus [1,3,7,8,24]
2. sadestamis režiimi (konstantsel voolul/potentsiaalil või tsükliliselt)[1,3].
3. rakendatav potentsiaal[1,3,8,10] ja kasutatav voolutihedus [1,3,4, 2, 9,11,12,13]
4. sünteesilahuse koostis :
 - a) solvendi loomus [1,3,9,13-17]
 - b) monomeeri (loomus, kontsentratsioon) [1,7,13,4]
 - c) dopandi (loomus, kontsentratsioon)
[1,3,4,8-9,12-26]
 - d) temperatuur [1,18,15,27,28]
 - e) pH [1,3,15,29]
 - f) lisandid [7,15]

2.2.1. Sünteesitingimuste mõju polüpürroolkile juhtivusele ning mehaanilistele omadustele

Polmeeri juhtivaid ning mehaanilisi omadusi mõjutavad mitmed tegurid, mida järgnevalt vaatleme ka lähemalt. Eelkõige on need omadused määratud tekkiva polümeeri struktuuriga.

Aluselektroodina, millele kile sünteesitakse võib kasutada mitmesuguseid metall- ja mittemetall elektroode, kuid enam levinud on plaatina ning kuld. Kasutatud on ka indium-tina oksiidist, alumiiniumist, tantaalist, roostevaba terasest elektroode ning klaassüsinik-elektroode.

Elektroodile peab saama rakendada positiivset potentsiaali ning ta peab olema juhtivast materjalist. Eelnimetatud omadused on kõige paremad kullal ning plaatinal. Näiteks roostevaba terasest, alumiiniumist, tantaalist valmistatud elektroodidele on positiivse potentsiaali rakendamine raskendatud, sest elektrood on kaetud mittejuhtiva metallioksiidi kihiga. Oluline on ka oksidi moodustumise kiirus sünteesil. Oksidi moodustumise kiirus (nii nagu polüpürrooli sünteeski) sõltub elektrookeemilistest tingimustest. Näiteks on tõestatud, et roostevaba terase puhul, kui polüpürroolkile jõuab tekkida elektroodile enne tiheda metallioksiidi kihi teket, siis on võimalik saada küllaltki hea kvaliteediga polüpürroolkilet. Sama tõestas ka Saidman, kes kasutas polüpürrooli sünteesil aluselektroodina alumiiniumi [29].

Eksperimentaalsete uurimuste tulemusena on avastatud, et polümeriseerumisele avaldavad märgatavat mõju dopantanioonid. Teatud dopantide kasutamisel on võimalik kiirendada polümerisatsiooni või passiveerida aktiivseid metalle. Näiteks Py elektropolümerisatsioon alumiiniumil on lihtsustatud kui kasutatakse dopandina oblikhapet (HOOC-COOH) ning tema sooli [7,44].

Eriti olulist rolli mängib elektroodimaterjal polümerisatsiooni algetapis, sest elektroodi pinnaomadustest sõltub monomeeri, dimeeride, samuti produkti adsorptsioon elektroodi pinnale [1,3,7]. Elektroodi pinna adsorptsioonilised ning kemisorptsioonilised omadused, pinna homogeensus ja -karedus avaldavad mõju polümeeri esimese kihi moodustumisele elektroodil. Esimese kihi regulaarsus ning kattumiseulatus määravad omakorda ära polümeeri edasise kasvu ning lõpuks tekkiva polümeerkile pinnaomadused - nii ka teised omadused. Kile vilets nakkumine pinnaga on põhjustatud polümeerkile ja näiteks metallelektroodi (kahe erineva faasi) erinevatest omadustest. Elektroodi pinnaomadusi saab parandada töödeldes elektroodi vastavate reagentidega. Vastavad keemilisi ühendeid saab pinnaga siduda kemisorbeerides (tekib keemiline side pinna ja kasutatava reagenti vahel). Mitmesuguseid

aineid saab siduda pinnaga ka hoopis nõrgemate van der Waalsi jõudude abil. Viimase puhul on ained pinnalt kergelt eemaldatavad.

Üldine tendents on aga ikkagi selline, et mida hüdrofoobsem on elektroodi pind, seda suurema elektrijuhtivusega ning suurema tihedusega kile saadakse [24].

Elektroodile adsorbeerunud aine iseloom mõjutab oluliselt polümeriseerumise kiirust ning sellega omakorda ka polümeeri struktuuri. Näiteks Pt pinna silaniseerimisega toimub Py polümerisatsioon soodsamalt dopant anioonide ClO_4 ja Cl^- juuresolekul. Kulla töötlemisel 4-aminobenseentiooliga ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SH}$) on saadud polüaniliini, mis on palju korrapärasema struktuuriga kui ilma töötlemata elektroodi puhul [7]. Modifitseerimise tulemusena toimus nukleatsioon ning kile kasv palju ühtlasemalt. Kirjandusest leidub andmeid, et molekulid, mis sisaldavad tiolrühmi ($-\text{S}-\text{H}$) kemosorbeeritakse näiteks Pt pinnale [1].

Alkoholid on pinnaga seotud märksa nõrgemini kui tiolid.

Pinna omaduste muutmiseks võib kasutada mitmesuguseid erinevaid aineid. Näiteks 1-dekaantiooliga ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}-\text{S}-\text{H}$) saab suurendada pinna hüdrofoobsust, allüülalkoholiga ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$) saab pinda muuta jällegi hüdrofiilsemaks. Pinnatöötlemise mõju saab uurida, kui mõõta juhtivuse sõltuvust ajast (galvanostaatiline süntees) või laenguhulgast (potentsiostaatiline süntees).

Kirjanduses on välja pakutud kaks erinevat sadenemismehhanismi [1,6,7]:

- 1) Esimese mehhanismi järgi tekitatakse oligomeerid elektroodi lähedal lahuses ning need sadenevad elektroodile kui lahustuvus on ületatud.
- 2) Teise mehhanismi järgi tekitatakse radikaalid elektroodiprotsessis juba keemiliselt seotud oligomeeride ahelatest.

Sadenemiskiirust saab reguleerida ka voolutiheduse, temperatuuri ning segamise muutmise teel. Aeglase sadenemise tulemusena tekib korrapärasema struktuuriga polümeerkile. Selliste kilede juhtivus peaks olema oluliselt parem.

PPy kile erinevate struktuuride teke sõltub dopantanioonist. Arvatakse, et paksude kilede puhul ainult kindlat tüüpi anioonid võivad põhjustada märgatavat struktuuri regulaarsust. On leitud seos ka kilestruktuuri ja pinnaomaduste vahel - mida korrapärasem on struktuur, seda siledam on ka polümeeri pind.

Lahkarvamusi esineb kirjanduses polümeerkilede erinevate struktuuride osas. Enamus kirjandusest leitud andmetest saab jagada kahte rühma: ollakse arvamusel, et PPy on võimeline moodustama kahte tüüpi struktuure sõltuvalt dopantanioonist [7,41]:

- 1) Väikeste ioonidega saadakse väga ebakorrapärase struktuuriga amorfne ning poorne kile.

2) Aromaatsete dopantanioonidega saadakse korrapärase kihilise struktuuriga kile (võileivatüüpi).

Teist tüüpi struktuuri puhul on PPy planaarseid tüüpi konformatsioon, kus polümeeris olevad polümeeriahelad on eraldatud dopantanioonidega ning on paralleelsed elektroodi pinnaga. Samuti on paralleelsed aromaatsed dopantanioonid (nt. pTS) elektroodi pinnaga [7,40,41,42]. Seega omavad dopantanioonid suurt mõju polümeeri struktuurile. Täpne dopantanioonide paigutus ahelate vahel pole siiski teada, kuid sõltub iooni suurusest ning polümerisatsioonitingimustest.

On leitud polümeeri heeliksi ahelaid dopantanioonide pTS ning polüstüreensulfonaadiga. Polüstüreensulfonaat dopantanioonina on omapärane veel ka selle poolest, et talle avaldab mõju elektriväli. PPS orienteerub vastavalt elektriväljale. See on üks põhjus, miks PPy/PSS kilel on hea elektrijuhtivus ning mehaanilised omadused [7]. Polümerisatsioon rohkem organiseeritud anioonide lahuses (välises väljas) põhjustab korrapärasema struktuuri tekkimist.

Kasutades dopantanioonidena aromaatsed sulfonaate on saadud polümeere, millel on oluliselt paremad omadused (juhtivus ning mehaanilised omadused) võrreldes teiste dopantanioonidega (Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} jne.) dopeeritud kiledega [7,11,18].

Samuti on leitud, et juhtivuse seisukohalt on p-tolueensulfonaat parem dopantanioon kile juhtivuse seisukohalt kui benseensulfonaat, kuigi nad erinevad üksteisest vaid ühe metüülrühma võrra. Arvatakse, et metüülrühm suurendab antud dopantaniooni (pTS) hüdrofoobsust. Samuti on nii metüülrühm kui ka sulfonaatrühm tetraedriline muutes sellega dopantaniooni sümmeetrilisemaks ning selle tulemusena on tal rohkem võimalusi interaktsiooniks PPy ahelaga. Tulemuseks on korrapärasema struktuuriga ning üsna tiheda kokkupakkivusega kile [7].

Seega lai juhtivuse erinevus PPy kilede korral ei ole seletatav ainult PPy ahela ning dopantaniooni vahelise interaktsiooniga – oluline on ka polümeer tekkiv struktuur. Siit võiks järeldada, et igasugused struktuuri muutused avaldavad mõju juhtivusele.

Juhtivate polümeeride ahelad koosnevad konjugeeritud π -sidemetest, mis võimaldavad vabaelektronlaengu liikumist piki ahelat. Kuigi π -elektronid on konjugeeritud süsteemis suhteliselt liikuvad on elektrijuhtivuseks vajalik veel ka ahelas mõne vaba laengukandja tekitamine (elektroni lisamine või eemaldamine). Vaba laengukandjaid saab tekitada vastavate reagentide (elektrondonoorsete, elektronakseptoorsete lisandite) lisamisega, kuid ahelaid saab oksüdeerida ja redutseerida ka elektrokeemiliselt. Polümeeride puhul on tegu segajuhtidega: elektron- ningioonjuhtidega.

Laengu ülekanne juhtivates polümeerides sõltub konjugeeritud ahelate pikkusest ning ahelatevahelisest kaugusest [1,3]. Reeglina ristijuhtivus määrab ära üldised juhtivus omadused. Mida pikem on konjugeeritud ahelapikkus, seda parem juhtivus. Mida paremini on ahelad kokku pakitud, seda soodsamalt toimub laengu ülekanne. Ollakse arvamusel ka, et mida rohkem on polümeeris ristsidemeid, seda parema juhtivusega on kile.

Juhtivust on seotud ka dopandi aluseliste omadustega. Warren pakkus välja idee, et mida tugevam on aniooni konjugeeritud hape, seda kõrgem on elektrijuhtivus ehk juhtivus alaneb dopandi aluseliste omaduste suurenedes [29,35].

Niisi avaldavad juhtivusele mõju voolutihedus, temperatuur, dopantaniooni kontsentratsioon. Juhtivus kasvab teatud väärtuseni ning siis langeb.

Juhtivus sõltub sünteesi laenguhulgast. Näiteks Maddison ja Unsworth [11] näitasid, et p-tolueensulfonaadiga dopeeritud kile juhtivus alaneb sünteesi laengulga kahanedes.

Juhtivusele avaldab mõju lahuse pH. On leitud, et pH vahemikus 2-4 on võimalik valmistada hea juhtivusega polüpürroolkiilet, aluselises keskkonnas sünteesitud kile juhtivus ei ole nii hea [1].

Polümerisatsioonimehhanism sõltub monomeeri kontsentratsioonist (radikaalide ja neutraalsete monomeeride suhtest). Oluline struktuuri tekitamisel on kasutatav voolutihedus (mis põhimõtteliselt on samastatav polümerisatsioonikiirusega) [34]. Madala voolutihedusega on saadud korrapärasem struktuur ning rohkem kristallilisi alasid polümeeri kiles võrreldes kõrge voolutihedusega sünteesitud kiledega. Kõrge voolutihedusega sünteesitud kile on pinnakaredusest tingituna rohkem valgust hajutav ning elektroodilt eemaldades habras. Madalama voolutihedusega kile pinna karedus on oluliselt väiksem kui kõrgemal voolutihedusel mõõdetud kile puhul [9].

PPy/pTS kile omadused sõltuvad ka lahendi koostisest. Lahendi mõjust juhtivusele leiab erinevaid arvamusi. Näiteks kui lisada metanoolile või atsetonitriilile veidi vett, paranevad kile omadused oluliselt [14]: juhtivus suurem, adhesioon parem (ühtlane ning pidev ristlõige). On kindlaks tehtud, et väikese hulga vee lisamine atsetonitriilile avaldab märgatavat mõju reaktsiooni kineetikale ja seetõttu ka saadud polümeeri omadusi. Sellise väikese koguse vee lisamise suur mõju pürrooli elektropolümerisatsioonile tuleneb veemolekulide võimest siduda reaktsiooni käigus vabanenud vesinikioone ja soodustada seeläbi kile kasvu [16]. Veel on leitud näiteks, et vees sünteesitud PPy/DDS kile juhtivus on oluliselt suurem kui atsetonitriilis sünteesitud kilel [7,30]. Mõned on jällegi leidnud kasutades dopandina PF_4^- , et atsetonitriilis valmistatud kile omab kõrgemt elektrijuhtivust ja tihedust kui vesikeskkonnas sünteesitud kile [1].

Seega optimaalne juhtivus sõltub solvendist ning dopantanioonist.

Kuid CV mõõtmised on näidanud, et valmistades kile vesikeskkonnas kaotame palju elektroaktiivseid kohti st. osad elektroaktiivsed kohad pole kättesaadavad.

Solvent mõjutab ka tekkiva polümeeri struktuuri. On tähele pandud, et anisotroopsus väheneb metanooli kontsentratsiooni kasvades vesilahuses [14]. Sama efekt ilmeb, kui tõsta sünteesipotentsiaali - potentsiaali tõstmisega anisotroopsus väheneb. Kõrge metanooli kontsentratsiooniga kile oli kergelt elektrodilt eemaldatav. Metanoolis sünteesitud PPy/pTS kile pind oli künklik ning vees sünteesitud kile laineline [14].

Dopantanioonil on samuti oluline osa juhtivuses: lisaks laetud piirkondade tekitamisele polümeeri ahelas või keemilise dopeerimise korral (elektrokeemilise polümerisatsiooni korral on oluline osa sünteesilahuse ioonidel) võib dopantanioon muuta polümeeri konfiguratsiooni ja ahelate vastastikkust asendit, isegi tekitatud ahelatevahelisi sidemeid. Laengu tekitamisel polümeeriahelasse muutub polüpürrooli aromaadne struktuur kinoidseks, oluliselt muutuvad sidemepikkused ja kogu ahela geomeetria [3].

Polüpürrooli ahelate geomeetria suhtes pole kirjanduses selget üksmeelt. Enamik autoreid arvestab ainult *anti*-vormiga, teised jällegi peavad olulisemaks *syn*-vormi. Kirjanduses on välja pakutud põhiliselt planaarsest transtüüpi seotud polüpürrooli ahelat - arvatakse, et see on põhiline. Kuid Davidson on leidnud ja kindlaks teinud, et polümeeriahel võib olla ka heeliksi kujuline (*cis* seotud polümeeriahel) [7]. NMR meetodiga on tõestatud vaid pürrooli molekulide α - α ja α - β seotus polüpürroolis [1,3,55].

Polümeeride omadusi mõjutab oluliselt ka molekulide paigutus kiles. Eriti avaldavad eelnevad omadused mõju polümeeri juhtivusele ning mehaanilistele omadustele. On kindlaks tehtud, et mitteplanaarsete dopantanioonidega ClO_4^- , BF_4^- , SO_4^{2-} sünteesitud PPy kile on isotroopne (omadused ei sõltu suunast). Tasapinnaliste dopantega dopeeritud PPy kile on anisotroopne [41,44]. Veel on leitud, et anisotroopsus suureneb sünteesides madalamal sünteesitemperatuuril, kasutades suuremat polümerisatsioonipotentsiaali, mehaanilisel väljavenitamisel [37] ning suure dopant/monomeeri suhte puhul sünteesitavas elektrolüüdi lahuses.

Polümeerkilede tihedus on erinev. Tihedus sõltub tugevasti dopandist ja kile sünteesimise tingimustest (temperatuur, voolutihedus). Näiteks on saadud PPy kile tiheduseks 1.4 g/cm^3 (sünteesitud $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ -l ja dopantaniooni PF_6^- juures olekul). Võrdluseks sama kile sünteesimisel toatemperatuuril on kile tiheduseks saadud $0.6\text{-}0.8 \text{ g/cm}^3$. Asendamata polüpürrool on tavaliselt põikseotud (crosslinked). On leitud, et ligi 20 % polüpürrooli kilest on

toatemperatuuril hargnenud. Polümeeri hargnemine suureneb sünteesi temperatuuri kasvades [1].

Juhtivusele avaldab mõju potentsiaal. Näiteks 0,45 V sünteesitud PPy/pTS kile juhtivus on 500 S/cm, potentsiaalil 0,6 V(SCE) 100 S/cm [9].

Pinnaomadused sõltuvad kasutatavast elektrolüüdist. Perkloraadis sünteesitud kile on kare ja habras, pTS sünteesitud kile - sile ja paindub. Polümeeri adhesioon elektroodi pinnale on sõltuv elektrolüüdist ja polümeriseerumise potentsiaalist. Dopantaniooni pTS puhul adhesioon suurem kui perkloraadis ning adhesioon alaneb potentsiaali kasvades [9].

Juhtivusele avaldab mõju ka sünteesil kasutatav temperatuur [12,28]. Temperatuuri kasvades kile juhtivad omadused halvnevad.

Juhtivusele avaldab mõju ka dopantaniooni kontsentratsioon: juhtivus suureneb dopantaniooni kontsentratsiooni kasvades. PPy kile juhtivuse temperatuurist sõltuvus on suurem madalama dopantaniooni kontsentratsiooni puhul [28].

Mõned funktsionaalsed rühmad monomeeri küljes võivad avaldada märgatavat mõju polümerisatsiooniprotsessile, parandades isedopeerumist või vähendavad dopantaniooni vajalikkust. Näiteks 3-propüül-sulfonaat-pürrool polümeriseerub ilma dopantaniooni juuresolekuta ning 3-metüül-4-karboksü-pürrool vajab polümeriseerumiseks vaid väga väikest hulka dopantanioone [1].

Suurt mõju avaldavad nad ka juhtivusele. Näiteks PPy/pTS kile juhtivus on 90- 110 S/cm -ni. Kui pürroolile panna külge β asenditesse metüül ning karboksüülrühm väheneb juhtivus 2 S/cm

[6]. Mõned on näidanud ka juhtivuse paranemist kile venitamisest pärast sünteesi. Juhtivus suurenes kile välja venituse suunas. Redutseeritud olekus juhtivus väiksem kui oksüdeeritud olekus.

Juhtivusele avaldavad mõju ka dopantaniooni asendusrühmad. Näiteks para-asendatud benseensulfonaatidega, mis sisaldavad elektrondonoorseid rühmi (metüülrühm), saadakse sitke ning suhteliselt suure juhtivusega kile, mille suhteline pikenemine võib ületada 100 %. Kui dopantanioonil on küljes elektronakseptorne rühm, siis tekib kile, mis on rabe ning halva juhtivusega [1].

Nii nagu juhtivusele nii ka mehaanilistele omadustele avaldavad mõju sünteesitingimused. Kuid täit selgust nende mõjust kile mehaanilistele omadustele pole veel saavutatud.

Mehaaniliste omaduste uurimisel vaadatakse katseobjektile mõjuvat jõudu, määratakse tõmbetugevus, suhteline pikenemine, katkemistugevus, elastsusmoodul jne.

Nagu eespool juba mainitud on PPy/pTS kilel head mehaanilised ning elektrilised omadused. PPy/pTS kilel tõmbetugevus tavaliselt 30 - 40 % suurem kui teiste anioonidega dopeeritud kilede puhul [7]. Arvatakse, et PPy/pTS kile mehaanilised omadused on seotud tugeva interaktsiooniga polüpürrooliahela ning pTS aniooni vahel [41].

On leitud, et polümeer on võimeline pöördvalt punduma (paisuma) ning kokkutõmbuma solvendi mõjul. Kuid pole veel täpselt teada kuidas pundumine mõjutab mehaanilisi omadusi. Selge on aga see, et need paranevad [32,33].

PPy kile mehaanilised omadused sõltuvad potentsiaalset (redoksolekust). Madalatel potentsiaalidel (negatiivstel potentsiaalidel) on venitatavam, suhteline pikenemine on suurem kui oksüdeeritud olekus [1].

Samuti sõltuvad mehaanilised omadused lahuse koostisest. Näiteks monovalentsete kationide lahustes PPy/pTS kile on venitav, kuid divalentsete kationide lahustes on PPy/pTS kile rabe. Hüdratiseerunud ionide sisenemine plastifitseerib polümeeri, muutes ta vormitavamaks. Samuti on redutseeritud olekus PPy ahela positiivne leang kadunud, mis suurendas jõude, mis takistasid kile pikenemist. M^{2+} ionide lahuses on PPy/pTS kile rabedam, sest M^{2+} ionid sisenevad kilesse raskemini [31].

Lee ja Chung näitasid, et mehaanilised omadused sõltuvad temperatuurist. PPy/pTS kile suhteline pikenemine 60°C juures oli 200 % ning toatemperatuuril vaid 10 % [32,33].

Mehaanilised omadused sõltuvad nii sünteesil kasutatavast monomeerist kui redoksolekust.

Nimelt on leitud, et PPy puhul Young'i moodul kile oksüdeeritud olekus on suur ning tõmbetugevus madal võrreldes redutseeritud olekuga. Kasutades monomeerina tiofeeni on saadud vastupidine tulemus: polütiofeenil on redutseeritud olekus suur Young'i moodul [33].

Tiofeeniga sünteesitud kiledel on märgatud ka väga fibrillaarset struktuuri (fibrillar macroscopic structure). Arvatakse, et see on põhjustatud heeliksi kujulisest ahelast [44].

Kirjandusest leiab vastakaid arvamusi solvendi mõjust PPy mehaanilistele omadustele. Wynne ja Street näitasid, et kasutades solvendina atsetonitriili saadakse väga heade mehaaniliste omadustega kile [1,14]. Kuid Sun ja mõned teised on näidanud hoopis vastupidist tulemust: ka vesikeskkonnas on võimalik sünteesida väga heade mehaaniliste omadustega kilet. Näiteks leidsid Wynne ja Street, et väikese koguse vee lisamisel atsetonitriilile parandab oluliselt PPy/pTS kile mehaanilisi omadusi [1]. Osad on leidnud jällegi et suure hulga vee lisamisel atsetonitriilile väheneb kile tugevus [1]. Samuti on tähelepanud, et PPy/pTS kile mis on sünteesitud propüleenkarbonaadis (4-metüül-1,3-dioksalaan-2-oon) on neist kõige paremate mehaaniliste omadustega kasutades teisi solvante.

Põhjust, miks see just nii on, pole aga välja pakutud. Paljud uurimused on näidanud ka seda, et PPy kilet saab plastifitseerida veega: alaneb rabedus.

Mehaanilistele omadustele avaldab mõju sünteesilahuse temperatuur. Temperatuuri kasvades PPy kile mehaanilised omadused halvenevad [28].

Näiteks näitas seda Sun, kes leidis, et tõmbetugevus väheneb PPy/pTS kiles sünteesi temperatuuri kasvades. Samasugusele tulemusele jõudsid ka Hagiwara ning tema kaastöötajad, kes uurisid temperatuuri mõju kilede PPy/CIO₄⁻ ja PPy/PF₆⁻ pikenemisele [1]: pikenemine on väiksem temperatuuri kasvades. Sun seostas mehaaniliste omaduste erinevuse sellega, et erineval temperatuuril saadakse erineva struktuuriga polümeer, erinev konjugeeritud ahelapikkus või molekulmass.

Ka sünteesikäigus kasutatav potentsiaal ning voolutihedus avaldavad märgatavat mõju PPy kile mehaanilistele omadustele. Nimelt on leitud, et PPy/pTS kile puhul polümerisatsioonipotentsiaali kasvades väheneb tõmbetugevus, väheneb elastsusmoodul. Täpset selgitust sellele mõjule pole välja pakutud, kuid on arvatakse, et muutus mehaanilistes omadustes on seotud tiheduse alanemisega. Hagiwara jällegi leidis et katkemiseks vajalik pikenemine suurenes kui potentsiaali tõsteti [1].

Mehaanilistele omadustele avaldab mõju ka kasutatav dopantanioon. Dopantanioonide mõju kile mehaanilistele omadustele on uuritud paljude teadlaste poolt.

Näiteks on tähelepanud, et dopantaniooni pTS kasutamisel saadakse hulga painduvam kile kui teiste dopantanioonide puhul, mis tekitavad habrast kilet.

Arvatakse, et mehaanilistele omadustele avaldab mõju ka polümeeriahela hargnemine. Mida rohkem on põiksidemeid seda rabedam on materjal.

On leitud ka teatud seoseid kile mehaaniliste omaduste ning molekulide paigutuse vahel, kuid see vajab veel täiendavat uurimist. Nimelt on leitud, et molekulide korrastatus on suurem kui kile on välja venitatud. Väljavenitamine suunab molekulid jõu mõjumise suunas.

Polüpürrooli mehaanilised omadused vähenevad seistes. Üldseks trendiks on, et suhteline pikenemine väheneb, siis katkemistugevus, elastsus moodul ning sitkus suurenevad (PPy/pTS). Värskest valmistatud PPy/pTS kile on üsna venitav (katkemsitugevus 10 %), kuid kaotab oma elastsuse lühikese aja jooksul. Suurem pikenemise vähenemine leiab aset 10 päevaga. Kõrgema soola kontsentratsiooniga lahuses sünteesitud polüpürroolkilel on madalam katkemispinge [36]

PPy on amorfne struktuur, st. aatomite, molekulide paigutuse korrapärasus on leitud ainult väga väikestes piirkondades. Makroskoopiliselt on PPy siiski isotroopne, st. omadused (näiteks juhtivus) ei sõltu suunast.

Erinevate omadustega polümeeri pind võib olla mitmesugune - sõltub sünteesitingimustest. Kõige rohkem on kirjeldatud kühmulist, globulaarset, dendriitset, teralist, fibrillaarset ning lillkapsa tüüpi pindasid.

2.2.2. Sünteesitingimuste mõju polüpürroolkile elektrokeemilistele omadustele

Juhtivate polümeeride elektrokeemiline uurimine ei oma mitte ainult praktilist väärtust, vaid aitab meil mõista ka sünteesiprotsessi ning modifitseeritud materjalide omadusi.

Sünteesijärgselt on polümeer positiivselt laetud polükatioon. Neutraalsuse tagamiseks peavad anioonid sisenema polümeeri sünteesi käigus. Olulist rolli mängivad laengu tasakaalustamisel seega vaid anioonid. Kasutatava elektrolüüdi katioonne koostis ei ole eriti oluline, sest katioonid polümerisatsiooni käigus kilesse ei tungi. Kirjandusest võib leida aga andmeid selle kohta, et oluline on soolade koostis (iseloom). Nimelt ollakse arvamusel, et polüpürrooli kilet ei ole võimalik saada, kui elektrolüüdina kasutada suhteliselt nõrkade hapete sooli [6].

Nagu eespool juba mainitud on võimalik sünteesitud polümeeri võimalik üle viia kahe oleku vahel: oksüdeeritud olekust redutseeritud olekusse ja vastupidi. Redutseerumise käigus polümeer kaotab oma poitiivse laengu ning neutraalsuse tagamiseks peavad anioonid lahkuma polümeerist. Mis täpselt juhtub re-oksüdeerumise ja re-redutseerumise käigus sõltub polümeeri struktuurist, dopant-aniooni omadustest, kasutatavast solvendist, sünteesitingimustest, kile töötlustest ja muudest teistest parameetritest [1,19-22].

Sünteesi käigus siseneb polümeeri suur hulk anioone. Tavaliselt on polümeeril üks positiivne laeng iga 3 või 4 monomeeri lüli kohta ning seda laengut kompenseerivad dopantianioonid.

XPS meetod (röntgenfotoelektronospektroskoopia) ja Raman spektroskoopia näitavad, et sisenenud ionide hulk sõltub kile paksusest - on madalam õhukestes kiledes ning paksude kilede pinna lähedal. Dopantioonide sisaldust polümeeris saab hinnata, kui arvutada välja dopeerimisastmed ning seda saab teha kasutades mitmeid erinevaid meetodeid [51].

Eelkõige saame me seda arvutada tsüklilise voltamperomeetria meetotit kasutades ning sellest saadud andmete kasutamisel (vaja läheb sünteesiks ning redutseerimiseks kulunud laenguhulkasid). Tsüklilise voltamperomeetria meetodist saadud dopeerimisastet nimetatakse efektiivseks dopeerimisastmeks. Selle arvutamiseks toodud valem on kirja pandud antud töö eksperimentaalses osas.

Väga huvitavaid andmeid (anioonide, katioonide, solvendi) massi muutuse kohta annab ka EQCM meetod (elektrokeemiline kvarts mikrokaal) [49,52,54]. Kilede keemilisest analüüsist on võimalik välja arvutada reaalselt dopeerimisastet nii redutseeritud kui oksüdeeritud oleku jaoks. Dopeerimise aste on dopandi poolt kompenseeritud laeng ühe polümeeri-ahela lüli kohta. Lisaks kile paksusele sõltub ta kasutatavast polümeerist, solvenist, dopandist jne.[39, 43]. Näiteks PPy puhul on tavaline dopeerimisaste vesilahuses 0.25-0.3 [1,3], mittevesilahuses on saavutatud dopeerimisastmeid, mis ulatuvad väärtuseni kuni 0.5 [1,3]. Suuremaid dopeerimisastmeid on üldiselt saadud kasutades dopantanioonina p-tolueensulfonaati [6].

Polüpürrookile elektrokeemilised omadused sõltuvad eelkõige ionide liikuvusest temas endas. Ioonide transporti mõjutavad kiles nii ionide endi suurus kui ka laeng. Iooni mõõtmete suurenedes ning iooni laengu kasvades ionide liikuvus üldjuhul kahaneb.

Samuti ei saa mainimata jätta kasutatava keskkonna mõju ehk solvendi mõju ionide liikumisele. Vesilahuses on ioonid tavaliselt suuremal või vähemal määral solvateeritud kujul. Veekiht ümber iooni suurendab ionide mõõtmeid ning alandab sellega ionide liikuvust [23] Tsüklilise voltamperomeetria meetodist saadud voltamperogrammide võrdlemisel saab teha palju olulisi järeldusi nii ionide liikumise kui kile struktuuri kohta.

Väikeste ühelaenguliste anioonide liikuvus tavalistes, suhteliselt poorsetes polümeerkiledes on väga hea ning neid kirjeldab hästi „vabade“ ionide liikumise mudel. Elektroneutraalsus tagatakse peamiselt anioonide liikumisega ning kile redoksprotsessi võib kirjeldada järgmise lihtsustatud võrrandiga:



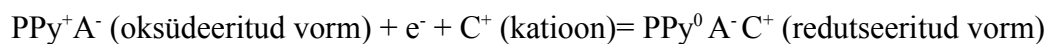
Väikeste ionide (Cl^- , ClO_4^-) korral on esimese ja järgnevate tsüklite korral redutseerimiseks kuluv laenguhulk lähedane ja see kahaneb vaid veidi tsükleerimise käigus. CV kõverad on suhteliselt laiade oksüdeerumis- ning redutseerumismaksimumidega. CV kõveratelt saadud maksimaalse voolutiheduse (voolutugevuse $i_{p,c}$) ning laotuskiiruse v vahel on lineaarne sõltuvus. Samuti näeb neilt kõveratelt seda, et elektrokeemiline protsess kasutades väikesi ioone on suhteliselt hästi pöörduv [19].

Väikeste ionide liikuvust (see kehtib ka teiste ionide kohta) saab mõjutada polümeerkile struktuuri tihedamaks või hõredamaks muutmiseega.

Tihedate kilede korral on ka väikeste, tavalistes tingimustes hästi liikuvate anioonide liikumine pärsitud ja sellisel puhul osalevad redoksprotsessis ka katioonid. CV kõveratel

maksimumid (maksimaalse voolutiheduse vastavad potentsiaaliväärtused) on omavahel rohkem nihkes, võrreldes CV kõveratega, mis on saadud kasutades väikesi ning vabalt liikuvaid ioone. Selliste tihedate polümeerkilede elektrokeemilistest uurimustest on selgunud, et anioonide liikuvus polümeerkiles on olulisel määral sõltuv sünteesil kasutatud dopantaniooni mõõtmest. On leitud, et liikuvus suureneb reas $\text{ClO}_4^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^-$ [19].

Katioonide osalus redoksprotsessis on olulisem kui on tegemist keskmise suurusega (SO_4^{2-} , pTS) või väga suurte anioonidega (DDS, PSS). Keskmise suurusega ja mitmelaengulised anioonid on vähem liikuvad – redoksprotsessist võtavad osa nii katioonid kui anioonid [20,21]. Suurte ning liikumatute anioonide puhul liiguvad vaid katioonid.



Kui anioonide liikuvus polümeeris on piiratud, siis situatsioon on komplitseeritud, kuna liiguvad nii anioonid kui katioonid ja kummagi osakaal elektroneutraalsuse tagamisel sõltub oluliselt polümeeri struktuurist, eelkõige tsükleerimise kiirusest ja veel teistest muutujatest. Toluensulfonaadid ja tõenäoliselt ka benseensulfonaadid on just niisugused anioonid, mille korral liiguvad nii anioonid kui ka katioonid ja nende osakaalu protsessis on võimalik muuta. PPy/pTS kile CV kõveratel on nii oksüdatsioonimaksimum kui ka reduktsioonimaksimum nihutatud negatiivse potentsiaali suunas (-0.5V) võrreldes väikeste anioonidega dopeeritud kilede CV-dega [31,40]. CV kõveratel on suhteliselt terav reduktsioonimaksimum ning lai oksüdatsioonimaksimum. Mitchell on teinud kindlaks röntgen analüüsiga (X-ray scattering), et PPy -l on planaarse tüüpi konformatsioon, kus Py ringid paralleelsed pinnaga ning lapik pTS anioon on paralleelselt PPy ahelaga [40,41,42]. Anioonide diffusioon risti elektroodi pinnaga on raskendatud ning seetõttu anioonide liikuvus polümeerimaatriksis on takistatud ning katioonide transport on eelistatud. Sellise kile CV kõveratelt saadud maksimaalse vooluväärtuse ning laotuskiiruse vaheline seos ei ole lineaarne - esineb teatud kõrvale kaldumine võrdelisest sõltuvusest. Arvatakse, et eelpool nimetatud kõrvalekaldumine sõltub kile anisotroopsest molekulide paigutusest.

Huvitavaid tulemusi on saadud ka kilede mõõtmisel teist tüüpi dopantanioonide lahuses (mõõtelahuse ioonid on teised võrreldes sünteesilahusega). Näiteks on leitud, et PPy/pTS kilel esineb kaht tüüpi CV omadusi vesilahuses [31].

a) Väikeste anorgaaniliste anioonide ja leelismetallide katioonide lahustes esimesel laotusel esineb (katoodne laotus) PPy/pTS kilele omane katiooni maksimum. Korduval laotamisel

(tsükleerimisel) CV kõver muutub, omandades lõpuks mõõtelahuse aniooni liikumisele omase kuju. Seda nähtust nimetatakse ümberdopeerimiseks.

b) Väikeste anioonide ning leelismuldmetallide ja R_4N^+ kationide lahuses ei ole PPy/pTS kilele omast maksimumi. Korduval tsükleerimisel omandab CV kõver siiski väikese aniooni liikumisele omase kuju.

Siit ilmneb, et PPy/pTS kile vahetab välja pTS anioone väiksemate anioonide vastu järkjärgult.

Erinevalt eelnevaga ei olnud ClO_4^- või NO_3^- dopantanioonidega valmistatud kiled inaktiivsed M^{2+} või R_4N^+ kationi sisaldavas mõõtelahuses. Sõna inaktiivsus all mõistetakse antud kontekstis elektroneutraalsuse tagamist - suured katioonid ei saa neutraalsuse tagamiseks siseneda polümeeri, mis tõttu puudub redutseerumismaksimum esimesel katoodsel laotamisel. See tähendab seda, et inaktiivsus on üksnes PPy/pTS kile karakteristikuid.

Samas PPy/pTS kile, mis on valmistatud atsetonitriilis ei ole R_4N^+ kationi sisaldavas mõõtelahuses inaktiivne, millest võib järeldada, et inaktiivsus on põhjustatud veest, mis on polümeerimaatriksis. Naoi on tõestanud, et PPy/pTS kile puhul peab kation kõigepealt sisenema kilesse ning alles siis saab pTSioon vabaneda redutseerumise käigus. Nimelt tegi ta kindlaks, et PPy/pTS kile mass kõigepealt suurenes ning siis vähenes katoodsel laotamisel [40].

Olulist informatsiooni kilede omaduste (ioonide liikumise) kohta saab ka CV kõverate võrdlemisel erinevate ionidega sünteesitud PPy kilede mõõtmisel samas elektrolüüdilahuses või samas lahuses ning tingimustes sünteesitud kilede mõõtmisel erinevate ionide lahustes. Näiteks kile puhul, mis on sünteesitud nitraatiooni sisaldavas lahuses ja mõõdetud teistes elektrolüütide lahustes. Moodustades graafikuid, kus on vaadeldud sama kile voolumaksimumi sõltuvust laotuskiirusest erinevates lahustes näeme, et graafikul moodustuvad sirged erinevate tõusudega. Tõusu järgi saame hinnata ionide liikuvust. Mida suurem tõus, seda paremini antudioon kiles liigub [21].

Anioonide erinevat liikuvust samades tingimustes sünteesitud kilede puhul on seletatud ka erineva vastasmõju tugevusega juhtiva polümeeriahela ning dopandi vahel [43]. On tähele pandud, et vastasmõju suureneb iooni mõõtmete suurenedes ning laengu kasvades.

Sarnaste ionidega sünteesitud kilede redutseerumiseks kulunud laenguhulga erinevus võib olla tingitud erinevast dopeerimisastmest või sünteesiefektiivsusest. Sünteesiefektiivsus pole ilmset päris sada protsenti.

Kilede elektrokeemilised omadused sh. ionide liikuvus sõltuvad ka kile paksusest. Õhemad kiled on tavaliselt tihedamad ning aktiivset pinda vähem. Õhukestel kiledel on ka pind

ühtlasem kui paksudel kiledel. Kiled, mis on õhemad kui 1 μm , on väga tundlikud elektroodi pinna omaduste suhtes [21]. Kilesid paksusega väiksem kui 1 μm saab lihtsalt üle viia oksüdeeritud olekust redutseeritud olekusse ning tagasi. Paksemate kilede puhul on olukord veidi keerulisem - nimelt osa kilest ei võta osa redoksprotsessist.

Mõned dopandid võivad mõjuda polümeeri elektrokeemilistele omadustele katalüütiliselt. Näiteks porfüriini korral toimub süntees madalamal potentsiaalil ning elektropolümerisatsiooni kiirus on suurem. Antud dopantiooni lisamisel suureneb kile efektiivne pindala. Samuti aitab porfüriini lisamine tõsta oluliselt dopeerimisastet [19].

Kilede redoksomadusi saame kirjeldada ka kile värvuse muutust uurides. Polüpürrookilel on redoksolekutes erinev värvus. Värvuse muutus sõltub laenguülekandest kiles. Oksüdeeritud-olekus on kile must, redutseeritud olekus kollakas-valge või roheline. Õhukesed kiled on tavaliselt oksüdeeritudolekus sinakad või pruunid ning redutseeritudolekus värvitud. Paksud kiled ($> 4 \mu\text{m}$) on ka redutseeritudolekus mustad. Antud nähtust seletatakse sellega, et paksudes kiledes, redutseeritud olekus on kiles alasid, mis on jäänud oksüdeeritud olekusse. Antud väitele annavad kinnitust elementaaranalüüsist saadud andmed, mis näitavad anioonide sisaldust kiles.

2.3. Juhtivate polümeeride rakendused

Suur huvi juhtivate polümeeride vastu, mis on väljunud eriala asjatundjate ringist on tingitud nende mitmekülgsetest füüsikalistest ja keemilistest omadustest ning perspektiivsetest tehnoloogilistest rakendustest. Juhtivad polümeerid on leidnud kasutamist erinevates valdkondades.

Esimeseks juhtivate polümeeride laiaulatuslikuks rakenduseks oli ja on nende kasutamine filmide antistaatilise katematerjalina [1,3], et vältida staatilisest elektrist tekkivate sädemete kahjuliku mõju. 80. aastate lõpus võeti kasutusele vesidispersioonina filmi pinnale kantavad polütiofeeni derivaadid ((PEDT/PSS)-polü(etüleendioksütiofeen), millele oli lisatud polüstüreensulfonaati ja mida turustati kaubamärgi all Baytron™[38].

Teiseks oluliseks juhtivate polümeeride suuremaks kaubanduslikuks rakenduseks olid väikepatareid [47], mille tootmine vaatamata sellele, et need küll töötasid, ei tasunud end ära (kuna hind ei olnud tavaliste patareidega konkurentsivõimeline).

Ligikaudu 10 aastat on toodetud ka polüpürrooliga kaetud kiudu Contex™ (Milliken Research Corporation), millest kootakse antistaatiliselt kangast. Juhtivat polümeeri sisaldav spetsiaalkangas võimaldab valmistada ka infrapuna- ja radarikiirgust hajutavaid militaarotstarbelisi rõivaid ning maskeerimiskatteid. Polüpürrooli on kasutatud samuti Stelth-tüüpi lennukite radari kiirgust neelavate katteplaatide, milles radari kiirgus hajutatakse plastiku suurenevas takistuse gradiendis, valmistamisel [38].

Suuri jõupingutusi tehakse mitmesuguste juhtivatel polümeeridel põhinevate pooljuhtseadmete valmistamiseks. Eriti ahvatlev on võimalus valmistada suhteliselt odavaid mehaanilistele deformatsioonidele vastupidavaid pooljuhtseadmeid, millede üheks huvipakkuvamaks rakenduseks oleks õhukeste painduvate TV-, arvuti- ja mobiiltelefoniekraanide valmistamine. Ekraanide valmistamise tehnoloogia põhineb mõnede juhtivate polümeeride nagu polü(p-fenüleenvinüleeni) omadusel emitteerida valgust, kui see paigutada kahe elektroodi vahele.

Paljulubavad on ka rakendused kondensaatorite tehnoloogias nn. superkondensaatorite valmistamiseks elektriautodele ja elektroonikas laialdaselt kasutatavates tantaalkondensaatorites mangaandioksiidelektroodi asendajatena.

Samuti pakub huvi juhtivate polümeeride kasutamine keemilistes sensorites ja biosensorites, milledes keemilise signaali muutused kajastuksid elektrisignaali mõõdetavate muutustena. Näiteks võivad väga väikesed muutused materjali redoksomadustes põhjustada suuri muutusi

selle juhtivuses. Valmistatud on sensoreid süsinikdioksiidi, vääveltrioksiidi, glükoosi, urea, hemoglobiini, niiskuse, ksantiini jt. ainete määramiseks [45] ning pH määramiseks [57].

Välja on töötatud ka poorsed kiudmaterjalid, milledes poori suurused on elektriliselt muudetavad - nn. „targad„ juhtivatel polümeeridel põhinevad membraanid.

Juhtivate polümeeride potentsiaalsed rakendused hõlmavad ka korrosiooni inhibeerivaid pinnakatteid. Näiteks 3-5 % polüaniliini sisaldav kruntvärvi kiht aeglustab korrosiooni 10 – 1000 kordi, passiveerides metallipinda: esiteks tänu oma elektrokeemilisele potentsiaalile, mis läheneb hõbedale ja nihutab potentsiaali metallipinnal kuni 0,8 V väärismetallide suunas ja teiseks toimib ta katalüüsivalt. Polüaniliin on redokskatalüsaator. Polüaniliin katalüüsib oksiidide moodustumist raua, alumiiniumi jt. metallide pinnale [38,45,53].

Viimastel aastatel on meditsiinis püütud kasutusele võtta ning valmistada ka kunstlihaseid [45].

Veel on kasutatud juhtivaid polümeere elektromagneetiliste häirete eest varjestavate materjalide, mikrolainete adsorbeerijate, juhtivate liimide, värvide, fotodiodide, transistorite, päikesepatareide, elektrokroomsete akende (elektriga on võimalik muuta akna värvust), kütuseelementide, elektrokeemiliselt kontrollitavate vedelikkromatograafia kolonnide [1] jms. valmistamisel. Samuti on valmistatud ioontundlikke ja ioonselektiivseid elektroode ning püütud valmistada polüpürrooliga modifitseeritud elektrokatalüütiliselt aktiivseid elektroode [1,38,24,25,45,46,50].

3. EKSPERIMENTAALNE OSA

3. 1. Aparatuur

Käesolevas töös kasutati polüpürroolkilede sünteesil potentsiostaat/galvanostaati 263A (PAR EG&G, USA) ja kilede elektrokeemiliste omaduste uurimisel Tartu Ülikoolis valmistatud arvuti juhtimisel töötavat potentsiostaati (TPS). Mõlemal potentsiostaadil oli omad head ja halvad küljed. Esimene neist võimaldas jälgida pilti arvuti ekraanilt, teisega seda võimalust ei olnud. Mõlema potentsiostaadi puhul pidi ennem olema valmis kirjutatud programm, mille järgi mõõtmise toimus. Kui potentsiostaat/galvanostaat 263A valis omale ise punktide arvu, siis Tartu ülikoolis valmistatud potentsiostaadile tuli see ette anda. Maksimalne punktide arv tsüklis oli 3000 punkti ning kogu mõõtmiseks minev punktide arv ei tohtinud ületada 20 000 punkti – seetõttu oli selle potentsiostaadi tsüklite arv piiratud. Samuti ei tulnud ta toime järjest sama kiirusega mõõdetud tsüklite mõõtmisega (hoidmine tsüklite vahel ning tsüklite arv suurem kui 5). Potentsiostaat/galvanostaadi 263A tsüklite arv piiratud ei olnud. Potentsiostaat/galvanostaadi 263A (PAR EG&G, USA) miinuseks oli see, et ta ei võimaldanud registreerida voolu muutust polarisatsiooni ajal (oli vaid silmaga jälgitav) ja samuti ei saanud teda kasutada mõõterakkudes, millel olid suure takistusega kraanid. Miinuseks oli ka see, et ta lülitas end korraks välja peale tsükli lõppu (kui oli tegemist mõõtmisega kus vahel olid hoidmised). Teisele potentsiostaadile see probleemiks ei olnud. Pärast mõõtmist transporditi saadud mõõtmistulemuste andmed teise arvutisse, kus leidis aset nende edasine töötlemine. TPS minimaalseks kasutatavaks laotuskiiruseks oli 1 mV/s, potentsiostaat/galvanostaadi 263A korral laotuskiiruse suhtes piiranguid ei olnud. Pindade morfoloogia uuringud viidi läbi multifunktsionaalse teravikmikroskoobi Autoprobe CP (Park Scientific Instruments, USA) abil.

3. 2. Elektrokeemiline rakk ja elektrodid

Antud töös kasutati polüpürrooliga modifitseeritud elektrodide valmistamiseks kaheosalist raku ning uurimiseks kolmeosalist elektrokeemilist raku. Viimane nimetatud rakkudest koosnes abi-, töö-, ja võrdluselektroodi ruumist, mis olid omalvahel ühendatud kraanide abil. Rakk, kus teostati elektrokeemiline süntees sisaldas töö-, ja võrdluselektroodi ruumiosa, mis oli omalvahel ühendatud kraani abil (abi- ja tööelektrood olid ühes ruumis). Rakkude pesemine toimus kuumas kontsentreeritud väävelhappega, millele oli lisatud veidi 30 %- list vesinikperoksiidi lahust. Happega pestud rakke loputati 6-8 korda destilleeritud veega ning

sama arv kordi bidestilleeritud veega. Rakke pesti vahetult enne katse läbiviimist ning katsete vahelisel ajal olid rakud täidetud bidestilleeritud veega (ning varustatud korkidega).

Tööelektroodina kasutati 1,0 mm läbimõõduga kuldtraati, mille tööpindala oli ca 0,2 cm². Võrdluselektroodina kasutati küllastatud kaaliumkloriidi lahusega täidetud hõbe-hõbekloriidelektroodi ja abielektroodina grafiitpulka ning silindrilist nikkelelektroodi.

Silindrilist nikkelelektroodi kasutati sünteesil selleks, et tagada ühtlane voolutihedus kuldtraadi ümber (tekitab ühtlasema paksusega kile). Tööelektroodi puhastamine toimus vahetult enne katset gaasipõleti leegis, peale seda puhastati elektroodi elektrokeemiliselt 0,1 M väävelhappe lahuses ning lõõmutati uuesti gaasipõleti leegis. Peale igat puhastust (nii leegis kui väävelhappe lahuses) pesti tööelektroodi (Au traat) bidestilleeritud veega ning peale viimast loputust asetati kohe sünteesirakku (tööelektrood oli varustatud plastikust kattega).

3.3. Kasutatud reaktiivid ja lahused

Katse käigus kasutati pürrooli, mida oli eelnevalt destilleeritud alandatud rõhul. Pürrooli hoiti külmas (temperatuuril ca -20 °C) ning alati peale kasutamist küllastati pürrooli kolb argooniga (Ar 4,8), et vältida pürrooli oksüdeerumist.

Elektrolüüdilahuste valmistamiseks kasutati soolasid naatriumnitraati NaNO₃ ja naatriumbenseensulfonaati (edaspidi NaBzSO₃), mis olid analüütiliselt puhtad. Soolade kaalumiseks kasutati analüütilisi kaale. Kõigi lahuste valmistamiseks kasutati bidestilleeritud või MilliQ vett

Polüpürrooli kilede sünteesil kasutati lahuseid koostisega:

- a) 0,1 M pürrool + 0,1 M NaNO₃
- b) 0,1 M pürrool + 0,1 M NaBzSO₃.

Kilede voltamperomeetrised mõõtmised viidi läbi 0,1 M NaNO₃ lahuses ning 0,1 M NaBzSO₃ lahuses.

3.4. Katsete läbiviimine

Eksperiment koosnes kahest osast: kõigepealt viidi läbi kile elektrokeemiline süntees ning peale sünteesi tsükliline voltamperomeetrisel mõõtmine, kile elektrokeemiliste omaduste uurimiseks. Kile süntees toimus galvanostaatiliselt st. konstantsel voolutugevusel. Süntees teostati esimeses rakus, mis oli eelnevalt pestud kuuma väävelhappes ja põhjalikult loputatud

nii destilleeritud kui ka bideestilleertud veega nagu juba eespool mainitud. Valmistatud lahust koostisega 0,1 M pürrool + 0,1 M NaNO₃ (või NaBzSO₃) kasutati ainult samal päeval kohe peale valmistamist. Enne pürrooli lisamist sünteesilahusele puhuti sellest läbi ligikaudu 1 tund argooni, samuti toimus süntees argooni atmosfääris. Nii vältisime polüpürrooli oksüdeerumisest tingitud mõjusid kilede omadustele. Sünteesi käigus muudeti sünteesitingimusi. Kasutati kahte erinevat voolutihedust: 0,4 mA/cm² ning 4 mA/cm².

Teises rakus teostati voltamperomeetrilisi mõõtmisi. Polüpürrooliga modifitseeritud elektrood loputati hoolikalt bideestilleeritud veega enne teise raku tõstmist, et vältida monomeeride sattumist mõõtelahusesse. Vältimaks õhuhapniku mõju toimuvatele redoksprotsessidele, juhiti mõõtelahusest läbi argooni. Mõõterakul oli kaks argooni läbijuhtimis võimalust: läbi lahuse ning lahuse kohalt. Mõõtmise ajal puhuti argooni läbi mõõteraku lahuse kohalt.

Tsüklilised voltamperomeetrilised mõõtmised toimusid (peamiselt) hoidmisega režiimis (potentsiaalil + 400 mV hoiti 10 min.). Hoidmine 10 minutit valiti seetõttu, et muuta protsessi pöörduvaks. Skanneeritavaks potentsiaalide vahemikuks oli + 400 kuni - 900 mV ning potentsiaali laotuskiirusteks 5 - 20 mV/s.

3.5. Katsetulemused ja analüüs

Uurimuse käigus sai täiustatud mõõtmismetoodikat. Sünteesimetoodika oli rangelt standardiseeritud, mistõttu oli võimalik sünteesida kilesid, mille omadused olid suhteliselt hästi reprodutseeritavad (kontrolliti redutseerumiseks kulunud laenguhulga järgi): suhteline viga oli paksematel kiledel alla ühe protsendi ning õhematel ulatudes viie protsendini.

Hea võimalus võrrelda ionide liikuvust polümeeris, on uurida laotuskiiruse mõju voltamperogrammide kujule. Laotuskiirus avaldab mõju nii kationide kui ka anioonide liikumisele.

Joonisel 1 on näha tüüpilised benseensulfonaatioonidega dopeeritud polüpürroolkile voltamperogrammid, mis on saadud mõõtmisel 0,1 M naatriumbenseensulfonaadi lahuses.

Üsna sarnased CV kõverate kujud on saadud ka polüpürroolkilel, mis on dopeeritud p-tolueensulfonaadiga. Dopantanioon p-tolueensulfonaat erineb meil uuritavast ionist vaid ühe metüülrühma võrra, mistõttu teatud paralleele nende kilede omaduste vahel võib tõmmata, kuid päris samastada neid ei või.

Võrreldes joonisel 2 oleva PPy/NO₃ kile voltamperogrammidega näeme, et PPy/BzSO₃ kile CV kõveratel oksüdatsioonimaksimum ning reduktsioonimaksimum on nihutatud negatiivsete potentsiaalide suunas. Samuti iseloomustab PPy/BzSO₃ kile voltamperogramme suhteliselt

terav reduktsiooni maksimumiga CV kõver ning veidi lamedama maksimumiga oksüdatsiooni kõver. Selline voltamperogrammi kuju näitab seda, et benseensulfonaadiga dopeeritud polüpürrool kile omab suhteliselt kompaktselt struktuuri, mistõttu anioonide liikuvus on polümeeris takistatud. Elektroneutraalsus sellise polümeerkile tsükleerimisel (sama dopantaniooni sisaldavas lahuses saavutatakse) peamiselt kationide liikuvusega. Ka kirjandusest leitud juhtivuse andmete põhjal võib järeldada, et selle iooniga dopeeritud polüpürroolkile omab tihedamat pakendit kui näitkes nitraatiooniga dopeeritud polüpürroolkile.

Erinevatel tihedustel sünteesitud kiled (vt. joonis 3) on oma kujult üsna sarnased, kuid mõningaste väikeste erinevustega. Madalamal voolutihedustel sünteesitud PPy/BzSO₃ kiledel on reduktsioonimaksimum nihutatud negatiivsemate potentsiaalide suunas. Nihe laotuskiirusel 5 mV/s on ligikaudu 40 mV ning nihke väärtus suureneb laotuskiiruse kasvades. Laotus kiirusel 20 mV/s on ta juba ligikaudu 50 mV.

Samal ajal kui vaadata (vt. tabel 1) redutseerimiseks kulunud laenguhulkasid, siis näeme, et kõrgemal voolutihedusel (4 mA/cm²) sünteesitud kiledel on laenguhulgad suuremad võrreldes madalamal voolutihedusel (0,4 mA/cm²) sünteesitud kiledga. See viitab hõredamate kilede suuremale redoksaktiivsusele (ioonide paremale liikuvusele).

Samuti näeb neilt graafikutelt, et PPy/BzSO₃ kile on suhteliselt tundlik sünteesitingimuste suhtes, eriti tsükleerimiseks kulunud aja suhtes.

Joonisel 4 kujutatud õhemate PPy/BzSO₃ kilede voltamperogrammid on märgatavalt erinevad joonisel 3 kujutatud paksemate PPy/BzSO₃ kilede voltamperogrammidest. Neid iseloomustab palju laiem reduktsioonimaksimum, mis viitab sellele, et antud kiles liiguvad nii anioonid kui katioonid. Laotuskiirusel 20 on näha, et kaks maksimumi on nagu kokku sulanud. Ka õhemate kilede puhul ilmneb sama sõltuvus: tihedama kile voolumaksimum väärtus on nihutatud negatiivsete potentsiaalide suunas võrreldes hõredama kilega ning hõredama kile redutseerumiseks kulunud laenguhulk on suurem kui tihedamal kilel.

Süntees			Mõõtmine			
sünteesi -ja mõõte- lahus	Q_d ($mC \cdot cm^{-2}$)	j_d ($mA \cdot cm^{-2}$)	Q_{red} ($mC \cdot cm^{-2}$)	Q_{ox} ($mC \cdot cm^{-2}$)	Q_{ox}/Q_{red}	f_e
NaBzSO ₃	80	0.4	10.78	3.13	0.29	0.31
NaBzSO ₃	80	4.0	11.75	2.98	0.25	0.34
NaBzSO ₃	400	0.4	20.75	7.25	0.34	0.10
NaBzSO ₃	400	4.0	29.10	8.57	0.29	0.15
NaNO ₃	80	0.4	10.57	7.19	0.68	0.30
NaNO ₃	80	4.0	10.59	7.48	0.70	0.31
NaNO ₃	400	0.4	33.3	30.76	0.90	0.18
NaNO ₃	400	4.0	35.38	31.28	0.88	0.19

Tabel 1. Tsüklilise voltamperomeetria mõõtmise tulemused laotuskiirusel $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Q_d - sünteesilaeng; j_d - sünteesil kasutatav voolutihedus; Q_{red} - tsükleerimisel redutseerimiseks kulunud laenguhulk; Q_{ox} - tsükleerimisel oksüdeerimiseks kulunud laenguhulk; f_e - efektiivne dopeerimisaste (arvutatud CV mõõtmisest). Tabelis on toodud teistest kõveratest arvutatud andmed.

Nagu eespool juba mainitud on suuremal voolutihedusel valmistatud PPy/BzSO₃ kiled kui ka PPy/NO₃ kiled aktiivsemad – redoksaktiivsus on mõnevõrra suurem. Eriti suurt mõju redoksaktiivsusele avaldab kile paksus. See tuleb ilmekalt välja ka tabelis 4 olevate andmete võrdlemisel – vaadates efektiivseid dopeerimisastmeid. Efektiivsed dopeerimisastmed on arvutatud järgmise valemi järgi (eeldades, et süntees toimub saajaprotsendiliselt):

$$f_e = \frac{2Q_{red}}{(Q_d - Q_{red})}$$

Valemis toodud tähistuste kohta saab lugeda tabeli 1 allkirjast.

Kui võrrelda õhemaid PPy/BzSO₃ ning PPy/NO₃ kilesid (sünteesiks kulunud laenguhulk on $0,08 \text{ C/cm}^2$), siis näeme, et nende kilede vahel ei ole eriti suurt erinevust redoksaktiivsuse seisukohalt. Redoksaktiivsuse märgatav erinevus tuleb välja paksemate kilede puhul (sünteesiks kulunud laenguhulk on $0,4 \text{ C/cm}^2$). Efektiivne dopeerimisaste PPy/BzSO₃ kile puhul alaneb paksuse kasvades $0,2$ mikromeetrilt 1 mikromeetrile peaaegu kaks korda või isegi natuke rohkem. PPy/NO₃ kile puhul on see erinevus veidi väiksem (ligikaudu $1,5$ korda).

Sünteesilaengu mõju redoksaktiivsusele illustreerivad ka joonisel 5 ja 6 olevad voltamperogrammid. Joonisel 6 kujutatud PPy/NO₃ kile voltamperogrammide kuju paksuse kasvades jääb peagu muutumatuks ning redoksaktiivsus alaneb veidi. Nitraatioonide liikuvus on PPy/NO₃ kile puhul suhteliselt hea, paksemates kiledes aga veidi takistatud.

Kui vaadata joonisel 5 olevaid PPy/BzSO₃ kile voltamperogramme, siis näeme suurt erinevust nii CV kõverate kujus kui ka laenguhulkades.

Kuid see ei viita veel sellele, et reaalne dopeerimisaste samamoodi paksuse kasvades nii drastiliselt alaneks. Kirjandusest leidub andmeid selle kohta, et realne dopeerimisaste paksemates kiledes on suurem kui õhemates kiledes [48]. Pigem võib katseandmete võrdlemisel oletada seda, et PPy/BzSO₃ kile puhul osa kilest ei tööta st. ei võta osa redoksprotsessist kuna laotuskiirus 5 mV/s on liiga suur selle aniooni liikumise jaoks (redutseerumiseks kuluv aeg on lühike). Paksemas kiles benseensulfonaatanioonide liikuvus on rohkem takistatud (maha surutud) kui õhemas kiles.

Redoksaktiivsust saab võrrelda ka tabelis toodud suhte abil (Q_{ox}/Q_{red}). See väärtus peegeldab polümeerkile ühte sellist redoksomadust nagu pöörduvust. PPy/NO₃ kile pöörduvus on märgatavalt palju suurem kui PPy/BzSO₃ kilel. Seda näeb ka jooniste 1, 2, 3, 4 vaatamisel ning võrdlemisel.

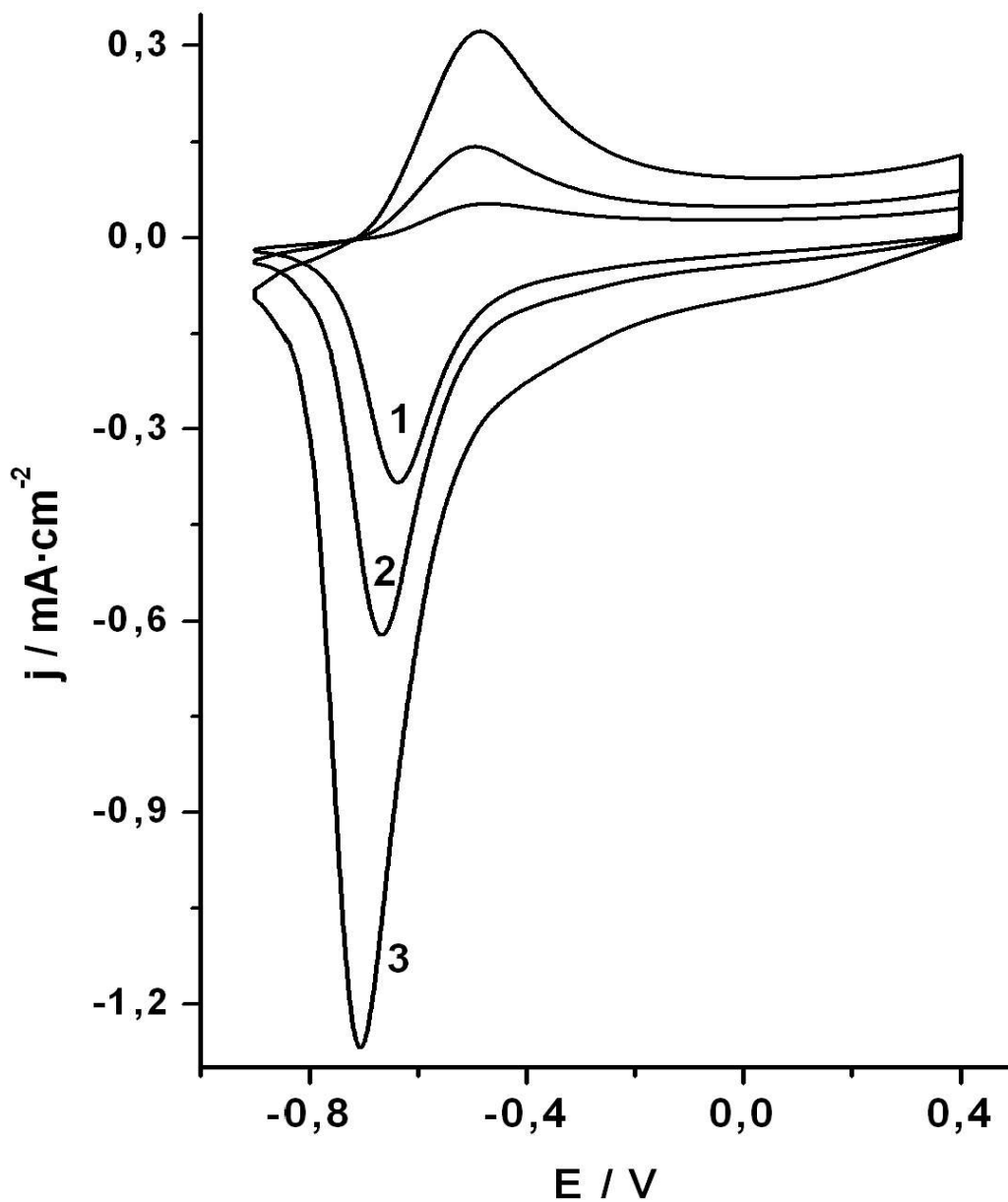
Kirjanduses on välja pakutud PPy kile dopeeritud pTS ioniga kihilinestruktuur [7]. Sellist struktuuri võib põhjustada vaid polümeeriahela/dopantianiooni kindel paigutus (orientatsioon) pinnal. On võimalik, et sellise kompaktse kihilisestruktuuri tekkimine võib olla põhjustatud aromaatsetest dopantioonidest. Kui see nähtus on tingitud aromaatsetest dopantioonidest, siis peavad nad sellist struktuuri tekitama ka teisel pinnal ehk alusel.

Selle uurimiseks sai sünteesitud bikilesid. PPy/BzSO₃ kile valmistati otse PPy/NO₃ kilele. Tulemus on esitatud joonisel 7 ning võrdluseks on sinna paigutatud ka teiste polümeerkilede voltamperogrammid. Sellel joonisel kõver 1 iseloomustab bikile omadusi. Bikile sisemine kiht sünteesitud 0,1 M Py + 0,1 M NaNO₃ lahuses voolutihedusel 0,4 mA/cm² ($Q_d = 0,08$ C/cm²) ning välimine kiht on sünteesitud 0,1 M Py + 0,1 M NaBzSO₃ lahuses voolutihedusel 0,4 mA/cm² ($Q_d = 0,4$ C/cm²). Kõver kaks on sama, mis joonisel 1 olev kõver 1. Kui neid kõveraid omalvahel võrrelda, näeme, et nad on sarnased mõnede väikeste erinevustega: bikile redutseerimisepiik on laiem, oksüdeerimisepiik kõrgem ning redutseerimiseks kulunud laenguhulk suurem. On selge, et alumine nitraatioonidega dopeeritud kiht pole inertne alus ning võtab osa redoksprotsessist [50]. Võimalik on teha kindlaks sisemisekihi maksimaalset mõju liites kõverad 2 ja 3 omalvahel – saame kõvera 4. Nüüd on võimalik võrrelda eksperimentaalset ning hüpoteetilist kõverat omalvahel. Kõver 4 ilmestab olukorda, mille

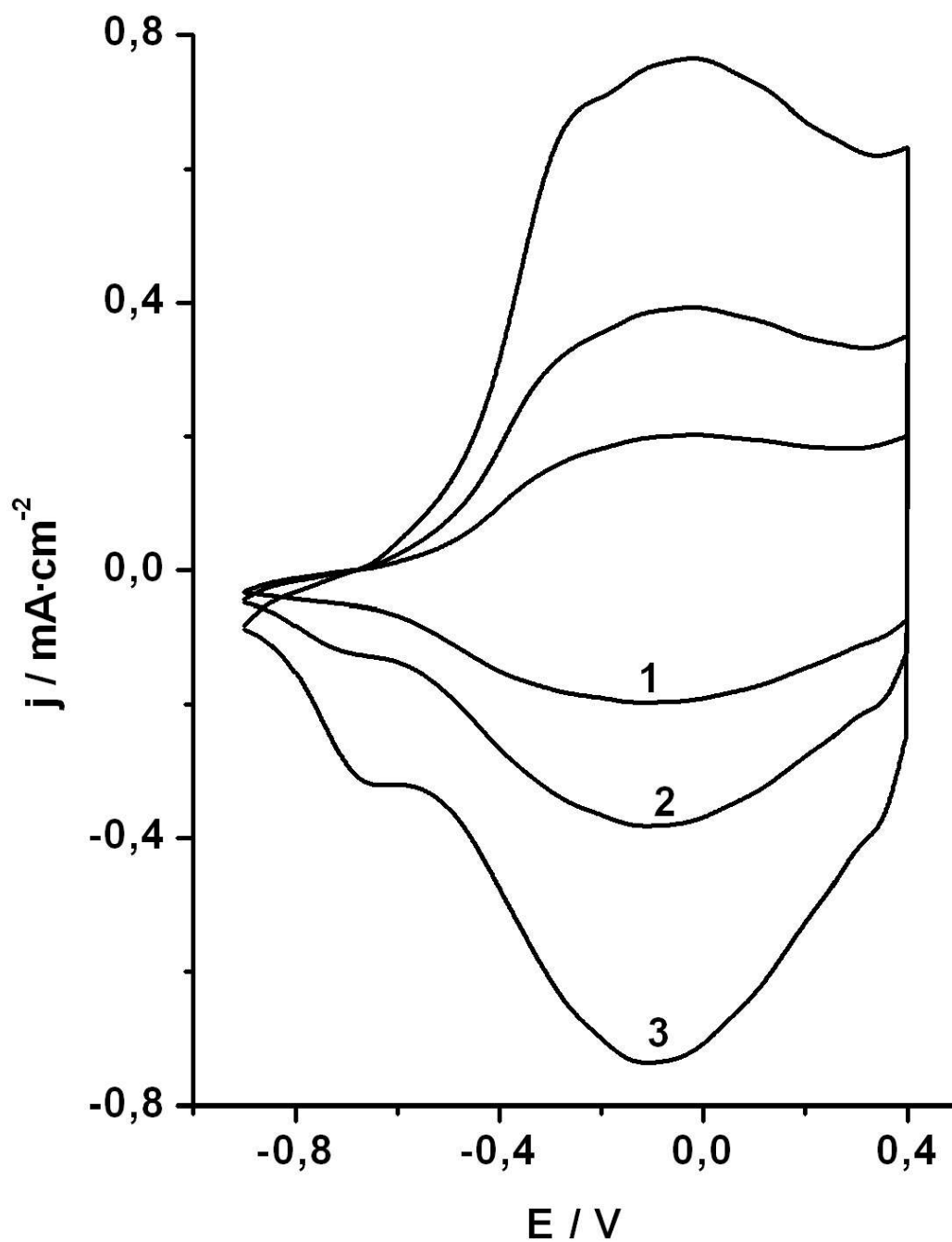
puhul aluminekiht võtab täielikult osa redoksprotsessist. Varem nägime, et nitraatioonidega dopeeritud kile redoksaktiivsus kahanes paksuse kasvades. Nüüd peaks see takistus veelgi suurem olema. Sellegi poolest bikilele arvatud redutseerumiseks kulunud laenguhulk on suurem, kui kõverale 4 arvatud laenguhulk: 38,6 vs. 31,2 C/cm². See viitab sellele, et benseensulfonaadiga dopeeritud polüpürroolkile redoksaktiivsus on suurem, kui see kile valmistada peale mõnele muule polümeerkilele. Redoksaktiivsus tõuseb ilmselt seetõttu, et nitraadiga dopeeritud kilele peale sünteesitud PPy/NaBzSO₃ kile pind on palju karedam -aktiivsetpinda rohkem. Teine põhjus on see, et ilmselt alaneb tekkiva PPy/NaBzSO₃ kile regulaarsus ja kokkupakkivus. Laiem piik viitab energiliselt heterogeensemale struktuurile. Tavalisele paljale kuldelektroodile sünteesitud kile on korrapärasem, sest joonisel 2 olev kile näitab veidi halvemat redoksaktiivsust: ionide liikumine on rohkem pärsitud.

Võimalikke pinna morfoloogilisi muutusi PPy/BzSO₃ kilel uuriti aatomjõu mikroskoopia meetodit (AFM) kasutades. Joonisel 8 ja 9 on toodud PPy/BzSO₃ kile 3D, 2D kujutised ning joonprofiilid.

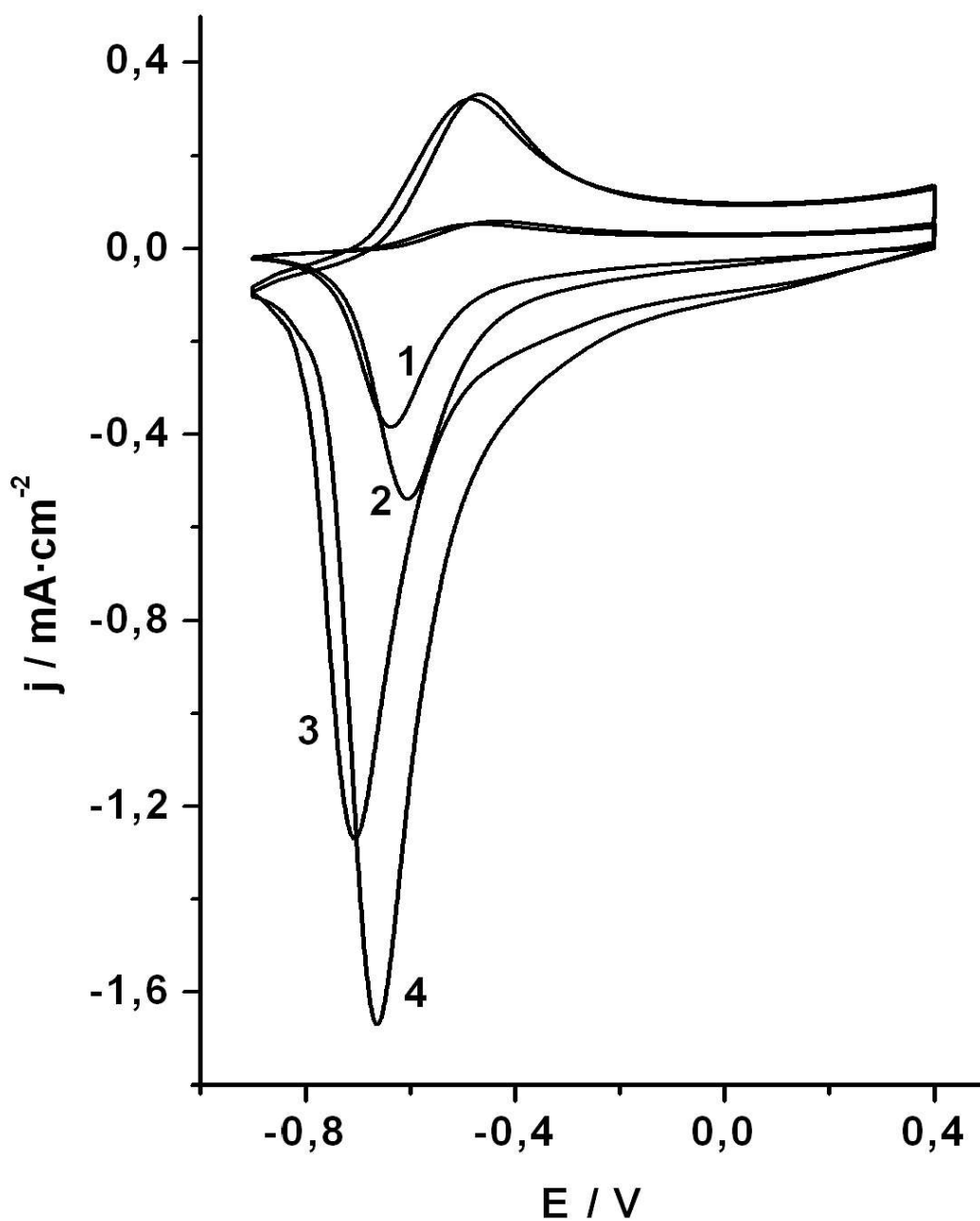
Õhemte kilede puhul pind erineb üksteisest väga vähe. Pinnakaredusfaktor RMS (root-mean-square) 4,4 nm voolutihedusel 4,0 mA/cm² ning 4,6 nm voolutihedusel 0,4 mA/cm² sünteesitud kilel. Paksematel kiledel on erinevus suurem: „lillkapsa" tüüpi gloobulite suurus ulatub voolutihedusel 0,4 mA/cm² 0,8 µm-ni ning voolutihedusel 4,0 mA/cm² sünteesitud kiledel 0,5 µm. Ilmselt suurtes gloobulites diffusiooni teepikkus ei ole nii lühike kui väiksemates gloobulites, seetõttu suuremal voolutihedusel mõõdetud kilel suurem redoksaktiivsus.



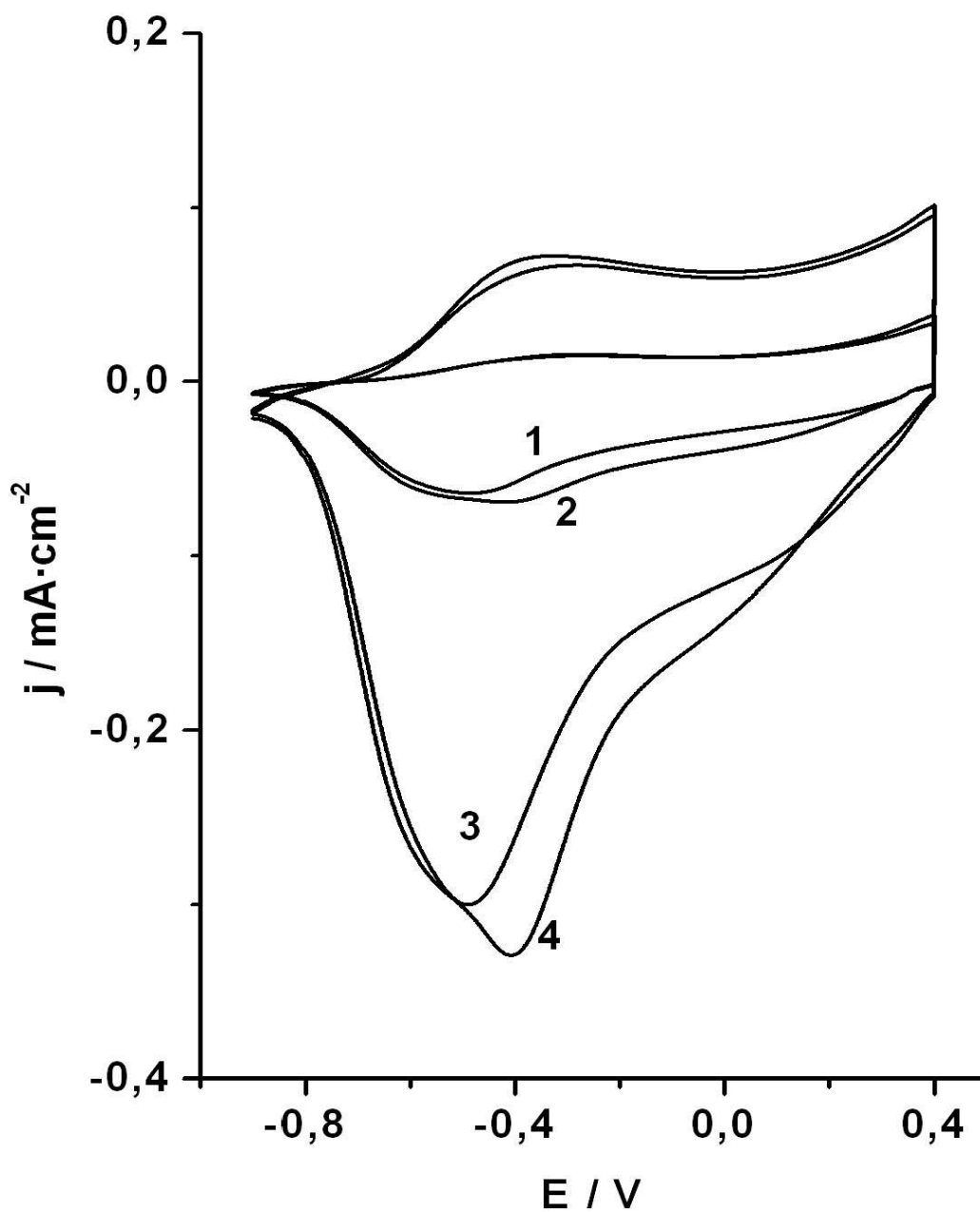
Joonis 1. 0,1 M pürrooli ja 0,1 M NaBzSO₃ lahuses voolutihedusel 0,4 mA/cm² sünteesitud kile voltamperogrammid ($Q_d = 0.4 \text{ C/cm}^2$), mõõdetud 0,1 M NaBzSO₃ lahuses, mõõdetav potentsiaalide vahemik + 0,4 ÷ - 0,9 V. Joonisel olevad kõverad kujutavad tsükleid, mis vastavad erinevatele laotuskiirustele: 1) 5 mV/s, 2) 10 mV/s, 3) 20 mV/s.



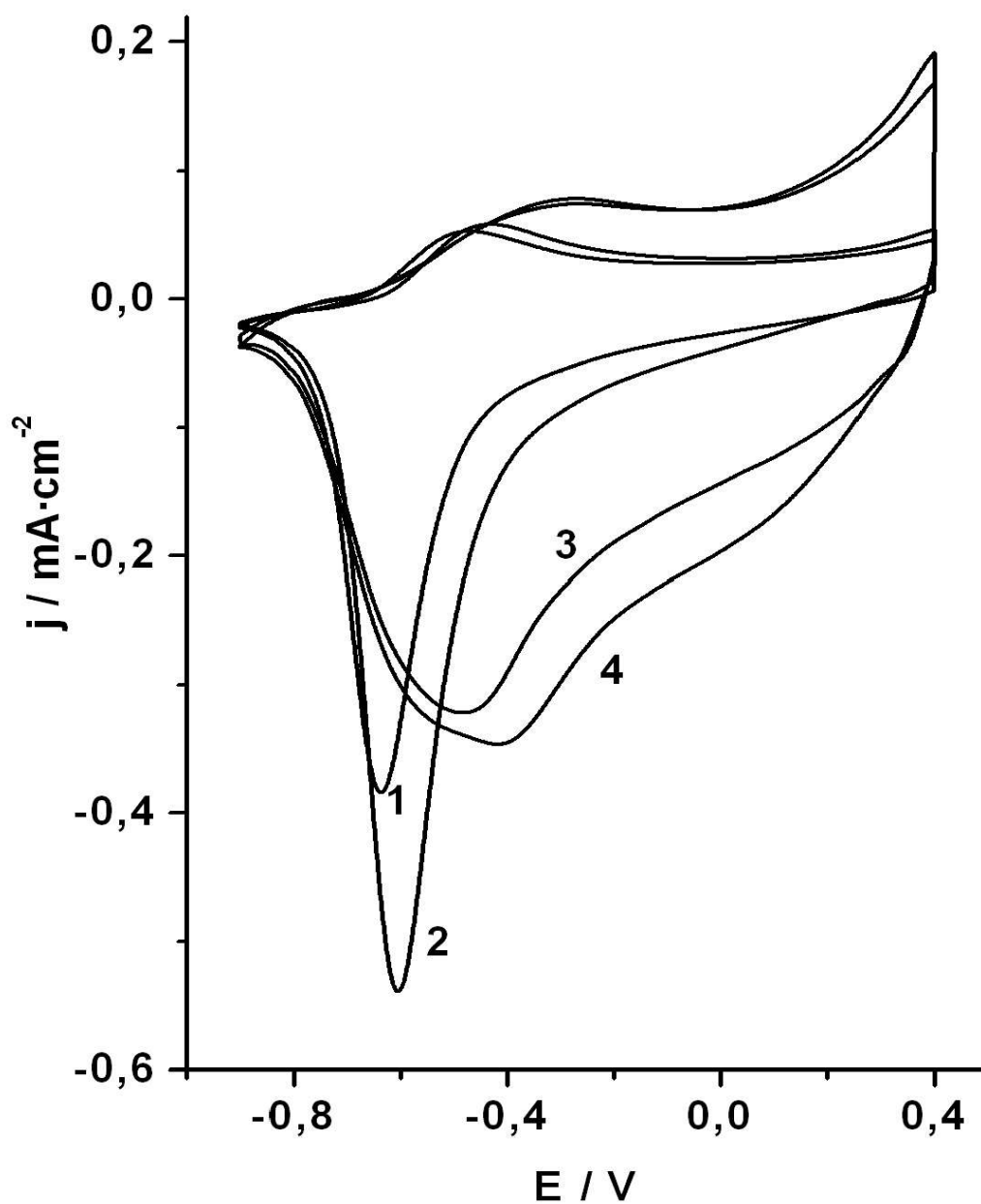
Joonis 2. 0,1 M pürrooli ja 0,1 M NaNO₃ lahuses voolutihedusel 0,4 mA/cm² sünteesitud kile voltamperogrammide (Q_d = 0,4 C/cm²), mõõdetud 0,1 M NaNO₃ lahuses, mõõdetav potentsiaalide vahemik + 0,4 ÷ - 0,9 V. Joonisel olevad kõverad kujutavad tsükleid, mis vastavad erinevatele laotuskiirustele: 1) 5 mV/s, 2) 10 mV/s, 3) 20 mV/s.



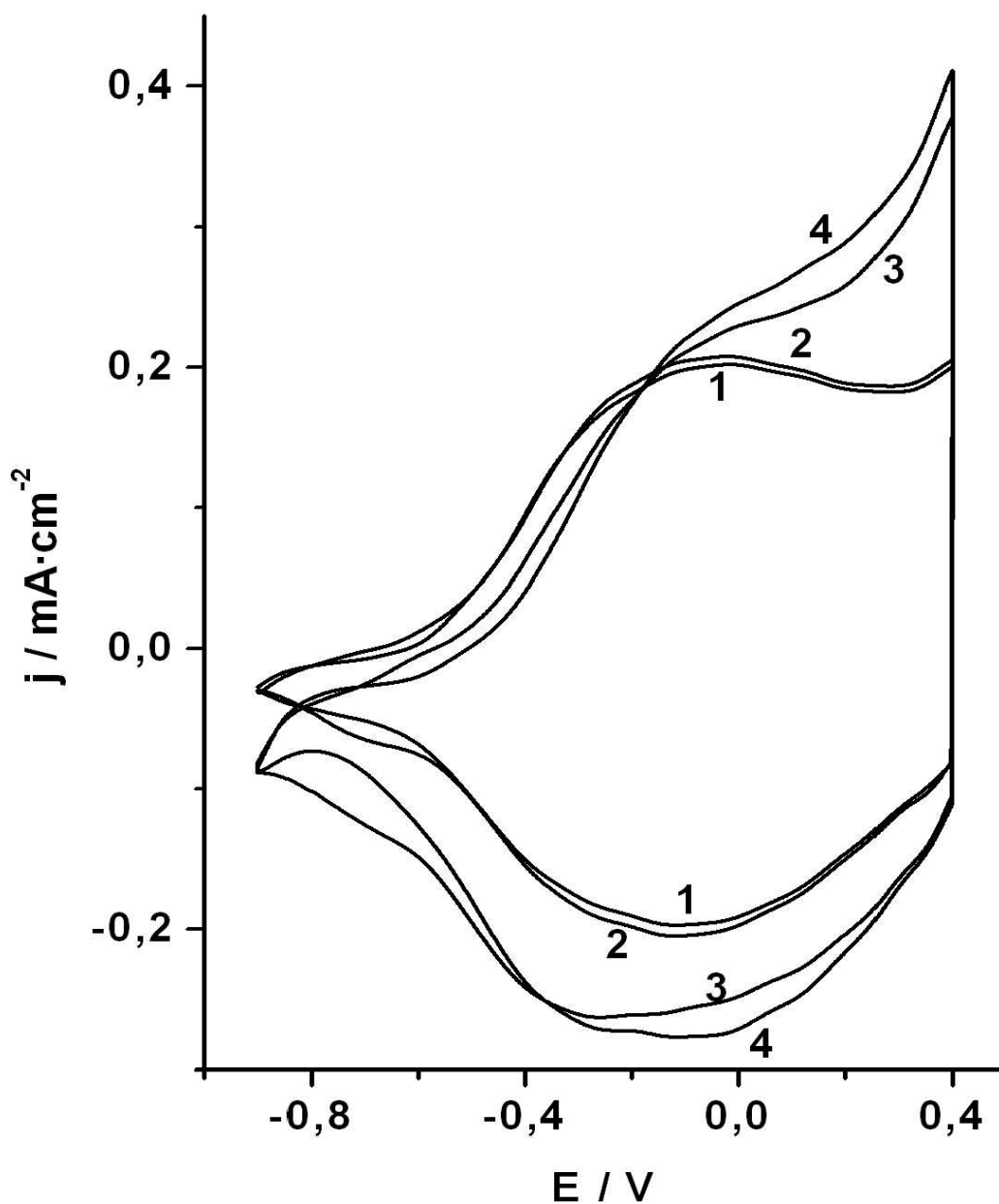
Joonis 3. . 0,1 M pürrooli ja 0,1 M NaBzSO₃ lahuses 2 erineval tingimusel sünteesitud kilede voltamperogrammid ($Q_d = 0.4 \text{ C/cm}^2$), mõõdetud 0,1 M NaBzSO₃ lahuses, mõõdetav potentsiaalide vahemik + 0,4 ÷ - 0,9 V. Joonisel olevad kõverad vastavad erinevatele sünteesitingimustele: 1, 3 - $j_d = 0,4 \text{ mA/cm}^2$; 2, 4 - $4,0 \text{ mA/cm}^2$ ning laotuskiirustele: 1, 2 - 5 mV/s; 3, 4 - 20 mV/s.



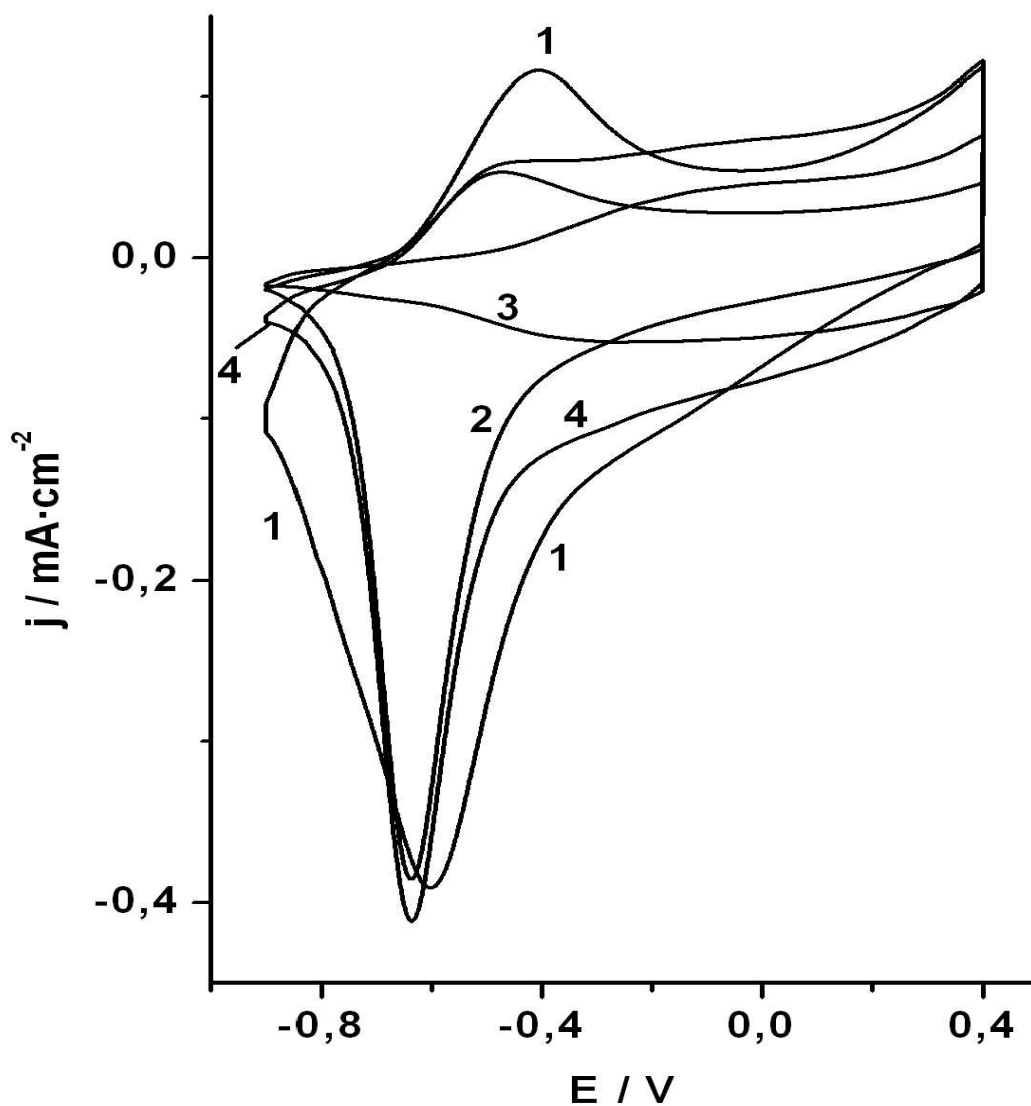
Joonis 4. 0,1 M pürrooli ja 0,1 M NaBzSO₃ lahuses 2 erineval tingimusel sünteesitud kilede voltamperogrammid ($Q_d = 0.08 \text{ C/cm}^2$), mõõdetud 0,1 M NaBzSO₃ lahuses, mõõdetav potentsiaalide vahemik +0,4 ÷ -0,9 V. Joonisel olevad kõverad vastavad erinevatele sünteesitingimustele: 1, 3 - $j_d = 0,4 \text{ mA/cm}^2$; 2, 4 - $4,0 \text{ mA/cm}^2$ ning laotuskiirustele: 1, 2 - 5 mV/s; 3, 4 - 20 mV/s.



Joonis 5. 0,1 M pürrooli ja 0,1 M NaBzSO₃ lahuses 2 erineval tingimusel sünteesitud kilede voltamperogrammid, mõõdetud 0,1 M NaBzSO₃ lahuses, mõõdetav potentsiaalide vahemik + 0,4 ÷ - 0,9 V, laotuskiirus 5 mV/s. Joonisel olevad kõverad vastavad erinevatele sünteesitingimustele: 1, 3 - $j_d = 0,4 \text{ mA/cm}^2$; 2, 4 - $4,0 \text{ mA/cm}^2$. Kõverate 1, 2 sünteesilaenguhulk on $0,4 \text{ C/cm}^2$. Kõverad 3, 4 ($Q_d = 0,08 \text{ C/cm}^2$) on ümberarvutatud laenguhulgale $0,4 \text{ C/cm}^2$.



Joonis 6. 0,1 M pürrooli ja 0,1 M NaNO₃ lahuses 2 erineval tingimusel sünteesitud kilede voltamperogrammide, mõõdetud 0,1 M NaNO₃ lahuses, mõõdetav potentsiaalide vahemik + 0,4 ÷ - 0,9 V, laotuskiirus 5 mV/s. Joonisel olevad kõverad vastavad erinevatele sünteesitingimustele: 1, 3 - $j_d = 0,4 \text{ mA/cm}^2$; 2, 4 - $4,0 \text{ mA/cm}^2$. Kõverate 1, 2 sünteesilaenguhulk on $0,4 \text{ C/cm}^2$. Kõverad 3, 4 ($Q_d = 0,08 \text{ C/cm}^2$) on ümberarvutatud laenguhulgale $0,4 \text{ C/cm}^2$.



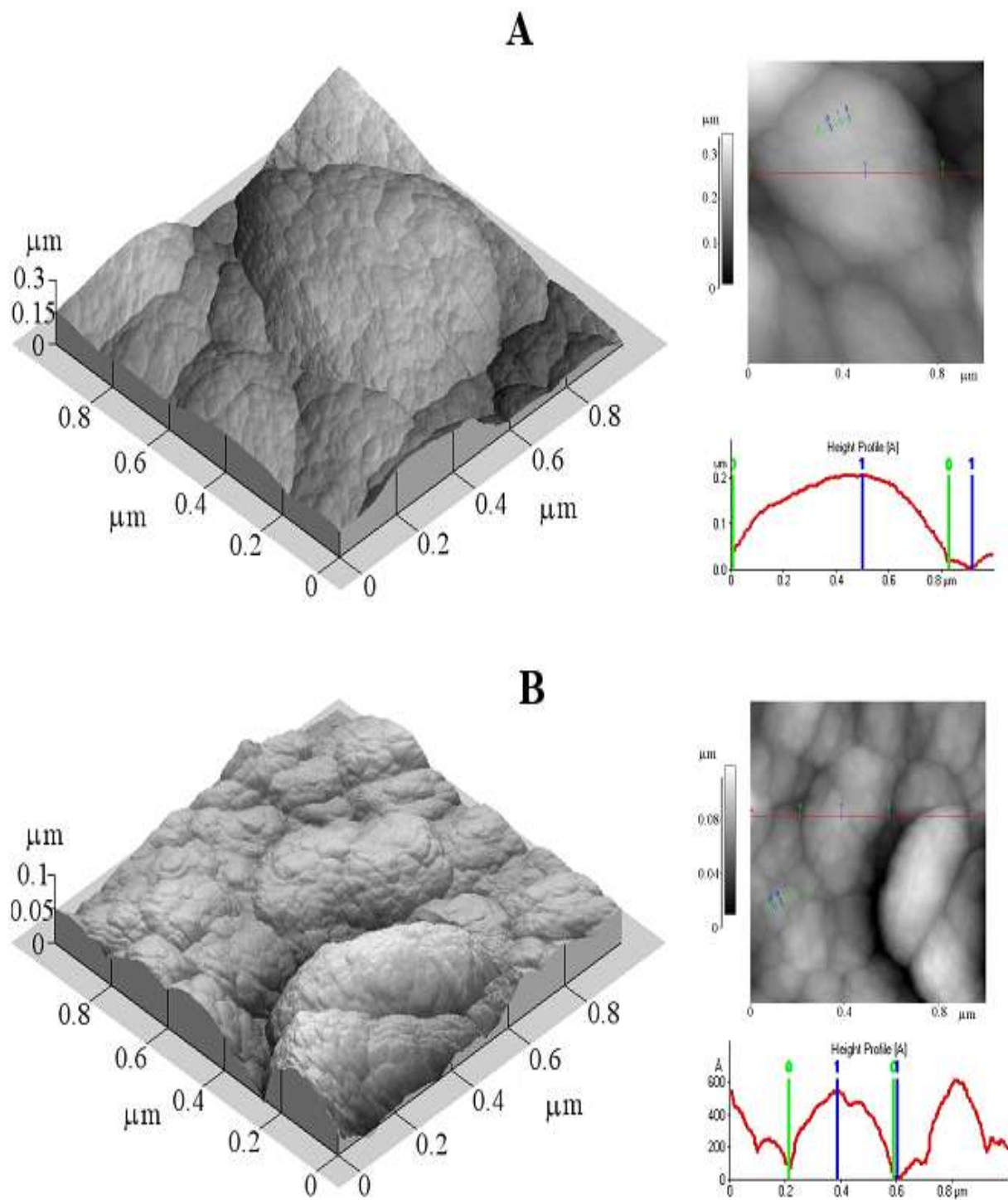
Joonis 7. Erinevate polüpürroolkilede voltamperogrammid laotuskiirusel 5 mV/s:

1- Bikile: PPy/NO₃ kile, sünteesitud voolutihedusel 0,4 mA/cm², Q_d = 0,08 C/cm² + PPy/BzSO₃ kile sünteesitud voolutihedusel 0,4 mA/cm², Q_d = 0,4 C/cm². Mõõtmise keskkond 0,1 M NaBzSO₃ lahuses.

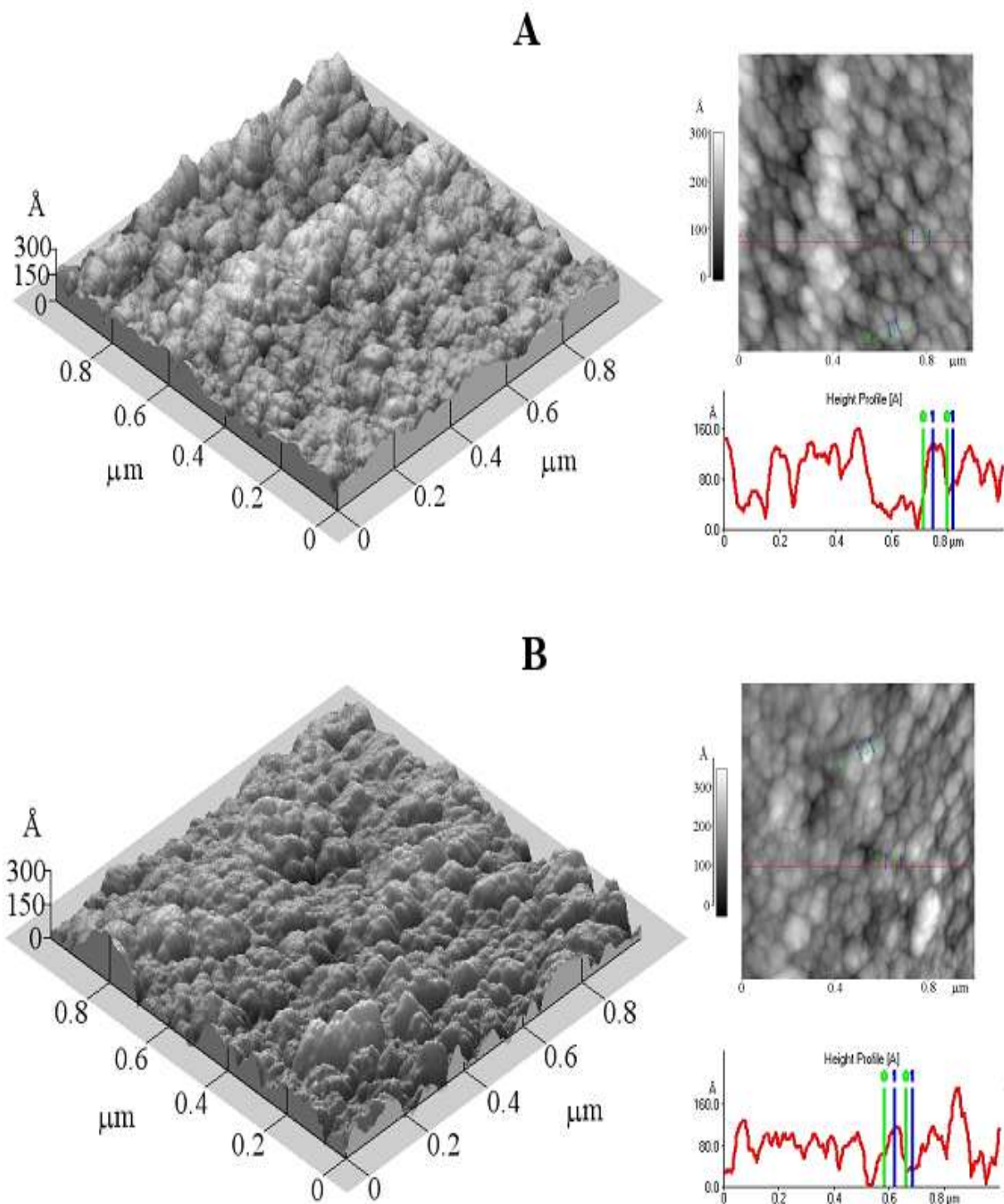
2 - PPy/BzSO₃ kile sünteesitud voolutihedusel 0,4 mA/cm², Q_d = 0,4 C/cm². Mõõtmise keskkond 0,1 M NaBzSO₃ lahuses.

3 - PPy/NO₃ kile sünteesitud voolutihedusel 0,4 mA/cm², Q_d = 0,08 C/cm². Mõõtmise keskkond 0,1 M NaNO₃ lahuses.

4 – Kõver saadud kõverate 2 ja 3 liitmisel.



Joonis 8. PPy/BzSO₃ kile Au traadil. Kile sünteesitud galvanostaatiliselt kahel erineval voolutihedusel: A – $j_d = 0,4 \text{ mA/cm}^2$; B – $4,0 \text{ mA/cm}^2$; $Q_d = 0,4 \text{ C/cm}^2$ - kile hinnanguline paksus $1 \mu\text{m}$.



Joonis 9. PPy/BzSO₃ kile Au traadil. Kile sünteesitud galvanostaatiliselt kahel erineval voolutihedusel: A – $j_d = 0,4 \text{ mA/cm}^2$; B – $4,0 \text{ mA/cm}^2$; $Q_d = 0,08 \text{ C/cm}^2$ - kile hinnanguline paksus $0,2 \text{ μm}$.

KOKKUVÕTE

Käesolevas töös uuriti detailselt benseensulfonaat-aniooniga (BzSO_3^-) dopeeritud polüpürrooli (PPy) elektrokeemilisi omadusi. Erineva paksusega kilesid sünteesiti elektrokeemiliselt konstantsel voolutihedusel. Elektrokeemilisi omadusi uuriti voltamperomeetriselt. Benseensulfonaat-aniooni mõju PPy omadustele on suhteliselt vähe uuritud, kuid analoogia põhjal palju enam uuritud p-tolueensulfonaat-aniooniga võis loota huvitavaid tulemusi. Eksperimentaalsed uuringud näitasid, et benseensulfonaat-anioon, tõepoolest, mõjustab oluliselt PPy elektrokeemilisi omadusi, tehes polümeerkile palju tundlikumaks sünteesitingimuste ja eriti sünteesilaengu muutuste suhtes võrreldes PPy/ NO_3 . Tehti kindlaks, et õhemate benseensulfonaadiga dopeeritud polüpürroolkilede redoksaktiivsus on suhteliselt suur, kuigi protsessi pöördumus on oluliselt madalam kui võrdluseks valitud nitraatdopeeritud PPy kilede korral. Polümeerkilede paksuse kasvades kile elektrokeemiliste omaduste erinevused suurenesid oluliselt. Samuti selgus, et benseensulfonaadiga dopeeritud kilede redoksaktiivsus sõltub oluliselt rohkem kui nitraatdopeeritud kilede oma ka sünteesitingimustest ja see erinevus suureneb samuti kile paksuse suurenemisega. Kirjanduses on esitatud hüpotees, et aromaatsete sulfoonhapete anioonide oluline mõju PPy struktuuri kujundamisele on seotud nende ionide märgatava adsorptsiooniga elektroodi pinnale. Käesolevas töös teostati PPy süntees benseensulfonaat-aniooni sisaldavas lahuses ka niisugusele elektroodile, mis oli eelnevalt kaetud nitraatdopeeritud PPy kilega, mis välistas tekkiva polümeeri vahetu kokkupuute metallielektroodiga. Niisugusel meetodil sünteesitud PPy kile redoksaktiivsus oli oluliselt suurem, kui tavalisel teel saadud kile, mis viitab aluspinna olulisele mõjule PPy kilede struktuuri tekkimisel.

SUMMARY

A detailed study of the electrochemical properties of the polypyrrole (PPy) films doped with benzenesulfonate (BSO_3^-) has been carried out. Polymer films of thickness were electrochemically deposited on gold electrodes at galvanostatic conditions. Voltamperometric investigations of these films were carried out. The influence of the BS anions on the properties of the PPy films has not been studied in detail before. Some interesting results were expected from analogy with the much more studied p-toluenesulfonate. Our experimental investigations show that benzenesulfonate has indeed an essential influence on the electrochemical properties of the PPy films. It remarkably increases the sensitivity of PPy films towards the changes in the electrodeposition conditions and especially the dependence of the electrochemical properties on the thickness of the films. It was established that in the redoxactivity of thinner PPy films doped with BS is relatively high but the reversibility of the redoxprocess is markedly lower than in the case of nitrate-doped films, studied for comparison. These differences increase with the increase of the thickness of the polymer films. It was also established that the dependence of the redoxactivity of BS doped PPy films on the electrodeposition conditions is higher than that for the nitrate doped films and this difference also increases with the increase of the thickness of the films. There is a hypothesis in the literature that an essential influence of the anions of aromatic sulfonic acids is connected to the good adsorption of these anions on metal electrodes. Special experiments were carried out to estimate the role of this phenomenon. PPy film doped with BS was electrodeposited on another polymer film doped with nitrate anions in order to avoid direct contact with the surface of the Au electrode. The voltammetric investigations have shown that these polymer layers have higher redoxactivity, which indicates the substantial role of the metal electrode on the process of the formation of the structure of the PPy films.

LISA 1 – Kasutatud lühendid

Py - pürrool

PPy - polüpürrool

PPy/pTS - p-tolueensulfonaadiga dopeeritud polüpürroolkile

PPy/BzSO₃ - benseensulfonaadiga dopeeritud polüpürroolkile

PPy/NO₃ - nitraadiga dopeeritud polüpürroolkile

p-TS – p-tolueensulfonaat

PSS - polüstüreensulfonaat

DDS - dodetsüülsulfaat

CV - tsükliline voltamperomeetria

NMR - tuumamagnetresonants

AFM – aatomjõu mikroskoopia

KASUTATUD KIRJANDUS

1. G.G. Wallace, G.M. Spinks. Conductive electroactive polymers. Intelligent Materials Systems. 2003. CRC Press LLC.227.
2. <http://www.nobel.se/announcement/2000/cheminfo.html>
3. P. Chandrasekhar, Conducting polymers, Fundamentals and Applications. Kluwer Academic Publishers, 2002, Dordrecht, 718.
4. W. Su, J.O. Iroh. Formation of polypyrrole coatings on stainless steel in aqueous benzene sulfonate solution, *Electrochimica Acta*, **42** (1997) 2685.
5. [http:// wavefun.com](http://wavefun.com)
6. A.F. Diaz, J.C. Lacroix. Synthesis of electroactive / conductive polymer films: Electrooxidation of heteroaromatic compounds, *New.J. Chem.*, **12** (1988) 171.
7. E.L. Kupila, J. Kankare, Influence of electrode pretreatment, counter anions and additives on the electropolymerization of pyrrole in aqueous solutions, *Synthetic Metals*, **74** (1995) 241.
8. Y. Li., Y. Fan, Doping competition of anions during the electropolymerization of pyrrole in aqueous solutions, *Synthetic Metals*, **79** (1996) 225.
9. D.A. Kaplin, S. Qutubuddin, Electrochemically synthesized polypyrrole films: effect of polymerization potential and electrolyte type, *Polymer*, **36** (1995) 1275.
10. J. Chengyou., Y. Fenglin. Ion transport and conformational relaxation of a polypyrrole film in aqueous solutions, *Sensors and Actuators B*, (2005) (Article in press).
11. D.S. Maddisson, J. Unsworth, Optimization of Synthesis Conditions of Polypyrrole from Aqueous Solutions, *Synthetic Metals*, **30** (1989) 47.
12. P. Dyreklev, M. Granström, K. West, The influence of polymerization rate on conductivity and crystallinity of electropolymerized polypyrrole, *Polymer*, **37** (1996) 2609.
13. R. Stanković, O Pavlović, M. Vojnović, S. Jovanović, The effects of preparation conditions on the properties of electrochemically synthesized thick films of polypyrrole, *Eur. Polym. J.*, **30** (1994) 385.
14. S.J. Sutton, A.S. Vaughan, On the growth of polypyrrole from solutions of methanol and water, *Synthetic Metals*, **58** (1993) 391.
15. Y. Li, J. Ouyang, Effect of nonionic surfactant additives on the electropolymerization of polypyrrole in aqueous solutions, *Synthetic Metals*, **113** (2000) 23.
16. S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, The mechanisms of pyrrole electropolymerization, *Chem. Soc. Rev.*, **29** (2000) 283.

17. T.F. Otero, I. Cantero, H. Grande, Solvent effects on the charge storage ability in polypyrrole, *Electrochimica Acta*, **44** (1999) 2053.
18. A. Kaynak, L. Rintoul, G.A. George, Change of mechanical and electrical properties of polypyrrole films with dopant concentration and oxidative aging, *Materials Research Bulletin*, **35** (2000) 813.
19. J. Tamm, A. Alumaa, A. Hallik, U. Johanson, L. Tamm, T. Tamm, Influence of Anions on Electrochemical Properties of Polypyrrole-Modified Electrodes, *Russian Journal of Electrochemistry*, **38** (2002) 182.
20. J. Tamm, U. Johanson, M. Marandi, T. Tamm, L. Tamm, Study of the Properties of Electrodeposited Polypyrrole Films, *Russian Journal of Electrochemistry*, **40** (2004) 344.
21. U. Johanson, M. Marandi, T. Tamm, J. Tamm, Comparative study of the behavior of anions in polypyrrole films, *Electrochimica Acta*, **50** (2005) 1523.
22. U. Johanson, M. Marandi, V. Sammelselg, J. Tamm, Electrochemical properties of porphyrine-doped polypyrrole films, *Journal of Electroanal. Chem.*, **575**, (2005) 267.
23. T. Silk, J. Tamm, Voltammetric study of the influence of cations on the redox-switching process of halogenide-doped polypyrrole, *Electrochimica Acta*, **41** (1996) 1883.
24. J.K. Avlyanov, H.H. Kuhn, A.G. MacDiarmid, In-situ Deposited Thin Films of Polypyrrole: Conformational Changes Induced by Variation of Dopant and Substrate Surface, *Synthetic Metals*, **84** (1997) 153.
25. D.H. Hun, H.J. Lee, S.M. Park, Electrochemistry of conductive polymers XXXV: Electrical and morphological characteristics of polypyrrole films prepared in aqueous media studied by sensing atomic force microscopy, *Electrochimica Acta*, **50** (2005) 3085.
26. C. Weidlich, K.M. Mangold, K. Jüttner, EQCM study of the ion exchange behaviour of polypyrrole with different counterions in different electrolytes, *Electrochimica Acta*, **50** (2005) 1547.
27. J. H. Kim, H.K. Sung, C.O. Yoon, H. Lee. Electropolymerization of polypyrrole optimized for the behavior of conductivity at low temperature, *Synthetic Metals*, **84** (1997) 737.
28. C.O. Yoon, H.K. Sung, J.H. Kim, E. Barsoukov, J.H. Kim, H. Lee, The effect of low-temperature conditions on the electrochemical polymerization of polypyrrole films

- with high density, high electrical conductivity and high stability, *Synthetic Metals*, **99** (1999) 2102.
29. S.B. Saidman, The Effect of pH on the electrochemical polymerisation of polypyrrole on aluminium. *J. Electroanal. Chem.*, **534** (2002) 39.
 30. F.T.A. Vork, L.J.J. Jansen, Structural effects in polypyrrole synthesis. *Electrochimica Acta*, **33** (1988) 1513.
 31. M. Iseki, K. Saito, M. Ikematsu, Y. Sugiyama, K. Kuhara, A. Mizukami, Effect of cations on the electrochemical behavior of p-toluenesulfonate – doped polypyrrole in various aqueous solutions, *J. Electroanal. Chem.*, **358** (1993) 221.
 32. P. Murray, G.M. Spinks, G.G. Wallace, R.P. Burford, Electrochemical induced ductile-brittle transition in tosylate-doped (pTS) polypyrrole, *Synthetic Metals*, **97** (1998) 117.
 33. P. Murray, G.M. Spinks, G.G. Wallace, R.P. Burford, In- Situ Mechanical Properties of Tosylate Doped (pTS) Polypyrrole, *Synthetic Metals*, **84** (1998) 847.
 34. P. Dyreklev, M. Granström, K. West, The influence of polymerization rate on conductivity and crystallinity of elektropolymerized polypyrrole, *Polymer*, **37** (1996) 2609.
 35. Y. Li. Effect of anion concentration on the kinetics of electrochemical polymerization of pyrrole, *J. Electroanal. Chem.*, **433** (1997) 181.
 36. A. Kaynak, Effect of synthesis parameters on the surface morphology of conducting polypyrrole films. *Materials Research Bulletin.*, **32** (1997) 271.
 37. M. Yamaura, T. Hagiwara, K. Iwata, Enhancement of electrical conductivity of polypyrrole films by stretching: counter ion effect, *Synthetic Metals*, **26** (1988), 209.
 38. O. Loog. Polümeeride keemia. Loengumaterjalid. 2003, 191.
 39. S.J. Sutton, Morphology and molecular ordering in films of polypyrrole p-toluene sulfonate, *Polymer*, **37** (1996) 5367.
 40. V.M. Schmidt, The ion exchange in polypyrrole in aqueous electrolytes. A probe beam deflection study of the effect of fixed negative charges, *J. Electroanal. Chem.*, **352** (1993) 301.
 41. G.R. Mitchell, A.Geri, Molecular organisation of electrochemically prepared conducting polypyrrole films, *J. Phys.B: Appl. Phys.*, **20** (1987) 1346.
 42. M.S. Kiani, N.V. Bhat, F.J. Davis, G.R. Mitchell, Highly anisotropic electrically conducting films based on polypyrrole, *Polymer*, **33** (1992) 4113.

43. F. Beck, R. Michaelis, F. Schloten, B. Zinger, Filmforming electropolymerization of pyrrole on iron in aqueous oxalic acid, *Electrochimica Acta*, **39** (1994) 229.
44. G.G. Wallace, R.P. Burford, M. Gandhi, G.M. Sprinks, Film Substructure and mechanical properties of electrochemically prepared polypyrrole, *Polymer*, **36** (1995) 4761.
45. G. Inzelt, M. Pineri, J.M. Schultze, M.A. Vorotyntsev, Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects, *Electrochimica Acta*, **45** (2000) 2403.
46. A.S. Hutchison, T.W. Lewis, S.E. Moulton, G.M. Sprinks, G.G. Wallace, Development of polypyrrole-based electrochemical actuators, *Synthetic Metals*, **113** (2000) 121.
47. J. Wang, C.O. Too, G.G. Wallace, A highly flexible polymer fibre battery, *Journal of Power Sources*, **150** (2005) 223.
48. E. Spila, S. Panero, B. Scrosati, Solid-state ion battery, *Electrochimica Acta*, **43** (1998) 1651.
49. R. A. Khalkhali, W.E. Price, G.G. Wallace, Quartz crystal microbalance studies of the effect of solution temperature on the ion-exchange properties of polypyrrole conducting electroactive polymers, *Reactive & Functional Polymers*, **56** (2003) 141.
50. R. Valaski, S. Ayoub, L. Micaroni, I.A. Hümmelgen, Influence of film thickness on charge transport of electrodeposited polypyrrole thin films, *Thin Solid Films*, **415** (2002) 206.
51. F. Chen, G. Shi, M. Fu, L. Qu, X. Hong, Raman spectroscopic evidence of thickness dependence of the doping level of electrochemically deposited polypyrrole film, *Synthetic Metals*, **132** (2003) 125.
52. C. Weidlich, K.M. Mangold, K. Jüttner, EQCM study of the ion exchange behaviour of polypyrrole with different counterions in different electrolytes, *Electrochimica Acta*, **50** (2005) 1547.
53. T. Silk, Q. Hong, J. Tamm, R.G. Compton, AFM studies of polypyrrole film surface morphology I. The influence of film thickness and dopant nature, *Synthetic Metals*, **93** (1998) 59.
54. V. Syriski, A. Öpik, O. Forsen. Ion transport investigations of polypyrrole doped with different anions by EQCM and CER techniques, *Electrochimica Acta*, **48** (2003) 1409.
55. K.M. Cheung, D. Bloor, G.C. Stebens, Characterization of polypyrrole electropolymerized on different electrodes. *Polymer*, **29** (1998) 1709.

56. C.K. Tan, D.J. Blackwood, Corrosion protection by multilayered conducting polymer coating, *Corrosion Science*, **45** (2003) 545.
57. C.N. Aquino-Binag, N. Kumar, R.N. Lamb, P.J. Pigram, Fabrication and Characterization of a Hydroquinone-Functionalized Polypyrrole Thin-Films pH Sensors, *Chem. Mater.*, **8** (1996) 2579.
58. J. Tamm, A. Alumaa, A. Hallik, V. Sammelselg, Redox properties of polypyrrole bilayers, *Electrochimica Acta*, **46** (2001) 4105.