



VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS FAKULTETAS
FIZIKINĖS CHEMIJOS KATEDRA

Domas Balčiūnas

Pagrindinių studijų programa Chemija – 2 kursas

**PIROLO ADSORBCIJOS IR
ELEKTROPOLIMERIZACIJOS AUKSO PAVIŠIUJE IŠ
ACETONITRILO TIRPALŲ TYRIMAS**

Magistro studijų baigiamasis darbas

Darbo vadovas: Doc. dr. Deivis Plaušinitis

(Vadovo mokslinis laipsnis, mokslo pedagoginis vardas, vardas, pavardė)

Įvertinimas:

(Data, įvertinimas, parašas)

Vilnius, 2016

TURINYS

1. LITERATŪROS APŽVALGA	5
1.1. Elektrai laidūs polimerai	5
1.1.1. ELP sintezė	6
1.1.2. Polipirolas	8
1.2. Tirpiklio, elektrolito ir substrato įtaka polimerizacijai	9
1.2.1. Tirpiklio įtaka pirolu polimerizacijai	9
1.2.2. Elektrolito įtaka pirolu polimerizacijai	10
1.2.3. Substrato įtaka pirolu polimerizacijai	11
1.3. Dangų formavimo ir tyrimo metodai	12
1.3.1. Chronoamperometrija	12
1.3.2. Elektrocheminio impedanso spektroskopija	13
1.3.3. Ciklinė voltamperometrija	18
1.3.4. Paviršiaus plazmonų rezonansas	19
2. TYRYMO METODIKA	21
2.1. Reagentai	21
2.2. Elektrocheminė celė	21
2.3. Darbe naudota aparatūra	22
2.4. Darbo eiga	24
2.4.1. EIS, CV ir Chronoamperometriniai tyrimai	24
2.4.2. PPR tyrimas	25
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	26
3.1. Polimerizacijos terpės pasirinkimas	26
3.2. Pirolu adsorbcijos Au paviršiuje tyrimas	28
3.3. Pirolu elektropolimerizacijos Au paviršiuje tyrimas	34
4. IŠVADOS	42
5. LITERATŪROS SĄRAŠAS	45

Trumpiniai

ELP – Elektrai laidūs polimerai

EIS – Elektrocheminio impedanso spektroskopija

CV – Ciklinė voltamperometrija

PPR – Paviršiaus plazmonų rezonansas

DES – Dvigubo elektrinio sluoksnio talpa

CPE – Pastovios fazės elementas

Ppy – Polipirolas

AcN – Acetonitrilas

DMSO – Dimetilsulfoksidas

DMFO – Dimetilformamidas

HMPA – Heksametilfosforamidas

TBABF₄ – Tetrabutilamonio tetrafluorboratas

TBAPF₆ – Tetrabutilamonio heksafluorofosfatas

TOABF₄ – Tetra-n-Oktilamonio tetrafluorboratas

PBS – Fosfatinis buferinis tirpalas

AcN-TBA - Tetrabutilamonio heksafluorofosfato druskos acetonitrile tirpalas

IVADAS

Medžiagų, kurios dabar yra priskiriamos elektrai laidžių polimerų (ELP) klasei, egzistavimas yra žinomas jau gana seniai. Pirmoji elektrocheminė sintezė, ir ELP kaip netirpių medžiagų charakterizavimas, buvo įvykdyti daugiau nei prieš 150 metų. 1862 metais Letheby pranešė, kad atliko anilino anodinę oksidaciją praskiestame sieros rūgšties tirpale ir gavo mėlynus-juodus miltelius, kurie buvo netirpūs vandenyje[1].

Šiuolaikiniai ELP tyrimai prasidėjo 1977 metais, kai JAV mokslininkai Heeger ir MacDiarmid bei jų kolega iš Japonijos Shirakawa atrado, kad legiruotas jodu poliacetilenas suteikia šiam polimerui savybes, panašias į metalų. Šis legiruotas, vario spalvos, polimeras pasižymėjo 10^{10} kartų didesniu laidumu[2]. Šios neįprastos organinės medžiagos savybės iššaukė pasaulinį susidomėjimą tokių polimerų pritaikymui baterijose ir elektroniniuose prietaisuose. Tačiau šis polimeras nebuvo labai stabilus dėl oksidacinio irimo, todėl buvo pradėta sintetinti daugybė kitų ELP su panašiomis savybėmis, tokių kaip polifenilenas, polifenilenvinilenas, politiofenas, polianilinas ir žinoma polipirolas.

Elektrochemikų susidomėjimas ELP yra paremtas keletu pagrindinių tematikų. Žiūrint iš molekulinės elektrochemijos perspektyvų, vienas aktualiausių susidomėjimų yra elektropolimerizacijos mechanizmais, taip pat oligomerų formavimusi bei nukleacijos ir augimo žingsniais iki polimerinės medžiagos. Mechanizmo detalės yra svarbios norint optimizuoti elektropolimerizacijos sąlygas ir pagamintų medžiagų kokybės nustatymui.

Nors XX amžiaus pabaigoje susidomėjimas ELP ženkliai krito, tačiau 2000 metais Heeger, MacDiarmid ir Shirakawa buvo apdovanoti Nobelio premija dėl savo novatoriško darbo ELP srityje[3].

Per pastaruosius du dešimtmečius didelis susidomėjimas išaugo elektrochemiškai susintetintam ELP polipirolu (Ppy). Šios medžiagos pritaikymas įeina į didelio elektrinio laidumo elastinių tekstilės kompozitų, superlaidininkų, antrinių baterijų ir padidinto atsparumo deformacijai grafitinių pluoštų gamybą. Ppy gebėjimas keistis tarp oksiduotos ir redukuotos formų, kitaip sakant, tarp laidaus ir izoliuojančio sluoksnio, taip pat kelia milžinišką susidomėjimą[4]. Dėl šios ir kitų priežasčių labai ploni organiniai sluoksniai dar naudojami

tokiose srityse kaip integruota optika, biosensoriai, cheminiai sensoriai, trintį mažinančios dangos, paviršiuje besiorientuojantys sluoksniai ir molekulinė elektronika[5].

Ppy sluoksniai taip pat būna naudojami kaip metalų apsauga nuo korozijos. Garcia ir kt., naudojo Ppy sluoksnius, kuriuose buvo geležies oksido dalelių, kurių gebėjimas stipriai oksiduoti ženkliai sumažino metalo padengto Ppy sluoksnių korozija, bei išlaikė Ppy pasyvioje, oksiduotoje formoje.

Taip pat Ppy sluoksniai gali būti naudojami kaip jonų mainų membranos, kurios veikia kaip išoriniai simulatoriai. Laisvai prikibę Ppy arba polianilino sluoksniai, pagaminti su kitais kopolimerais yra naudojami mineralų atkūrimui, proteinų atskirimui ir atvirkštinio osmoso sistemose[4].

Atliekant šį darbą buvo suformuoti tokie tikslai:

1. Elektrocheminio impedanso spektroskopijos bei paviršiaus plazmonų rezonanso metodais atlikti pirola adsorbcijos Au paviršiuje tyrimus, taikant acetonitrilo terpės tirpalus. Nustatyti, kokią įtaką pirola adsorbcijai daro jo koncentracija pasirinktoje terpėje.
2. Taikant acetonitrilo tirpalo terpę įvairiais elektrocheminiais metodais atlikti pirola elektropolimerizacijos reakcijos tyrimus: 1) Ištirti pirola koncentracijos acetonitrilo tirpale įtaką polipirola sluoksnio formavimui; 2) nustatyti, kokią įtaką elektropolimerizacijai daro oksidacinių impulsų skaičius.

LITERATŪROS APŽVALGA

Elektrai laidūs polimerai

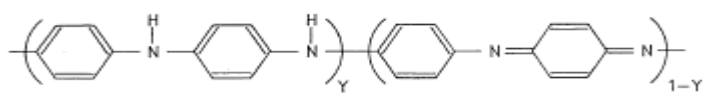
Dažniausiai polimerai yra izoliatoriai, todėl susidomėjimas jais, kaip elektrai laidžiomis medžiagomis buvo labai mažas. Tačiau tai galioja tik prisotintiems polimerams (kuriuose visi anglies valentiniai elektronai yra surišti kovalentiniais ryšiais). Konjuguotiems polimerams situacija yra daug įdomesnė. Konjuguoti polimerai dėl sp^2p_z hibridizacijos anglies atome turi vieną nesuporuotą elektroną, todėl elektroninė struktūra yra nusakoma grandinės simetrijos, dėl kurios, tokie polimerai gali būti laikomi kaip turintys puslaidininkių ar net metalų savybes. Dėl tokių polimerų stiprių intragrandinių ryšių, π elektronai yra delokaluoti per polimero grandinę. Todėl šios sistemos iš esmės yra elektroniškai viendimensinės[6].

ELP π elektronai yra atsakingi dėl šių polimerų neįprastų savybių, tokių kaip mažos energijos optiniai perėjimai (spalvų kitimas), žemas jonizacijos potencialas ir didelis elektrinis laidumas. Šios π -konjuguotos ELP sistemos turi viengubus ir dvigubos ryšius polimero grandinėje. Didesnio elektrinio laidumo organiniai polimerai kartais net vadinami „sintetiniais metalais“.

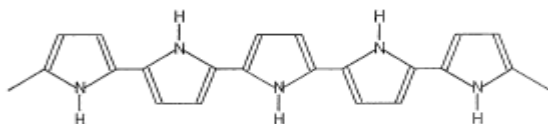
Laidumo mechanizmas tokiuose polimeriniuose junginiuose yra labai sudėtingas vien todėl, kad šių medžiagų laidumas keičiasi net 10^{15} laipsnio, todėl daugelis mokslininkų procesą aiškina skirtingais mechanizmais remdamiesi skirtingais dėsniais. Keliomis eilėmis padidintu elektriniu laidumu šie polimerai pasižymi kai jie yra legiruojami. Šį elektroninį fenomeną šiose sistemose yra bandoma paaiškinti solitonų, polaronų ir bipolaronų koncepcijomis. Laidumas šiuose ELP priklauso nuo daugybės faktorių, tokių kaip polaronų ilgis, konjugacijos ilgis, visos grandinės ilgis bei krūvio pernaša į gretimas molekules.

Šiais laikais yra sintetinama daugybė įvairių ELP, tokių kaip polifuranas, polindolas, polikarbazolas, polianilinas (1 pav.)[7]. Tačiau iš visų poliheterociklinių junginių, Ppy yra tyrinėjamas plačiausiai. Pirmoji Ppy elektrocheminė oksidacija vandeniame H_2SO_4 buvo atlikta ant platinos elektrodo. 1968 metais[8] Japonų mokslininko Kazanawa buvo gautas ELP ir pavadintas „Juodasis pirolas“, kurio danga pasižymėjo 100 Scm^{-1} laidumu ir buvo labai stabili.

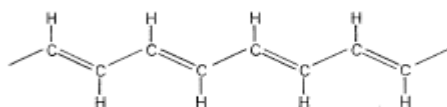
Šio junginio pagrindinis aspektas įvairiuose pritaikymuose yra tai, kad jis netirpus organiniuose tirpikliuose.



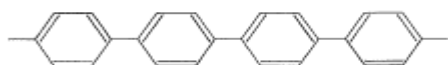
Polianilinas



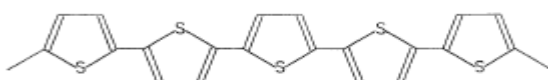
Polipirolas



Poliacetilenas



Polifenilenas

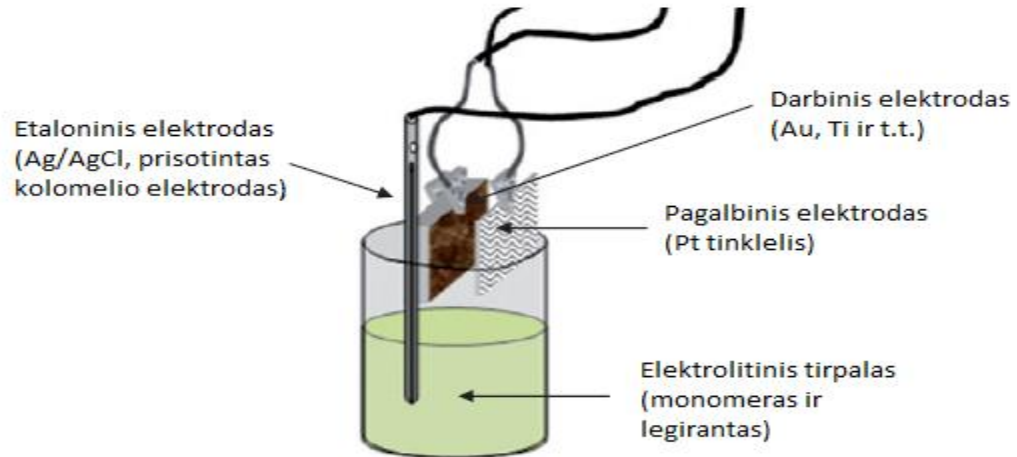


Politiofenas

1 pav. Kai kurių plačiausiai naudojamų ELP struktūros [7].

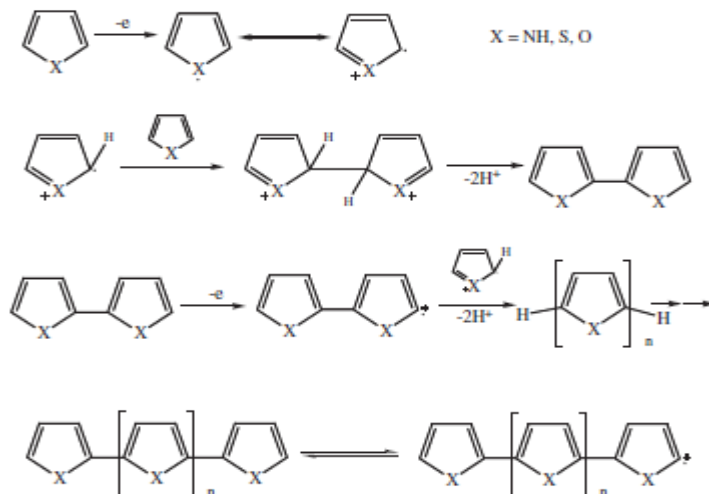
ELP sintezė

ELP gali būti sintetinami tiek chemiškai, tiek elektrochemiškai. Cheminė polimerizacija galima vykdant polikondensacija arba vykdant grandinės auginimą. Vykiant polikondensacija taip pat kaip produktai išsiskiria mažos molekulės, tokios kaip HCl ar vanduo. Radikalinės, katijoninės ar anijoninės polimerizacijos atveju, polimerizacija vyksta per tarpinę būseną, kurioje, atliekant sintezę, būna reaktingas arba gyvas grandinės galas. Todėl vykdant cheminę sintezę yra įvairių polimerizacijos kelių gaunant įvairius ELP, kurių kartais neįmanoma gauti vykdant elektrochemine sintezę.



2 pav. Trijų elektrodų sistema elektrocheminei sintezei: etaloninis, darbinis ir pagalbinis elektrodai, viskas pamerkta į monomerų ir elektrolitų tirpalą[8].

Tačiau elektrocheminė sintezė turi daugiau alternatyvų sintetinant ELP, vien dėl savo, palyginti, paprastos sintezės procedūros. Šiandien elektrocheminė polimerizacija yra vykdoma naudojant trijų elektrodų sistemą (darbinis, etaloninis ir pagalbinis elektrodai) monomerų tirpale esant tinkamam tirpikliui ir elektrolitui (legirantui) (2 pav.)[8]. Konjuguota π -elektronų tinklelį gali subalansuoti tokie legiruojantys jonai kaip: BF_4^- , PF_6^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- arba ClO_4^- , kurie suteikia skirtingas mechanines ir elektrochemines savybes polimerui[4]. Srovė teka per tirpalą ir elektronusodimas vyksta ant teigiamai įkrauto elektrodo, anodo. Monomerai ant darbinio elektrodo paviršiaus oksiduojasi formuodami radikalinius katijonus, kurie reaguoja su kitais monomerais arba radikalinais katijonais, taip suformuodami netirpius polimerus ant elektrodo paviršiaus(3 pav.). Sintetinant elektrochemiškai būtina atsižvelgti į daugybę įvairių aspektų, tokių kaip dangos formavimo laikas ir temperatūra, tirpiklio sistema (vandens kiekis), elektrolitas, elektrodų sistema ir nusodinimo krūvis. Kiekvienas iš šių parametru daro didelę įtaką sluoksnio morfologijai (plonumui ir topografijai), mechaninėms savybėms ir laidumui. Pavyzdžiui iš aprotoninių, nenukleofilinių tirpiklių yra gaunami didesniu laidumu pasižymintis ELP, dėl to, kad protoniniai tirpikliai, kaip ir nukleofiliniai, augant ELP grandinei gali generuoti pašalines reakcijas, kurios limituoja ir stabdo grandinės augimą[8].



3 pav. Heterociklų polimerizacijos mechanizmas vykdant elektrocheminę sintezę. X = NH, S arba O. Ši reakcija buvo inicijuota monomero oksidacijos ant darbinio elektrodo susidarant katijonams, kurie toliau reaguoja su neutraliais monomerais arba radikaliniiais katijoniniais oligomerais taip susidarant polimerui[9].

Polipirolas

Polipirolas yra elektra laidus polimeras, dėl savo charakteristinių savybių dar dažnai naudojamas kaip radiaciją absorbuojanti medžiaga[10]. Šio polimero laidumas gali būti keičiamas keliomis eilėmis, dengiant jį taip, kad danga būtų tinkama mikro bangų absorbcijai. Šis polimeras turi rezonansinę struktūrą, kuri primena aromatinę formą. Neutralioje būsenoje Ppy nėra laidus, jis tokiu tampa tada kai būna oksiduotas. Krūvis, asocijuotas oksiduotos būsenos, dažniausiai būna delokalizuos per kelis pirola fragmentus ir suformuoja radikalinius katijonus (polaronus) arba dikatijonus (bipolaronus)[11].

Kalbant apie ELP anksčiau paprastai buvo manoma, kai tai yra suirusios medžiagos, atmetant kelias išimtis[12]. Nelegiruotoje būsenoje nėra jokių laidžių jungčių ($\sigma_{dc} = 0$). Kai polimeras tampa dalinai legiruotas, polimere atsiranda laidžios medžiagos salelės, kurios yra kaip oksiduoti objektai polimero grandinėje. Šie objektai paprastai atsiranda dėl struktūrinių pažeidimų, bei legiranto ir paprastai yra izoliuoti vienas nuo kito. Nedidelis procentas jų suformuoja tinklą medžiagoje, duodanti mažą, baigtinį (statinį) laidumą. Krūvio šokinėjimas tarp salelių esančių polimere suteikia AC laidumą, arba intra/intergrandininį laidumą prie

didesnių dažnių. Daugiau legiravus Ppy, padidėja tinklelio tankis polimere, tuo pačiu metu mažinant izoliuotų salelių kiekį, todėl padidėja kintamos srovės laidumas. Legiruojant labai stipriai polimerą, izoliuotų salelių beveik nebelyka, todėl kintamos srovės laidumas dominuoja bendrame laidume.

Ppy laidumas nėra stabilus, bei kinta bėgant laikui ir kintant temperatūrai. Daugybė analitinių ir spektroskopinių metodų buvo bandoma paaiškinti mechanizmus, kodėl laidumas mažėja. Taip pat yra vykdomi įvairūs bandymai siekiant prailginti polimero panaudojimo trukmę[11].

Tirpiklio, elektrolito ir substrato įtaka polimerizacijai

Elektrochemiškai formuojant Ppy sluoksnius yra būtina atsižvelgti į elektropolimerizacijos sąlygas. Tirpiklio, elektrolito ir elektrodo pasirinkimas, elektrodo paviršiaus paruošimas dažnai būna kertinis aspektas Ppy sluoksnio formavimuisi, jo morfologijai, elektrinėms ir mechaninėms savybėms.

Tirpiklio įtaka pirola polimerizacijai

Yra tam tikri apribojimai tirpiklio pasirinkimui pirola polimerizacijai. Tirpiklis vienu metu turi turėti aukštą dielektrinę konstantą, tam kad užtikrintų joninį laidumą elektrolitinėje terpėje, bei gerą elektrocheminę varžą dekompozicijai prie potencialų kuriuose oksiduojasi monomeras. Tai pat, polimerizacija vyksta per radikalinių katijonų tarpininkus, todėl ji ypatingai jautri aplinkos nukleofiliskumui, regione, esančiame prie elektrodo, kur generuojami radikaliniai katijonai.

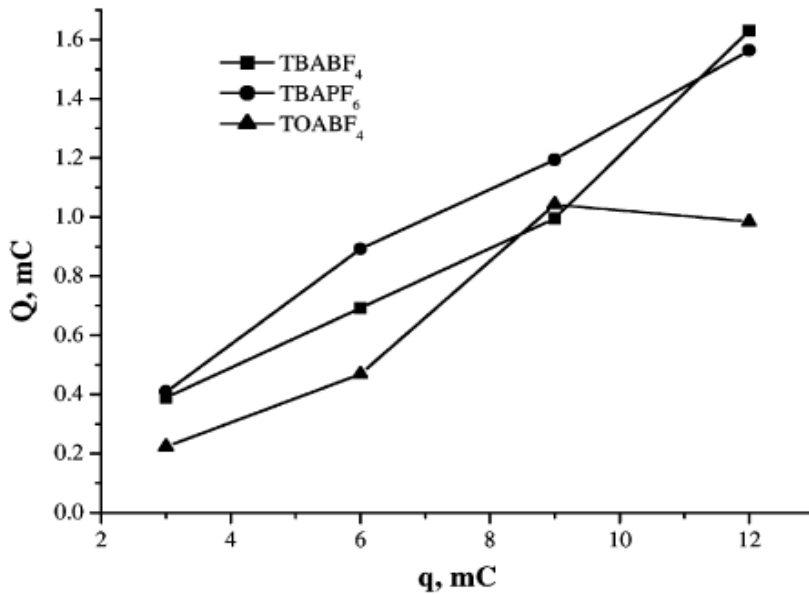
Daugeliu atveju polipirolas paruošiamas iš elektrolitinių tirpalų, paremtų aprotoniniais organiniais tirpikliais, tačiau daug darbų, yra padaryta polimerizaciją vykdanant vandeniniuose tirpaluose, kur gaunamas sluoksnis, turintis panašias savybes, kokias turi organiniuose tirpikliuose gaunami sluoksniai. Tarp organinių tirpiklių daugiausiai naudojamas yra acetonitrilas (AcN). Diaz pranešė gavęs aukšto lygio plėvelės naudodamas tetraetilamonio tetrafluorborato/acetonitrilo tirpiklį. Plėvelės gautos iš sauso acetonitrilo buvo netolygios ir silpnai prikibusios prie elektrodo paviršiaus[13]. Pridėjus nedidelį vandens kiekį į acetonitrilą,

gaunamos plėvelės, kurios pasižymi didesne adhezija ir laidumu. Galimas ir kitų aprotoninių tirpiklių pridėjimas, tačiau yra svarbu, kad būtų išlaikomas žemas tirpiklio nukleofiliskumas. Galima naudoti net kai kuriuos nukleofilinius aprotoninius tirpiklius, tokius kaip DMSO, DMFO ar HMPA, jei tirpalo nukleofiliskumas yra sumažinamas pridendant protoninių rūgščių. Geros kokybės plėvelės gaunamos iš DMFO tirpalų.

Elektrolito įtaka pirolo polimerizacijai

Pagrindinis reikalavimas renkantis elektrolitą yra druskos tirpumas, disociacijos konstanta ir anijono bei katijono reaktingumas, ypač anijono nukleofiliskumas. Kitą vertus, dėl to, kad anijonas yra įtraukiamas į plėvelę vykstant polimerizacijai, gali kisti polimero savybės keičiant elektrolito druską tirpale. Renkantis katijoną, pirolo elektropolimerizacijai dažniausiai naudojamos druskos turinčios tetralkilamonio katijoną, dėl savo tirpumo aprotoniniuose tirpikliuose ir puikios disociacijos. Ličio druskos taip pat dažnai naudojamos, nors jos pasižymi didele agregacija. Taip pat yra didelis ir anjonų pasirinkimas Ppy plėvelių paruošimui. Geros plėvelės gaunamos naudojant anijonus nepasižyminčius labai dideliu nukleofiliskumu. Nukleofiliniai anijonai, tokie kaip halidai, acetatai, alkoksidai ar hidroksidai neleidžia susidaryti polimerams, nes reaguoja patys su monomeru ar monomero katijonu, sudarydami tirpius produktus, kurie tirpalui suteikia spalvą. Didžiausiu laidumu pasižyminčios plėvelės buvo gautos naudojant *p*-toluensulfonato anijonus. Yra aišku, kad anijono pasirinkimas polimerizacijai daro įtaką tiek struktūrinėms tiek elektrinėms savybėms. [14].

Viena svarbiausių ELP elektrocheminių ypatybių yra krūvio kiekis įtrauktas į įkrovimo-iškrovimo (redokso) procesus sluoksnyje. Norint išsiaiškinti elektrolito įtaką bendram krūviui įkrovimo-iškrovimo reakcijose buvo sintetinama keleta sluoksnių naudojant skirtingas elektrolitų druskas. Polimerizacija buvo vykdoma galvanostatiškai naudojant 1.43 mA/cm^2 srovės tankį su TBABF₄, TBAPF₆ ir TOABF₄ druskomis acetonitrile. 4 paveikslėlyje y-ašyje matome bendrą krūvį dalyvavusi redokso reakcijoje Q, o x-ašyje visą krūvį sunaudota sluoksniu polimerizacijai q. Galime pastebėti, kad Q didėja tiesiškai vykstant polimerizacijai, t.y didėjant polimero medžiagos kiekiui išskyrus su TOABF₄ druska. Taip nutinka dėl skirtingų elektrolito cheminių ir fizikinių savybių[18].



4 pav. Bendro krūvio dalyvavusio redokso reakcijoje Q priklausomybė nuo krūvio sunaudoto sluoksnio polimerizacijai. Polimerizaciją atlikta galvanostatiškai 0,1M TBABF₄, TBAPF₆ ir TOABF₄ druskų tirpaluose AcN. Elektrodo plotas: 0,07 cm²[18].

Vandens kiekis acetonitrilo tirpiklyje taip pat daro įtaką Ppy sluoksnio formavimuisi. Daugybės autorių yra padaryta išvada, kad vanduo, būdamas stipresnė bazė nei pirolas, pašalina protonus išlaisvintus elektropolimerizacijos metu bei neleidžia vykti tolimesnei pirolo protonizacijai. Protonizuoto pirolo (trumpagrاندžio) elektronusodinimas duoda prasto laidumo, dalinai konjuguotos grandinės Ppy, todėl per didelis kiekis vandens veda link elektrodo pasivacijos[4].

Substrato įtaka pirolo polimerizacijai

Pirmieji, 1982 metais, tyrimus ant aktyvių metalų, kaip substratų, tyrimus pradėjo Skotheim ir jo bendraminčiai[15]. Jų tyrimų tikslas buvo nustatyti ar medžiaga iš kurios yra substratas daro įtaką polimero nusodinimo iniciacijai. Pasirinktas ELP buvo Ppy. Polimerinės plėvelės buvo nusodinamos iš monomerų tirpalo AcN su BF₄⁻ anijonų. Elektropolimerizacija buvo vykdoma ant daugybės aktyvių paviršių: Pt, Au, Pd, Ag, Ti, Cr, Ni, Al, In ir Fe. Šie metalai buvo nusodinti plonu sluoksniu (2000–3000 Å) ant silikono. Ppy sluoksnis nesiformavo ant Al, In, Ag ir Fe, nes šių metalų sluoksnis nutirpo prieš pasiekiant polimerizacijos potencialą. Ant

kitų metalų (Ni, Ti ir Cr) greičiau susiformavo oksidinis sluoksnis nei nusėdo polimeras ir taip užblokavo medžiagos paviršių[16].

Taip pat buvo atlikti tyrimai, naudojant elektrodus kurių paviršiai buvo skirtingo šiurkštumo ir skirtingo tikrojo paviršiaus ploto. Buvo bandyta nusodinti Ppy ant mišraus anglies su rišančiąja medžiaga, stiklinės anglies ir aukso elektrodų. Elektrocheminio impedanso spektroskopijos (EIS) tyrimai parodė, kad stabilesnė Ppy danga nusėdo ant mišraus anglies su rišančiąja medžiaga elektrodo, nei stiklinės anglies ar aukso elektrodų. Tai aiškinama būtent tuo, kad mišraus anglies su rišančiąja medžiaga elektrodo paviršius buvo šiurkštesnis bei jo tikrasis paviršiaus plotas didesnis, todėl kad didesnis tikrasis paviršiaus plotas padidina adheziją ir daro Ppy sluoksnį stabilesniu[17].

Dangų formavimo ir tyrimo metodai

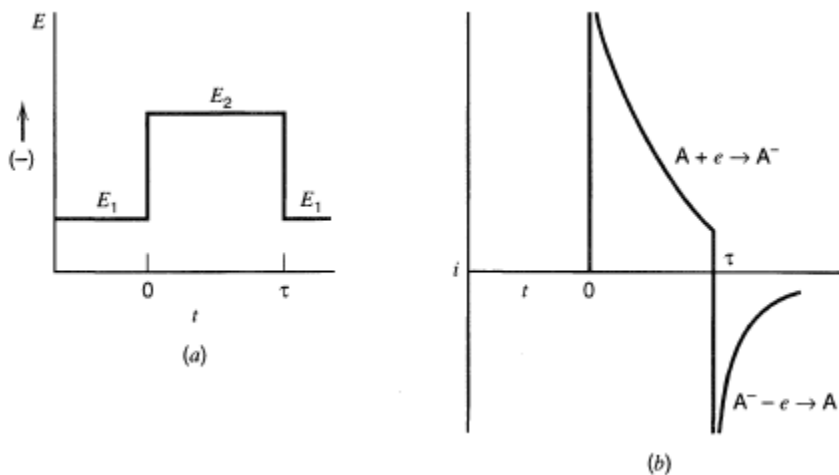
Chronoamperometrija

Metodo esmė – elektrocheminės sistemos atsako (srovės tankio) į nekintančios laike elektrodo poliarizacijos poveikį tyrimas. Staigiai įjungus elektrodo poliarizaciją vyksta dvigubo elektros sluoksnio persikrovimas, kurio greitį limituoja elektrolito varža. Pirmu laiko momentu (priklausomai nuo konkrečių R_{Ω} ir C_D reikšmių 1 –100 μ s) stebima praktiškai tik talpuminė srovė. Po kurio laiko ima dominuoti faradėjinė srovė, kurios tankis priklauso nuo elektrodinės reakcijos kinetinių parametrų bei difuzijos greičio. Praslinkus nuo poliarizacijos pradžios ≥ 10 ms daugumoje realių sistemų srovės tankis kontroliuojamas difuzine kinetika (ypač, jei poliarizacijos reikšmės didelės). Paprastų jonų tirpaluose difuzijos srovės tankio kitimas laike aprašomas Kotrelio(1) lygtimi [19]:

$$i = nF \sqrt{\frac{D}{\pi t}} C_0 \left[\exp\left(\frac{nF}{RT} \eta_a\right) - 1 \right] \quad (1)$$

Plačiau panagrinėkime šį metodą ir kreives pateiktas 5 paveikslėlyje. Laiko periode τ potencialo kitimas nuo E_1 iki E_2 iššaukia redukcijos produktų susikaupimą prie elektrodo. Vis dėl to, antroje fazėje, kai $t > \tau$, potencialas grįžta į E_1 , kur prie elektrodo stabili yra tik oksiduota forma. Kartu egzistuoti anijono radikalai ten negali. Taigi, pradėdant tekėti didelei anodinei

srovei pradeda vykti reoksidacija, tada žymiai krenta srovė (5.b pav.) ir prisijungia išsikvojimo (išskrovimo) efektas.



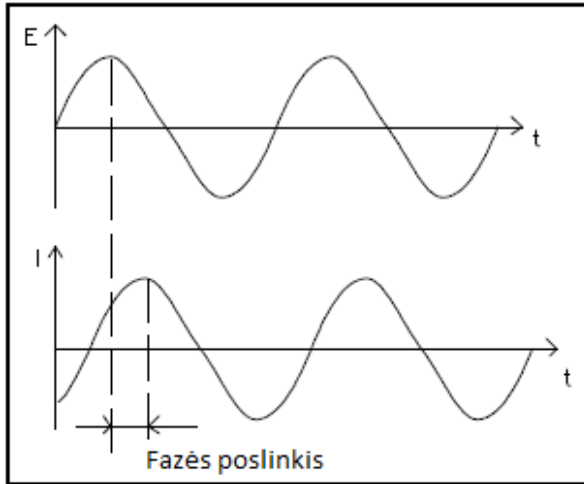
5 pav. Potencialo žingsnio chronoamperometrinės kreivės. Tipinė forma (a) ir srovės atsakas (b)[20].

Daugelyje eksperimentų yra naudinga suintegruoti srovę pagal laiką. Suintegravus yra gaunamas pratekėjęs krūvis ir taip panaudojus šį metodą galime jį stebėti iš kulonometrinės pusės[20] - tai vadinama chronokulonometrija.

Elektrocheminio impedanso spektroskopija

Elektrocheminio impedanso spektroskopijos metodo esmė – elektrocheminės sistemos atsako į kintamos srovės ar įtampos poveikį tyrimas. Jei sistema išvedama iš pusiausvyros kintama srove, atsaku yra įtampa (matuojama pilnutinė sistemos varža – impedansas) ir, atvirkščiai, – jei tarp elektrodų sukuriamas potencialų skirtumas, atsaku tampa grandinėje tekanti srovė (matuojamas sistemos laidumas – admitansas). Naudojant mažų amplitudžių srovės bei įtampas, priklausomybė tarp jų yra tiesinė, t.y. jų santykis nepriklauso nuo amplitudės[19].

EIS dažniausiai registruojamas naudojant mažus sužadinimo signalus. Tai yra daroma tam, kad atsakas celėje būtų pseudo-linijinis. Linijinėje (pseudo-linijinėje) sistemoje srovės atsakas į sinusoidės pavidalą užduodamą potencialą bus sinusoidė kintanti tuo pačiu dažniu, tačiau su tam tikru fazės poslinkiu (6 pav.).



6 pav. Sinusoidinis srovės atsakas linijinėje sistemoje[21].

Sužadintas signalas aprašomas kaip funkcija kintanti laike(2).

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (2)$$

Kur E_t potencialo reikšmė laike t , E_0 signalo amplitudė, o ω radialinis dažnis. Radialinis dažnis aprašomas lygtimi(3), kur f yra dažnis išreiškiamas hercais.

$$\omega = 2\pi f \quad (3)$$

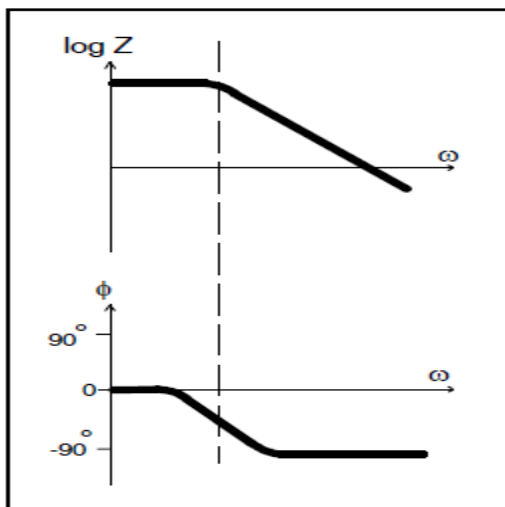
Linijinėje sistemoje, signalo atsakas $I(t)$ yra pasislinkęs per fazę (φ) ir pasižymi skirtinga amplitude I_0 (4).

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t - \varphi) \quad (4)$$

Pritaikius Ohm'o dėsnį galime apskaičiuoti elektrocheminės sistemos impedansą(5).

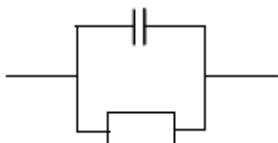
$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t - \varphi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \varphi)} \quad (5)$$

Norint aprašyti EIS spektrus naudojamos įvairios koordinatinių sistemų, iš kurių Nyquist ir Bode yra populiariausios. Bode koordinatėse x ašyje yra atidedamos logaritminės dažnio vertės, o y ašyje atidedamos logaritminės absoliutaus impedanso $\log|Z|$ ir fazės poslinkio vertės (7 pav.).



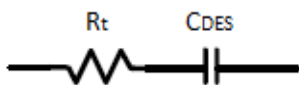
7 pav. Bode koordinatės[21].

7 paveikslėlyje pavaizduotos Bode koordinatės atitinkančios ekvivalentinę 1 schemą. Šių koordinatėlių pranašumas lyginant su Nyquist koordinatėmis yra tas, kad aiškiai matome dažnio informaciją.



1 schema. Paprasta ekvivalentinė schema[21].

Jei metalas yra idealiai poliarizuotas arba padengtas laidžia nepažeista danga, tai jo paviršius paprastai turi labai dideles impedanso reikšmes. Tokią sistemą aprašo labai paprasta ekvivalentinė schema, kurią sudaro tirpalo varža R_t ir prie metalo paviršiaus susidariusio dvigubo elektrinio sluoksnio (DES) talpa C_{DES} (2 schema).



2 schema. Idealiai poliarizuoto elektrodo ekvivalentinė schema[21].

Elektrolito (tirpalo) varža priklauso nuo tirpale esančių jonų koncentracijos, jonų tipo, temperatūros ir atstumo per kurį jonai yra pernešami. Žinant fiksuotą atstumą l , kuriuo turi keliauti jonai, ir darbinio elektrodo plotą A , varžą galime aprašyti 6 lygtimi.

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (6)$$

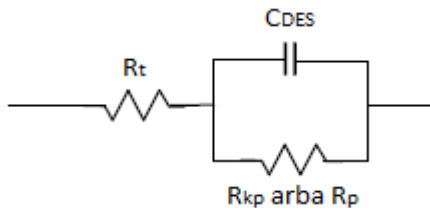
Čia ρ yra tirpalo varža. Tačiau aprašant tirpalus, ar jų varžos skaičiavimuose, dažniau yra naudojamas tirpalo laidumas k (7 lygtis)

$$R = \frac{1}{k} * \frac{l}{A} \rightarrow k = \frac{l}{RA} \quad (7)$$

Tirpalo laidumo k reikšmes galime rasti įvairiose lentelėse.

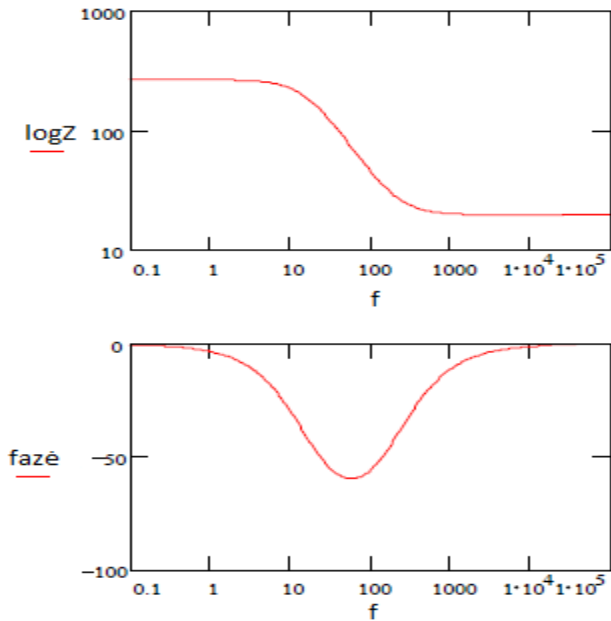
DES susidaro sąlytyje tarp elektrodo paviršiaus ir elektrolito dėl tirpale esančių jonų „prisiklijavimo“ ant elektrodo paviršiaus. Elektrodo krūvis yra atskirtas nuo šių jonų krūvio izoliuojančiu sluoksniu, o tai suformuoja kondensatorių. Būtent šio kondensatoriaus talpa C_{DES} ir aprašoma ekvivalentinėje schemoje 2.

Vienas iš labiausiai paplitusių ir naudojamų ekvivalentinių schemų modelių ir Randles ekvivalentinė schema. Į šią schemą įeina tirpalo varža R_t , DES talpa C_{DES} ir krūvio pernašos arba poliarizacijos varža (R_{kp} arba R_p) (3 schema). Ši schema taip pat dažnai naudojama pradedant aprašinėti sudėtingesnius modelius.



3 schema. Randles ekvivalentinė schema[21].

Tirpalo varžą ir tirpalo bei krūvio pernašos varžų sumą galime aiškiai pamatyti Bode varžos ir dažnio koordinatėse (8 pav.). Taip pat matome, kad fazės kampas nepasiekia 90° , kaip tai įvyksta esant idealiai poliarizuotam elektrodui.



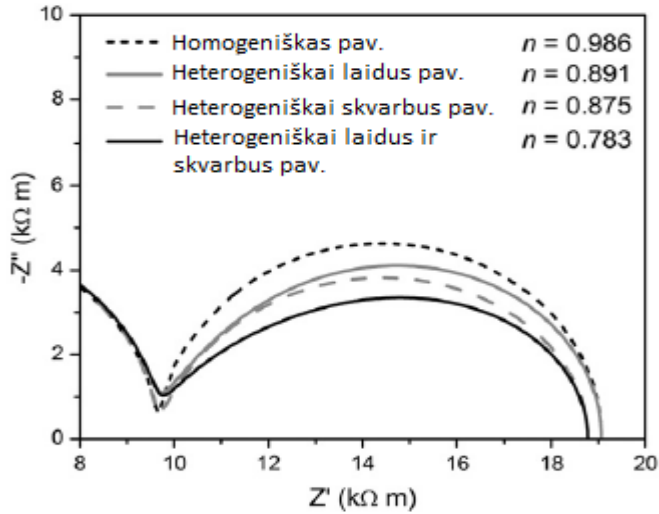
8 pav. EIS duomenys Bode koordinatėse atitinkantys Randles schemą. Elektrodo plotas 1 cm², $R_p = 250 \Omega$, $C_{DES} = 40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, $R_t = 20 \Omega$ [21].

EIS eksperimentuose kondensatorius kartais idealiai neatlieka savo funkcijų. Vietoje to, jis tampa panašesnis į pastovios fazės elementą (CPE). CPE impedansas apibūdinamas 8 lygtimi.

$$Z = A(j\omega)^{-\alpha} \quad (8)$$

Kai ši lygtis apibūdina kondensatorių, tada konstanta $A = 1/C$ ir eksponentė $\alpha = 1$. CPE eksponentė α yra mažesnė už 1. Realiuose procesuose naudojant C_{DES} dažnai sunku pritaikyti ekvivalentinę schemą, todėl sudarinėjant schemą būna dedamas CPE[21].

Įvairių tyrimų rezultatai parodė, kad CPE eksponentė α gali būti naudojama norint įvertinti susiformavusio sluoksnio heterogeniškumui. Tyrimai buvo atlikti įvertinti n rodikliui esant skirtingam paviršiui (9 pav.)[22].

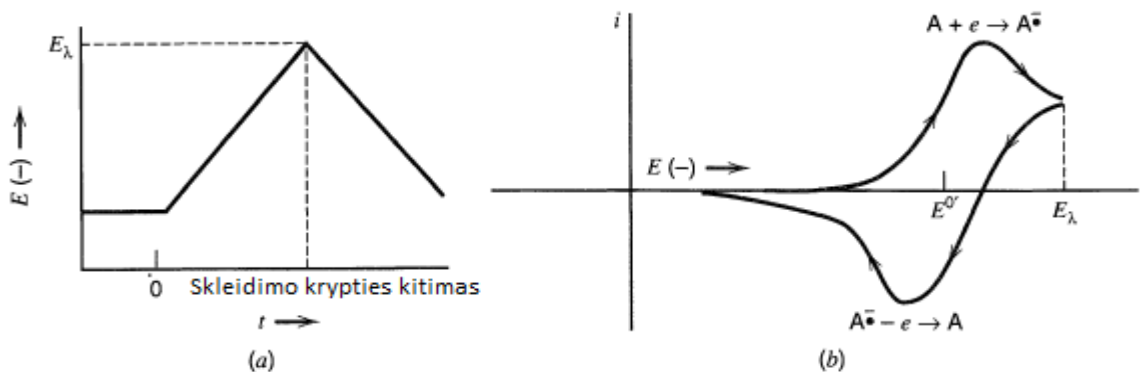


9 pav. EIS spektras Nyquist koordinatėse. α eksponentės priklausomybė nuo paviršiaus heterogeniškumo. $n = \alpha$ [22].

Iš 9 paveikslėlio galime aiškiai pastebėti α eksponentės vertės mažėjimą esant heterogeniškesniam paviršiui.

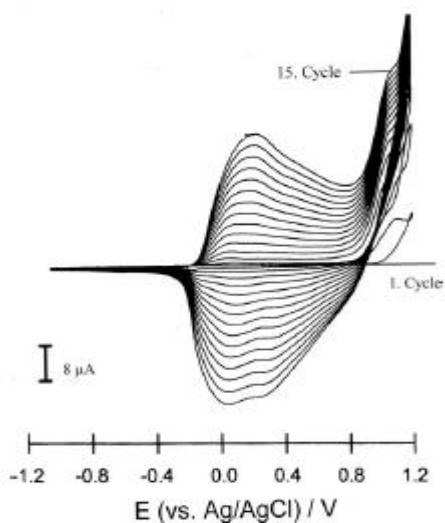
Ciklinė voltamperometrija

Kitas populiarus ir labai plačiai naudojamas metodas įvairių sistemų elektrocheminiams tyrimams yra ciklinė voltamperometrija (CV). Šis metodas paremtas potencialo skleidimu pastoviu greičiu į teigiamą ir neigiamą puses registruojant pratekančios srovės kitimą.



10 pav. Ciklinis potencialo skleidimas (a) ir atsakas – ciklinė voltamperograma (b)[20].

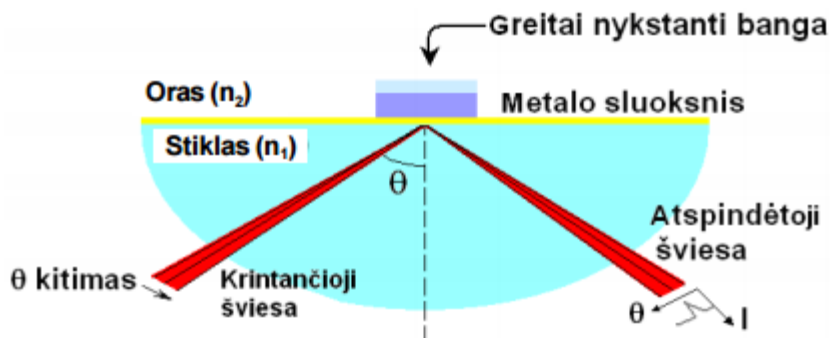
Polimerizacija prasideda formuojantis oligomerams tirpale. Kitas žingsnis yra nusodinimas, į kurį įeina nukleacija, augimas ir papildomi cheminiai kietos būsenos kitimai. CV metodas suteikia mums šią informaciją augant ELP. Srovės augimas kiekviename cikle voltamperogramoje (11 pav.) mums tiesiogiai nusako padidėjusį prieinamą elektrodo plotą ir įkraunamų redokso užuomazgų skaičių[3].



11 pav. Tipinė ELP augimo ciklinė voltamperograma. Potenciodinaminis Ppy sluoksnio augimas acetonitrile (+1% H₂O/0,1M TBAPF₆ v = 100 mV/s, T = 298 K)[3].

Paviršiaus plazmonų rezonansas

Paviršiaus plazmonų rezonansas (PPR) – tai kvantinis optinis-elektrinis reiškinys, kuris yra registruojamas, kai plokščiai poliarizuotos šviesos bangos atsispindi nuo tauriojo metalo sluoksnio esant visiško veidrodinio atspindžio sąlygoms. Esant visiško veidrodinio atspindžio sąlygoms, šviesos energija, pernešama fotonų, metalo paviršiuje perduodama elektronams, kurie priverčiami osciliuoti tam tikru dažniu. Šie virpesiai ir vadinami plazmonų rezonansu. Kai krintančios šviesos bangos kampas atitinka kampą, kuriam esant galimas PPR, krintančio fotono ir plazmono energija bei judesio kiekio momentas sutampa ir fotono energija perduodama plazmonui. Šis reiškinys matomas kaip ryškus atsispindėjusios šviesos intensyvumo sumažėjimas [23] (12 pav.).



12 pav. Greitai nykstančio elektrinio lauko susidarymas[23]

Plazmonai sukuria panašų į atsispindėjusių fotonų sukurtą elektrinį lauką, kuris registruojamas kitoje tauraus metalo sluoksnio pusėje. Šio lauko bangos amplitudė mažėja eksponentiškai, didėjant atstumui nuo sąlyčio paviršiaus, todėl jis vadinamas greitai nykstančia banga. PPR kampas priklauso nuo metalo sluoksnio savybių, krintančios šviesos bangos ilgio ir medžiagų abiejose metalo sluoksnio pusėse lūžio rodiklių[23].

Paviršiaus plazmonas yra elektromagnetinio krūvio-tankio banga, kuri sklinda palei metalo sluoksnio paviršių. Bet kokie sluoksnio ypatybių pakitimai paviršiuje daro įtaką plazmonų sužadinimui, todėl PPR yra labai naudingas metodas tiriant kietos/skystos fazės sąlytį[24]. Šis metodas, dėl savo didelio jautrumo ir matavimo realiu laiku[25], yra plačiai naudojamas charakterizuojant biomolekulines sąveikas, stebint molekulių agregacijas, konformacinius proteino molekulių kitimus ir chemines transformacijas ant metalo paviršiaus[24].

TYRIMO METODIKA

Reagentai

Šiame darbe polimerizacijos tirpalų gaminimui, elektrocheminiam elektrodo paviršiaus valymui ir įvertinimui buvo naudojamas paruoštas AcN-TBA tirpalas:

AcN + ~5% (v/v) H₂O + 0,01M TBAPF₆.

Elektrocheminiam Ppy sluoksnio formavimui ir adsorbcijos ant aukso paviršiaus tyrimui buvo naudojami skirtingų koncentracijų polimerizacijos tirpalai:

AcN-TBA t. + pirolas ($C_{\text{pirolas}} = 5; 10; 25; 50\text{mM}$).

PPR jutiklio valymui buvo naudojamas etanolio tirpalas.

PPR prizmės paviršiaus sudrėkinimui prieš uždedant jutiklį buvo naudojama kontaktinė alyva.

Tirpalų paruošimui buvo naudojami reagentai:

AcN – „ROTH“ (Vokietija), HPLC klasės;

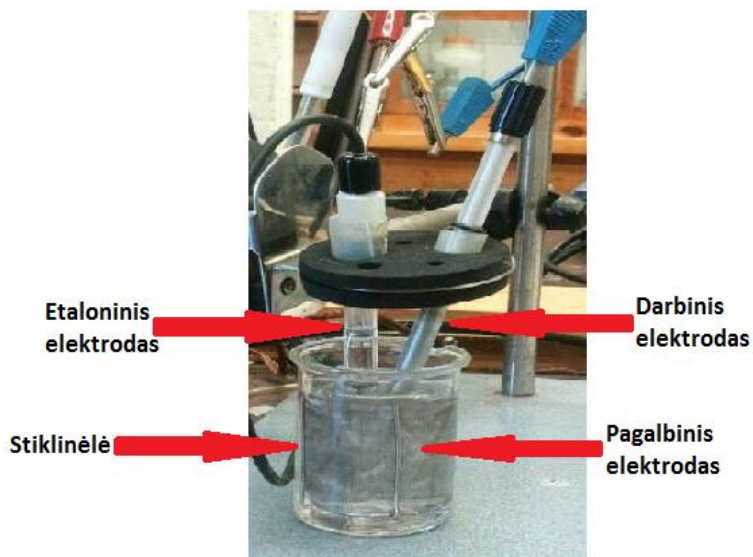
Pirolas – „Fluka“ (Vokietija);

TBAPF₆ – „Alfa Aesar“ (Vokietija);

H₂O – Tris kartus laboratorijoje distiliuotas.

Elektrocheminė celė

Darbe buvo naudota trijų elektrodų sistemos savadarbė celė (13 pav.). Celėje naudoti AcN-TBA ir polimerizacijos tirpalai. Visos potencialo reikšmės pateikiamos etaloninio Ag/AgCl/NaCl(sot.) elektrodo atžvilgiu.



13 pav. Tyrimams naudota savadarbė celė. Sudaryta iš darbinio („Gamry“ aukso elektrodas, geometrinis plotas – 0,7 cm²), etaloninio (Ag/AgCl) ir pagalbinio (platinos tinklelis) elektrodų. Elektrodai pamerkti į 50 mL stiklinėlę.

Darbe naudota tyrimų įranga

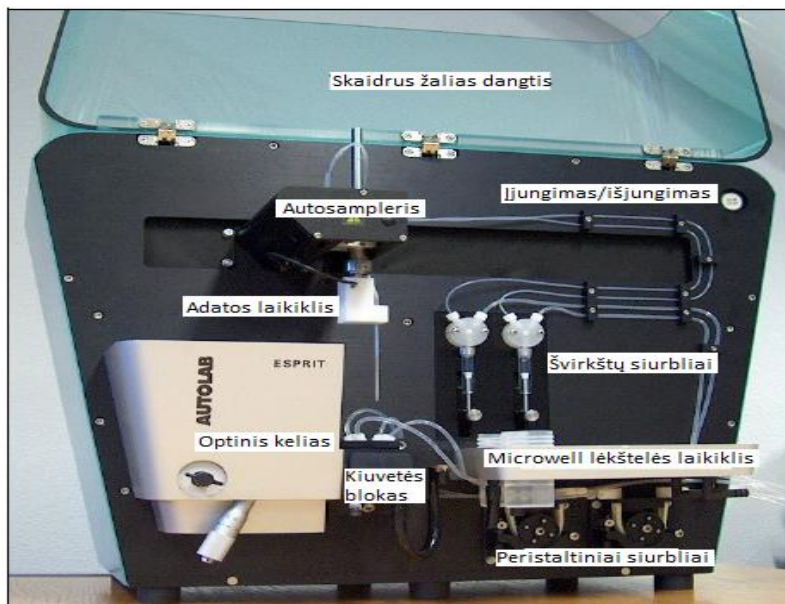
TBAPF₆ druskos svėrimui buvo naudotos „KERN“ firmos svarstyklės, pirolo tikslaus kiekio paėmimui naudotas „Roth“ firmos automatinis skysčių dozatorius (pipetmanas), darbinio elektrodo valymui ir pirolo tirpalo maišymui buvo naudojama „CT Brand“ ultragarsinė vonelė. Elektrodo valymui ir padengto paviršiaus įvertinimui CV metodu, chronoamperometriniam Ppy sluoksnio formavimui ir EIS Ppy suformuoto sluoksnio, bei pirolo adsorbcijos tyrimui buvo naudotas „Gamry“ firmos potenciostatas „Reference 600“, valdomas programinės įrangos „Gamry Instruments Framework“. Visa šiems tyrimams naudota aparatūra pateikta 4 schemoje.

Elektrocheminių eksperimentų duomenų pradiniam apdorojimui naudota programinė įranga „Gamry Echem Analyst“. Elektrocheminio impedanso spektroskopijos duomenų apdorojimui bei teoriniam skaičiavimams taikyta programinė įranga „zView“.



4 schema. Darbe naudotos elektrocheminės matavimo įrangos principinė schema: personalinis kompiuteris PC, „Gamry“ firmos potenciostatas „Reference 600“ ir savadarbė celė.

Pirola adsorbcijos ant aukso paviršiaus tyrimas buvo atliekamas PPR „Autolab ESPRIT“ prietaisu (14 pav.). Sistema buvo valoma dist. H₂O, AcN ir AcN-TBA. Skirtingų koncentracijų polimerizacijos tirpalai iš „Microwell“ lėkštelės „autosamplerio“ adatos pagalba buvo pernešami į kiuvetės bloką ant aukso paviršiaus.



14 pav. „Autolab ESPRIT“ prietaisas ir jo sudedamosios dalys[26].

PPR kampų matavimai atliekami kiuvetės bloke esančioje kiuvetėje ant plonu aukso sluoksniu dengto stiklinio lusto (15 pav.). Vienu metu atliekami du paraleliniai tyrimai.



15 pav. Tyrime naudotų PPR lustų laikiklis [26].

Darbo eiga

Kadangi tyrimai buvo atliekami naudojant 2 skirtingus prietaisus („Gamry“ potenciostatą ir PPR tyrimams „Autolab ESPRIT“ prietaisą), tai ir darbo eiga susideda iš dviejų skirtingų dalių, darbai su kiekvienu prietaisu. Atliekant šiuos tyrimus kiekvienas eksperimentas buvo atliekamas vykdant tokią veiksmų seką:

EIS, CV ir Chronoamperometriniai tyrimai

1. Pagaminamas 100 mL AcN-TBA tirpalas.
2. Mechaniškai valomas darbinis „Gamry“ aukso elektrodas poliruojant jį Al_2O_3 milteliuose.
3. Nupoliravus nuplaunamas po distiliuoto H_2O srove ir dedamas į stiklinėlę su distiliuotu H_2O . Stiklinėlė patalpinama į ultragarsinę vonelę ir ten laikoma 10min.
4. Surenkama savadarbė elektrocheminė celė.
5. Darbinis aukso elektrodas elektrochemiškai valomas naudojant ciklinį potencialo skleidimą $-0,5\text{V} - 2\text{V}$ intervale skleidžiant 3 ciklus. Tuo pačiu metu registruojamos ciklinės voltamperogramos.
6. Pagaminamas 50ml reikiamos koncentracijos ($C_{\text{pirolo}} = 5\text{mM}; 10\text{mM}, 25\text{mM}$ arba 50mM) polimerizacijos tirpalas.
7. Pagamintas polimerizacijos tirpalas 10min. laikomas ultragarsinėje vonelėje.

8. Nuvalius elektrodą užregistruojamas EIS spektras tame pačiame AcN-TBA tirpale.
9. Sukeičiami tirpalai ir užregistruojamas EIS spektras polimerizacijos tirpale.
10. Atliekamas PPy sluoksnio formavimas impulsinės chronoamperometrijos metodu, tuo pačiu metu registruojant impulsines chronoamperogramas. Užduodamų impulsu skaičius $n = 1, 5, 10$ arba 20 , palaikant juos po $10s$ ties $0V$ ir $1V$.
11. Užregistruojamas EIS spektras tame pačiame polimerizacijos tirpale.
12. Sukeičiami tirpalai ir užregistruojamas EIS spektras pradiniam AcN-TBA tirpale.
13. CV metodu nubrėžiamos padengto darbinio aukso elektrodo ciklinės voltamperogramos.

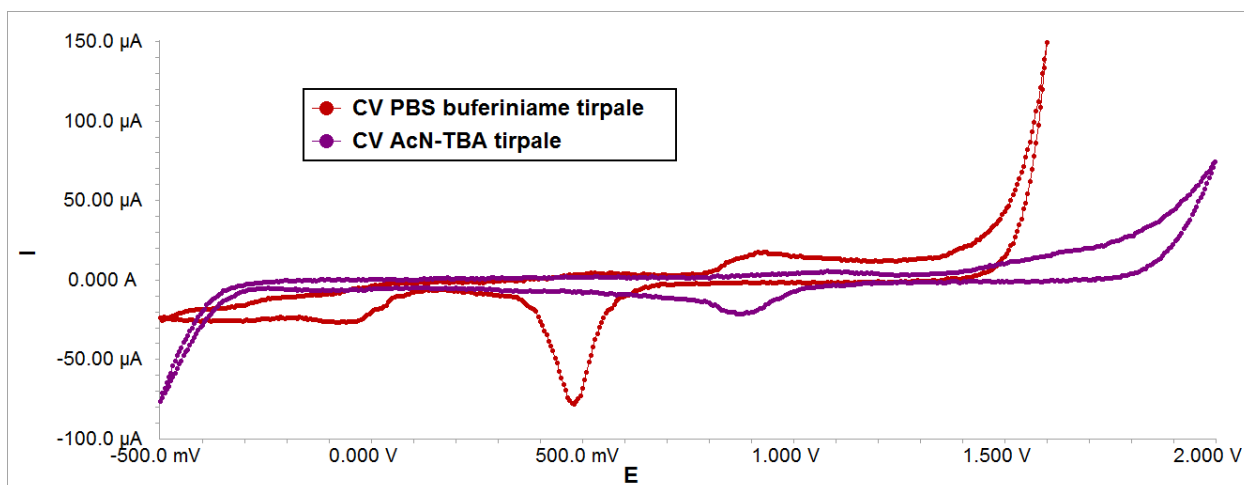
PPR tyrimas

1. PPR aukso jutiklis (lustas) valomas jį $30min.$ laikant etanolyje.
2. Nuvalomas stikliuko, ant kurio dedamas auksinis lustas, paviršius.
3. Stikliuko, ant kurio dedamas auksinis lustas, paviršius patepamas tam skirta kontaktine alyva ir uždedamas lustas auksu dengtu paviršiumi į viršų.
4. PPR sistema valoma dist. H_2O įjungus plovimo režimą $5min.$
5. Pagaminama $250 mL$ AcN-TBA tirpalo.
6. PPR sistema valoma AcN tirpalu įjungus plovimo režimą $5min.$
7. Pagaminami reikiamos koncentracijos ($C_{pirolo} = 5mM; 10mM, 25mM$ arba $50mM$) polimerizacijos tirpalai.
8. Pagaminti polimerizacijos tirpalai $10min.$ laikomi ultragarsinėje vonelėje.
9. PPR sistema valoma AcN-TBA tirpalu įjungus plovimo režimą $5min.$
10. Atliekamas tyrimas pagal susikurtą veiksmų seką (viso tyrimo metu registruojamas PPR kampo kitimas laike):
 - $60s$ sistemoje teka AcN-TBA tirpalas $25 \mu L/s$ greičiu;
 - AcN-TBA tekėjimas nutraukiamas ir $60s$ sistema stebima stacionariame būvyje;
 - injektuojama $30 \mu L$ reikiamos koncentracijos polimerizacijos tirpalo ir $60s$ vyksta maišymas abejuose kanaluose;
 - maišymas nutraukiamas ir $60s$ tirpalas stebimas stacionariame būvyje;
 - vėl $60s$ sistemoje teka AcN-TBA tirpalas $25 \mu L/s$ greičiu paviršiaus valymui;
 - AcN-TBA tekėjimas nutraukiamas ir $60s$ sistema stebima stacionariame būvyje įvertinti kampo atsistatymui.

REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Polimerizacijos terpės pasirinkimas

Kaip jau buvo minėta anksčiau, elektrochemiškai formuojant Ppy sluoksnius yra būtina atsižvelgti į elektropolimerizacijos sąlygas. Viena iš svarbiausių sąlygų sluoksnio formavimuisi yra terpės pasirinkimas. Šiam darbui buvo pasirinkta organinė AcN-TBA tirpalo, kuriame yra 0,01M TBAPF₆ ir ~5% H₂O(v/v) terpė, dėl savo pranašumų, kuriuos ištyrėme CV metodu (16 pav.), vandeninės terpės atžvilgiu.

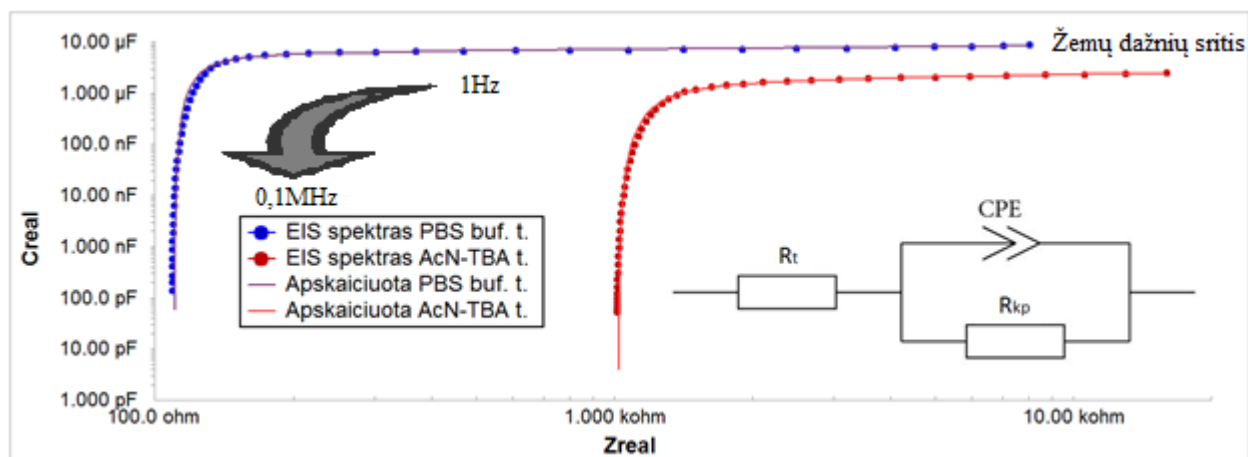


16 pav.: Ciklinės voltamperogramos gautos PBS (0,1M (Na₂HPO₄, NaH₂PO₄) + 0,1M Na₂SO₄) buferiniame ir AcN-TBA (AcN + 0,01M TBAPF₆ + ~5% H₂O(v/v)) tirpaluose. Potencialo sklaidimo greitis $v=100\text{mV/s}$.

Iš šių voltamperogramų galime pastebėti, kad PBS buferiniame tirpale, potencialą sklaidžiant teigiama kryptimi, atsiranda deguonies adsorbcijos smailė ties ~0,95V, kurios nėra AcN-TBA tirpale. Tai parodo, kad vykdant elektrocheminę pirolo polimerizaciją tuo pat metu vykntų konkuruojanti reakcija, kuri galimai keistų polimerizacijos greitį, bei iškraipytų registruojamus duomenis (elektrodu pratekėjusio krūvio). Skleidžiant potencialą toliau į anodinę pusę PBS buferiniame tirpale deguonies skyrimosi reakcija prasideda prie ~1,6V, o AcN tirpale

tik prie $\sim 1,9V$. Potencialą skleidžiant į priešingą pusę, vyksta deguonies desorbcija nuo elektrodo paviršiaus. Matome, kad desorbcijos reakcija AcN-TBA tirpale vyksta esant $\sim 0,9V$, (PBS buferiniame tirpale $\sim 0,5V$) ir yra daug mažesnė, dėl mažesnio H_2O kiekio tirpale. Taip pat PBS buferiniame tirpale prie $\sim 0,0V$ potencialo prasideda O_2 , ištirpusio vandenyje, redukcija iki O_2^- . AcN-TBA tirpale deguonies redukcijos srovė praktiškai nestebima dėl žymiai mažesnio O_2 tirpumo acetonitrile.

Tirpalų įvertinimui buvo registruojami ir EIS spektrai (17 pav.), iš kurių galime įvertinti sistemos elektrochemines savybes, kaip pavyzdžiui dvigubo elektrinio sluoksnio talpą.



17 pav.: EIS spektrai gauti PBS (0,1M (Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4) + 0,1M Na_2SO_4) buferiniame bei AcN-TBA (AcN + 0,01M $TBAPF_6$ + $\sim 5\%$ $H_2O(v/v)$) tirpaluose. Spektrai registruoti 1Hz – 0,1MHz dažnių intervale, pradėdant nuo žemų dažnių. Randles ekvivalentinė schema.

Matomi ganėtinai ryškūs užregistruotų EIS spektrų kreivių poslinkiai Zreal bei Creal koordinatėse. Norėdami apytikriai įvertinti savo elektrocheminės sistemos impedanso parametrus, išmatuotus spektrus aproksimavome Randles ekvivalentine schema (17 pav.)[21]. Buvo apskaičiuotos R_t , CPE bei R_{kp} reikšmės, o gauti duomenys pateikti 1 lentelėje.

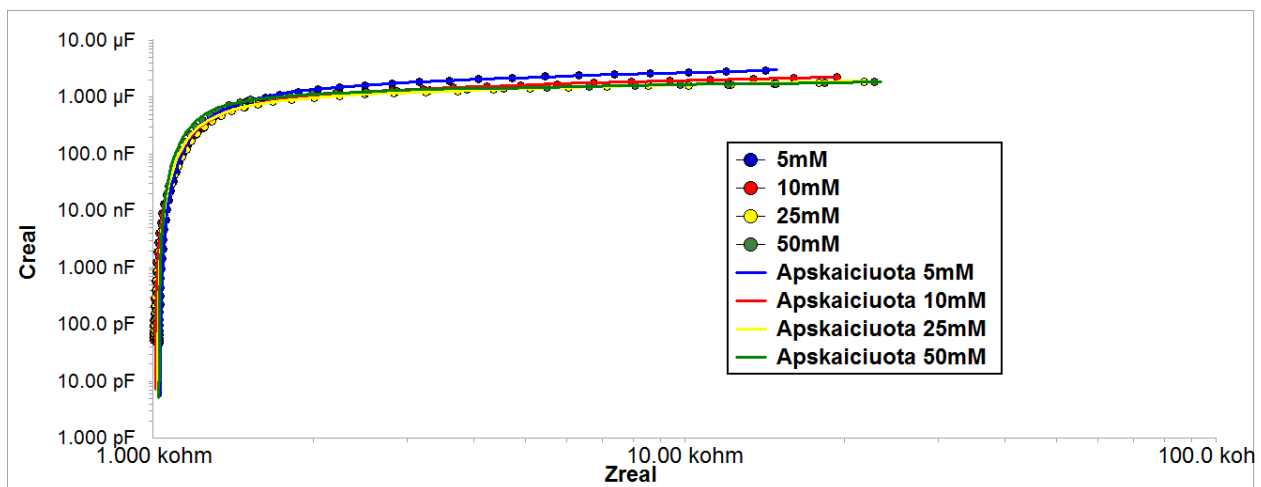
Tirpalas	R_t, Ω	$\pm \%$	CPE				$R_{kp}, k\Omega$	$\pm \%$	Atitikimas
			$Q, \mu S \cdot s^\alpha$	$\pm \%$	α	$\pm \%$			
AcN-TBA	1023	0.55	3.26	1.70	0.8725	0.42	1337	44	0.000219
PBS	110.1	0.57	10.2	1.77	0.9199	0.35	11.2	1.86	0.001403

1 lentelė. Duomenys gauti EIS metodu PBS buferiniame ir AcN-TBA tirpaluose.

Kaip matome, AcN-TBA tirpale užregistruota R_t yra 10 kartų didesnė nei PBS tirpale. Tikėtina, kad šio reiškimo pagrindinė priežastis susijusi su mažesne jonų koncentracija AcN-TBA tirpale [21] nei PBS tirpale. Tą patį galima teigti ir dėl CPE dydžio Q , kuris susijęs su dvigubo elektrinio sluoksnio talpa, ir yra 3 kartus mažesnis AcN-TBA tirpale, dėl mažiau tankesnio dvigubo elektrinio sluoksnio. Taip pat matomas ir ryškus CPE α eksponentės skirtumas, tą galima būtų paaiškinti didesne elektrolitų koncentracija, t.y. susidaro tvarkingesnis, simetriškesnis DES, turintis didesnę talpą ir labiau panašus į kondensatorių nei CPE.

Pirola adsorbcijos Au paviršiuje tyrimas

Vienas iš šio darbo tikslų buvo ištirti pirola koncentracijos AcN-TBA tirpale įtaką pirola adsorbcijai ant aukso paviršiaus. Tam tikslui buvo registruojami Au elektrodo EIS spektrai, tyrimų celėje esant AcN-TBA tirpalams su skirtingomis pirola koncentracijomis. 18 paveiksle yra pateikti gauti duomenys (pavaizduoti taškais).



18 pav.: EIS spektrai (pažymėti taškais) gauti polimerizacijos (AcN + 0,01M TBAPF₆ + ~5% H₂O(v/v) + pirolas) tirpaluose esant skirtingoms pirola koncentracijoms. Spektrai registruoti 1Hz – 0,1MHz dažnių intervale. Ištinė linija – apskaičiuoti, pritaikius Randles ekvivalentinę schemą EIS spektrai.

Iš duomenų matome, kad keičiant pirolo koncentraciją polimerizacijos tirpale nežymiai keičiasi ir spektrų forma. Ekstrapoliuojant kiekvienos kreivės tiesinę dalį mažų dažnių srityje (lygiagrečiai Z_{real} ašiai) į C_{real} ašį apytikriai galima įvertinti CPE talpos reikšmes. Kaip matome iš 18 paveikslo šios reikšmės kinta nedaug. Taip pat galime pastebėti ir skirtingą kreivių nuolinio kampą mažų dažnių srityje, kuris nusako CPE parametro eksponentės α dydį. Siekdami nustatyti tikslesnes impedanso parametrų reikšmes jas apskaičiavome naudojantis Randles ekvivalentine schema, kadangi šis modelis geriausiai mums gali padėti nustatyti bendrą elektrocheminės sistemos elektrinę talpą. EIS duomenys buvo apskaičiuoti naudojantis zView programa (2 lentelė).

C_{pirolo}, mM	R_t, Ω	$\pm \%$	CPE				$R_{kp}, k\Omega$	$\pm \%$	Atitikimas
			$Q, \mu S*s^{\alpha}$	$\pm \%$	α	$\pm \%$			
5	1025	0.21	4.53	0.87	0.81685	0.19	$1*10^{17}$	-	0.000354
10	1004	0.31	3.35	1.49	0.82626	0.33	$4,6*10^4$	-	0.000591
25	1015	0.40	2.64	1.85	0.84878	0.40	$2.9*10^3$	-	0.001042
50	1021	0.42	2.43	1.98	0.87592	0.42	$8*10^2$	54.2	0.001369

2 lentelė. Duomenys gauti EIS metodu skirtingų pirolo koncentracijų polimerizacijos tirpaluose.

Iš 2 lentelėje pateiktų duomenų galime pastebėti, kad didėjant pirolo koncentracijai CPE reikšmė, nusakanti elektrinę talpą, mažėja. Kadangi pastovios fazės elementas yra susijęs su elektrodo dvigubu elektriniu sluoksniu, todėl galima teigti, kad pastarasis dydis taip pat mažėja. Savo ruožtu didėja α eksponentės dydis, kuris nusako tai, kad adsorbuotas sluoksnis tampa elektrochemiškai labiau homogeniškesnis.

Kaip buvo aprašyta eksperimentinėje dalyje, prieš kiekvieną eksperimentą darbinis elektrodas buvo mechaniškai valomas ir poliruojamas. Šios eksperimento stadijos metu galimai keitėsi elektrodo paviršiaus plotas, o tuo pačiu ir CPE dydis. Todėl tolimesni duomenys (CPE dydis) buvo apskaičiuojami taip: iš pradinių duomenų, gautų švaraus elektrodo (tirpale be pirolo) EIS spektrų, atimant duomenis, gautus atitinkamos koncentracijos pirolo tirpale. Gautų rezultatų

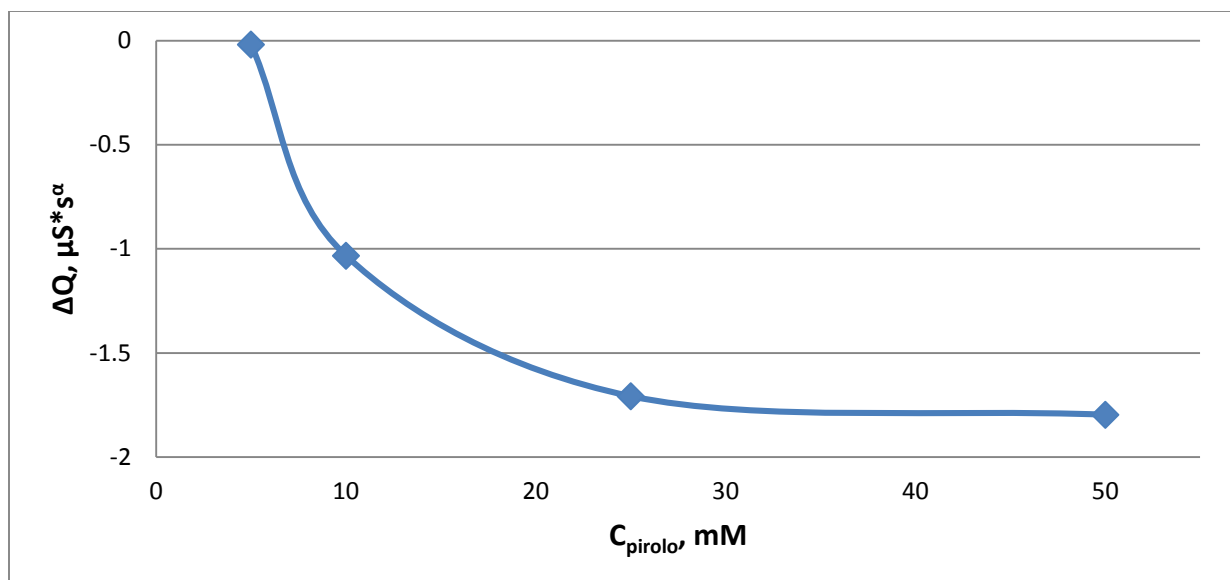
CPE talpos ir α eksponentės reikšmės įvertinant ir elektrodo paviršiaus paruošimą pateiktos 3 lentelėje.

$C_{\text{pirolo}}, \text{mM}$	Esant tirpale pirolui		Tirpale be pirolo		Skirtumas	
	CPE					
	$Q, \mu\text{S}\cdot\text{s}^\alpha$	α	$Q, \mu\text{S}\cdot\text{s}^\alpha$	α	$\Delta Q, \mu\text{S}\cdot\text{s}^\alpha$	$\Delta\alpha$
5	3.944	0.82084	3.963	0.84419	-0.019	-0.02335
10	3.135	0.83625	4.168	0.85417	-1.033	-0.01791
25	2.571	0.85353	4.279	0.85401	-1.708	-0.00049
50	2.642	0.87531	4.439	0.85112	-1.797	0.02419

3 lentelė. Vidutiniai CPE duomenys gauti skirtingų pirolo koncentracijų polimerizacijos tirpaluose, bei tirpaluose be pirolo.

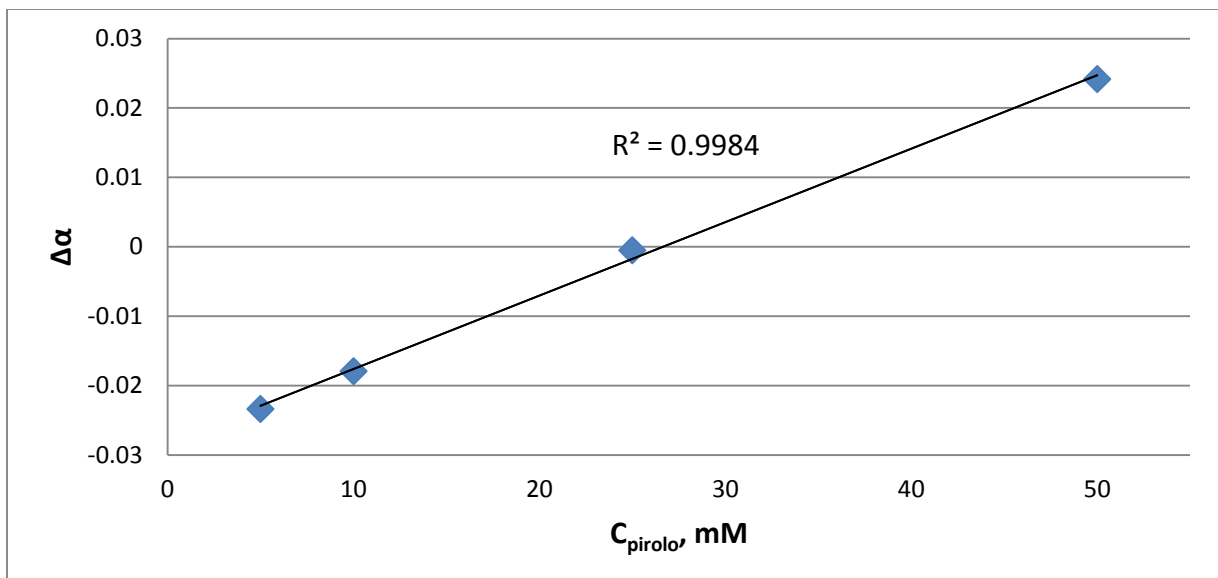
Iš 3 lentelėje esančių duomenų buvo nubraižytos CPE dydžio (19 pav.) ir α eksponentės (20 pav.) priklausomybės nuo pirolo koncentracijos polimerizacijos tirpale.

19 paveikslėlyje matome, kad didėjant C_{pirolo} elektrinė talpa mažėja (CPE) ir tas mažėjimas labai panašus į eksponentinį. Tai aiškiname tuo, kad esant mažai pirolo koncentracijai polimerizacijos tirpale, nedaug jo ir adsorbuojasi veikiant Van der Waals'o traukos jėgoms. Kadangi pirolas pasižymi daug mažesniu elektriniu laidumu nei auksas, tai susidaręs adsorbcijos sluoksnis veikia kaip izoliatorius tarp dviejų kondensatoriaus plokštumų. Padidinus pirolo koncentraciją tirpale atsiranda daugiau galinčio adsorbuotis pirolo. Įvykus pirolo adsorbcijai talpa mažėja todėl, kad didėja adsorbuoto sluoksnio, t.y. dielektriko storis. Padidinus koncentraciją iki 50mM CPE talpos sumažėjimas tampa labai nežymus. Tai aiškiname tuo, kad susidarė visą elektrodo paviršių padengęs adsorbcijos sluoksnis, kuris yra užtektino storio, kad nebeveiktų Van der Waals'o traukos jėgos tarp pirolo bei aukso paviršiaus ir atstumas tarp kondensatoriaus plokštumų nebekistų.



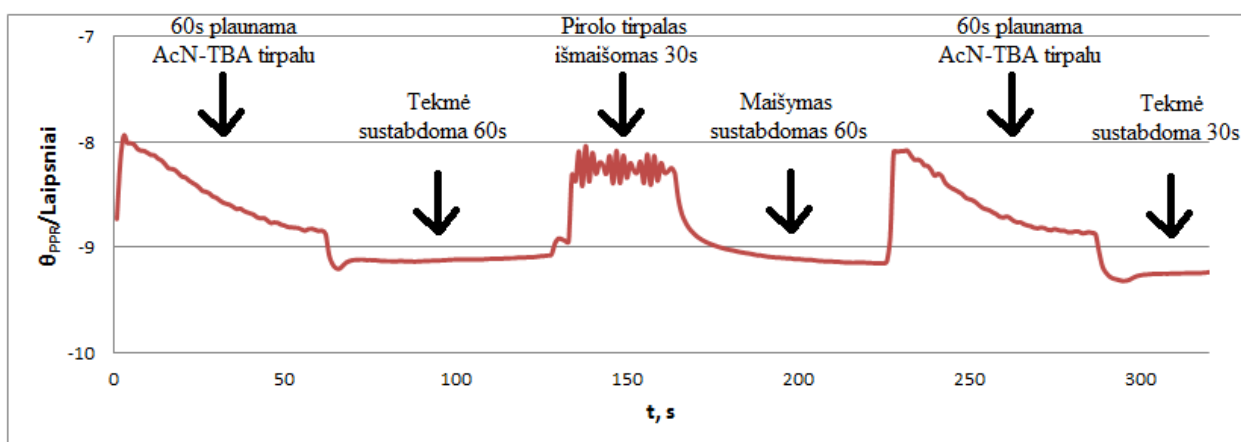
19 pav.: CPE talpos pokytis, užregistruotas celę užpildant skirtingos koncentracijos AcN-TBA pirolo tirpalu.

20 paveikslėlyje matyti, kad didėjant C_{pyrrole} didėja ir CPE α eksponentės reikšmė. Pagal literatūroje pateikiamus duomenis α gali būti taikoma įvertinant susiformavusio sluoksnio heterogeniškumą[22]. Tuomet šią tendenciją galime aiškinti taip: esant mažai pirolo koncentracijai tirpale elektrodo paviršiuje susidaro ne homogeniškas adsorbcijos sluoksnis, o atskiros chaotiškai išsidėsčiusios pirolo „salos“. Padidėjus koncentracijai prie elektrodo paviršiaus, sluoksnis darosi homogeniškesnis, nes veikiant Van der Waals'o jėgoms pirolo molekulės adsorbuojasi tik tam tikru atstumu nuo paviršiaus, todėl jos ne didina adsorbcijos sluoksnio, o užpildo sluoksnyje esančias ertmes, taip darydamos ištisinį, labiau homogenišką sluoksnį.



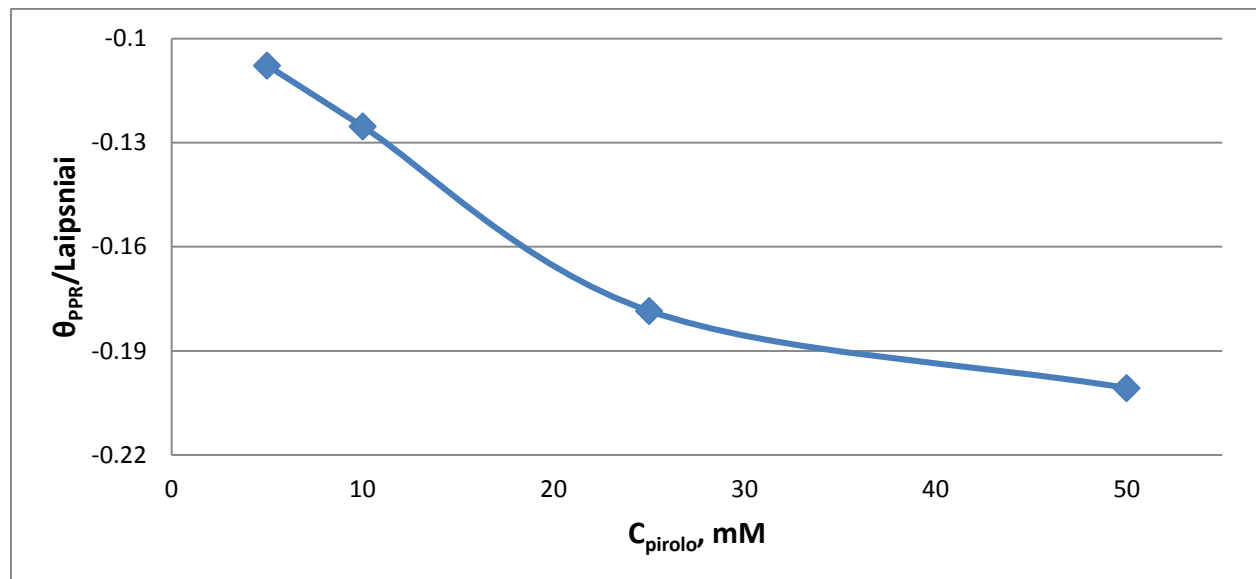
20 pav.: α eksponentės pokytis, užregistruotas celę užpildant skirtingos koncentracijos AcN-TBA pirolo tirpalu.

Tiriant pirolo adsorbciją Au paviršiuje taip pat buvo pasitelktas ir PPR metodas. Kadangi bet kokie sluoksnio ypatybių pakitimai paviršiuje daro įtaką plazmonų sužaditimui[24], šis metodas puikiai tinka adsorbcijos tyrimui. Tyrimas buvo atliekamas pagal programinėje įrangoje susikurtą veiksmų seką (21 pav.). Viso tyrimo metu buvo registruojami PPR spektrai laike.



21 pav.: PPR θ kampo pokytis užregistruotas vykdant programinėje įrangoje susikurtą tipinę veiksmų seką; rodyklėmis nurodyti PPR atliekami veiksmai.

Siekiant įvertinti pirolo adsorbciją ant aukso paviršiaus buvo lyginami AcN-TBA ir polimerizacijos tirpalų PPR atsispindėjusios šviesos intensyvumo sumažėjimo kampo θ pokyčiai stacionariame būvyje (išjungus tirpalo tėkmę celėje), imant jų nusistovėjusias tiesines dalis 40s intervale ir skaičiuojant šių atkarpų vidutines reikšmes. Iš gautų rezultatų buvo nubrėžta kampo θ priklausomybė nuo pirolo koncentracijos polimerizacijos tirpale (22 pav.).

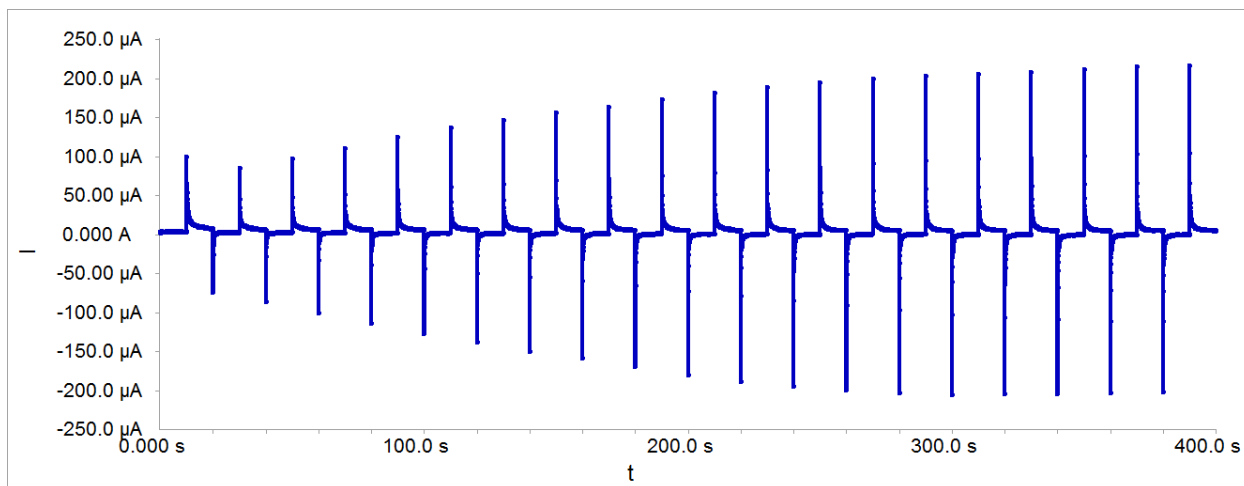


22 pav.: PPR θ kampo pokytis, užregistruotas celę užpildant skirtingos koncentracijos AcN-TBA pirolo tirpalu.

Iš 22 paveikslėlio matoma panaši θ kampo pokyčio kintant pirolo koncentracijai tirpale mažėjimo tendencija, kokią buvo galima matyti nagrinėjant EIS duomenis. Tai galima paaiškinti tuo pačiu mechanizmu, kad esant labai mažai pirolo koncentracijai, adsorbcija vyksta laisvai veikiant Van der Waals'o traukos jėgų, padidinus koncentraciją susiformuoja tam tikro dydžio adsorbcijos sluoksnis ir tolimesnė adsorbcija vyksta tik į sluoksnio ertmes. Taip sluoksnis homogenišėja, ertmių lieka vis mažiau ir sluoksnio kitimas paviršiuje eksponentiškai mažėja. Mažėjant sluoksnio pokyčiui, mažėja ir tam tikro dažnio, kuriuo šviesos energijos, perneštos fotonų, priverčiami osciliuoti elektronai, pokytis, todėl mažėja θ kampo pokytis.

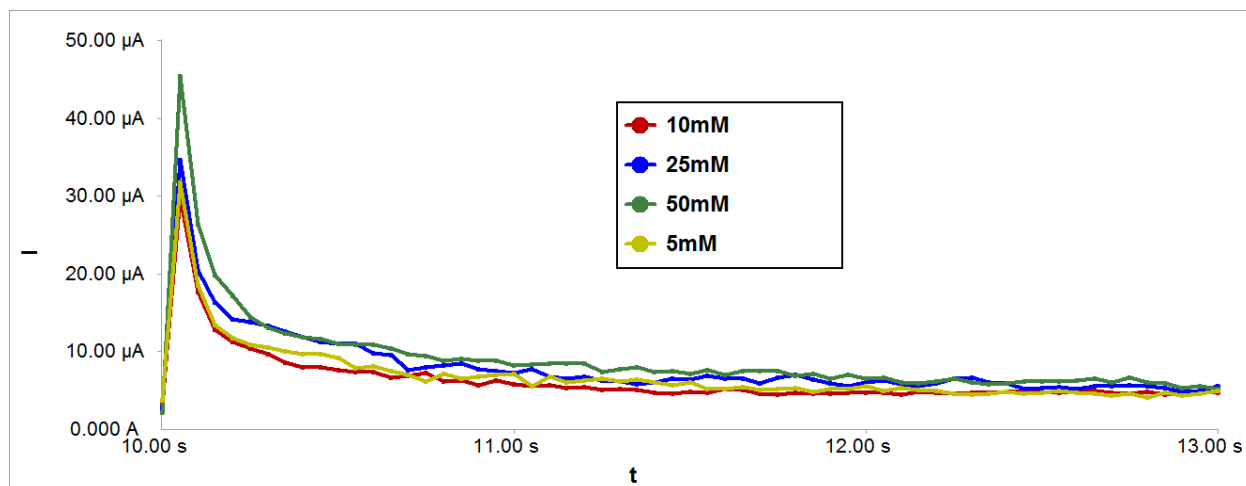
Pirola elektropolimerizacijos Au paviršiuje tyrimas

Kitas šio darbo tikslas buvo ištirti pirola koncentracijos AcN-TBA tirpale įtaką Ppy sluoksnio formavimuisi ant aukso elektrodo paviršiaus vykdant elektrocheminę polimerizaciją. Sluoksnis buvo formuojamas impulsinės chronoamperometrijos metodu užduodant potencialo impulsus nuo 0V iki 1V, bei išlaikant potencialą 10s (kaip buvo parodyta 5.a paveiksle impulsinės chronoamperometrijos metodo paaiškinime). Tokiu būdu polimerizacija buvo atliekama užduodant 1, 5, 10 arba 20 impulsų, esant skirtingai pirola koncentracijai polimerizacijos tirpaluose. 23 paveiksle yra pateikiama tipinė impulsinės chronoamperometrijos kreivė, užregistruota polimerizuojant pirolą 50 mM koncentracijos AcN-TBA tirpale ir atliekant 20 potencialo impulsų.



23 pav.: Impulsinė chronoamperograma gauta atliekant Ppy formavimą ant aukso elektrodo polimerizacijos (AcN + 0,01M TBAPF₆ + ~5% H₂O(v/v) + 50mM pirola) tirpale.

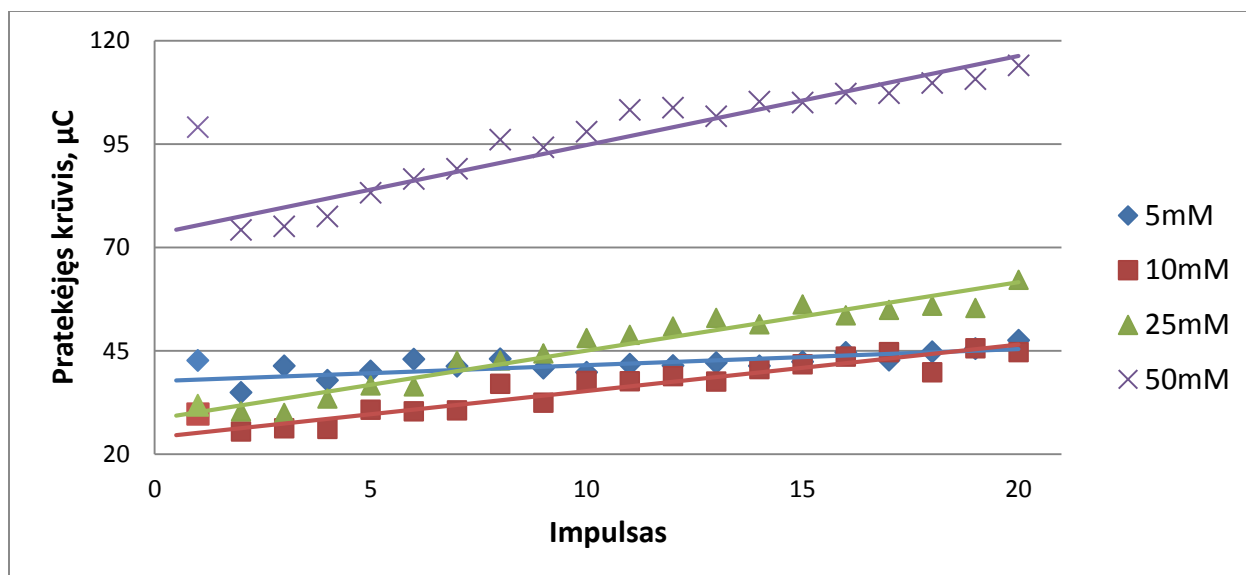
Stebint chronoamperogramos kitimą laike matome, kad pirmo oksidacijos impulso metu stebima didesnė srovė, nei antrojo, kas taip pat patvirtina pirola adsorbcijos reiškinį. Pirmo impulso chronoamperogramos gautos dengiant aukso elektrodą skirtingos pirola koncentracijos polimerizacijos tirpaluose pavaizduotos 24 paveikslėlyje.



24 pav.: Pirmo potencialo impulso metu užregistruotos chronoamperogramos, gautos polimerizacijos (AcN + 0,01M TBAPF₆ + ~5% H₂O(v/v) + pirolas) tirpaluose esant skirtingoms pirolo koncentracijoms; pavaizduotos pirmos 3 chronoamperogramų sekundės.

24 paveikslėlyje galime taip pat pastebėti tendenciją, kad esant skirtingai pirolo koncentracijai polimerizacijos tirpale, skiriasi ir pirmo impulso kreivių dydžiai. Pratekanti srovė didesnė esant didesnei pirolo koncentracijai tirpale, taip yra dėl didesnio pirolo kiekio adsorbuotame sluoksnyje.

Įvykdžius elektropolimerizaciją iš gautų chronoamperogramų duomenų buvo skaičiuojamas bendras pratekėjęs krūvis, kiekviename oksidacijos impulse srovės pokytį integruojant laiko atžvilgiu. 25 paveikslėlyje galime matyti pratekėjusio krūvio priklausomybę nuo impulso skaičiaus elektropolimerizaciją vykdant skirtingų pirolo koncentracijų tirpaluose.



25 pav.: Pratekėjusio krūvio priklausomybė nuo oksidacinių impulsų skaičiaus elektropolimerizaciją vykdant skirtingų pirolo koncentracijų (AcN + 0,01M TBAPF6 + ~5% H₂O(v/v) + pirolas) tirpaluose.

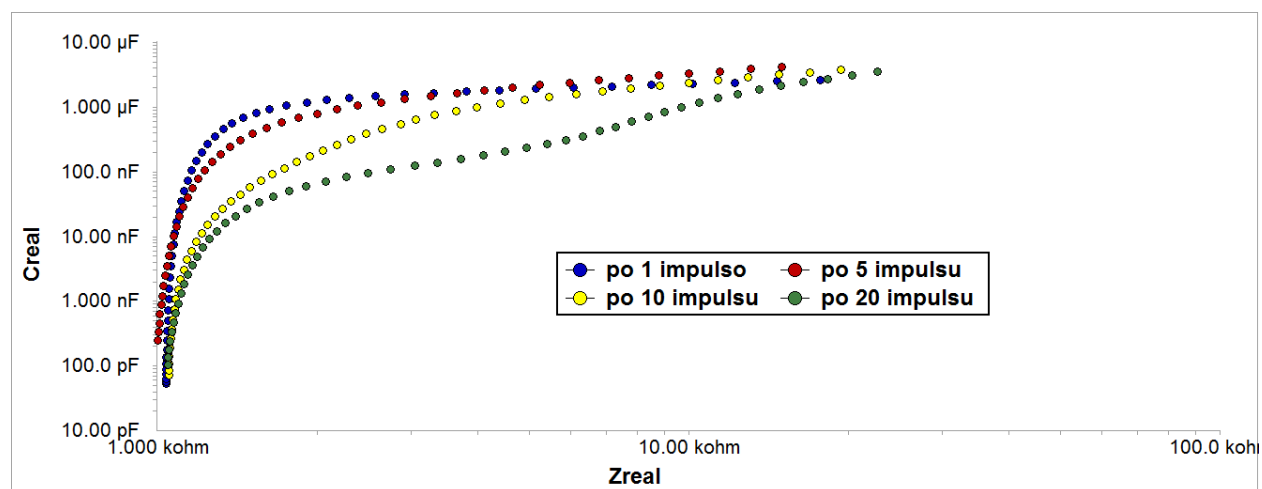
25 paveiksle matome, kad pirmo impulso metu stebimas didesnis bendras pratekėjęs krūvis nei antrame. Tai galima pastebėti visų koncentracijų kitimuose. Taip nutinka dėl mūsų jau ištirto adsorbcijos reiškinio. Aukso paviršiuje susidaręs pirolo adsorbcinis sluoksnis elektropolimerizuojasi iki Ppy. Tokiu būdu aukso paviršius tampa mažiau elektriškai laidus nes padengiamas mažiau laidžiu Ppy sluoksniu. Dėl to, antro impulso metu registruojama mažesnė srovė, nes elektropolimerizacija vyksta ant mažiau laidaus, negu prieš tai buvęs Au paviršius, Ppy paviršiaus. Be to tikėtina, kad paviršiuje nespėja susiformuoti toks pat pirolo adsorbcinis sluoksnis, koks jis buvo prieš pirmąjį oksidacijos impulsą. Siekiant įvertinti polimerizacijos greitį sekančiose stadijose, per gautus taškus buvo brėžiama krypties linija.

$C_{\text{pirolo}}, \text{mM}$	Nuolinkio kampas, $\mu\text{C}/\text{imp}$	Sankirta su Y ašimi, μC	Koreliacijos koeficientas
5	0.39	37.7	0.6283
10	1.12	24.1	0.9113
25	1.65	28.5	0.9411
50	2.15	73.2	0.9320

4 lentelė. Rezultatai gauti taikant tiesinę lygtį 25 paveiksle pavaizduotiems duomenims.

Per gautus taškus nubrėžus krypties liniją buvo gauti rezultatai, kurie pateikiami 4 lentelėje. Iš šioje lentelėje pateiktų duomenų galima matyti, kad toliau vykdant oksidacijos impulsus stebimas krūvio padidėjimas (tiesės krypties koeficientas teigiamas), susijęs su DES įkrovimu ir faradėjine srove. Tai aiškiname tuo, kad vykstant polimerizacijai palaipsniui formuojasi laidas Ppy sluoksnis, kuris turi didesnį tikrąjį paviršiaus plotą, todėl padidėja DES sluoksnio talpa ir jo įkrovimo srovė, taip pat ir krūvio kitimo greitis. Kita srovės didėjimo priežastis yra ta, kad vyksta ne tik pirola oksidacija, bet ir Ppy oksidacija susidarant polaronams ir bipolaronams.

Kiekvieną kartą po sluoksnio formavimo, siekiant ištirti susiformavusio sluoksnio savybes, buvo registruojami EIS spektrai (26 ir 27 pav.).

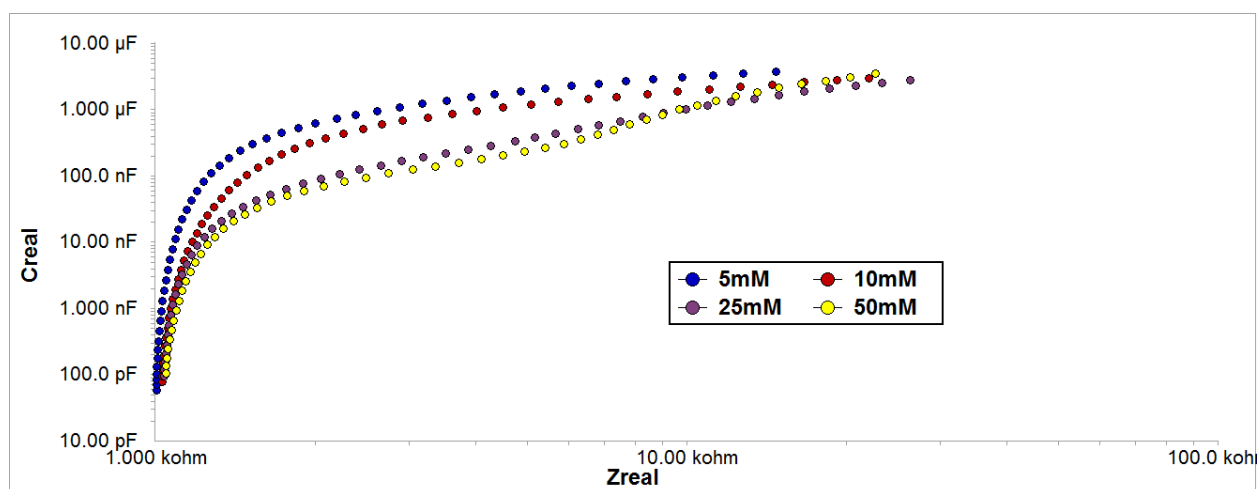


26 pav.: EIS spektrai gauti po Ppy sluoksnio formavimo aukso paviršiuje, polimerizaciją atliekant AcN + 0,01M TBAPF₆ + ~5% H₂O(v/v) + 50mM pirolas tirpale ir dengiant skirtingu impulsu skaičiumi. Spektrai registruoti 1Hz – 0,1MHz dažnių intervale.

26 paveikslėlyje matome, kad Ppy sluoksnį suformavus skirtingu impulsų skaičiumi gaunami skirtingų formų EIS spektrai. Formuojant didesniu impulsu skaičiumi registruojamas nežymus talpos padidėjimas, kurį pastebėti galima žemų dažnių srityje. Taip nutinka dėl to, kad su kiekvienu impulsu formuojasi didesnio tikrojo paviršiaus ploto, labiau elektriškai laidas Ppy sluoksnis. Iš kreivės dalies nuolinkio kampų kitimo žemų dažnių srityje galime spręsti, kad α

eksponentės vertė mažėja, kas leidžia manyti susidarant heterogeniškesniam, labiau porėtam sluoksniui.

27 paveikslėlyje pateikti EIS spektrai užregistruoti Ppy sluoksnį formuojant 20 impulsų skirtingos pirola koncentracijos polimerizacijos tirpaluose ir iš šių spektrų matome, kad didėjant pirola koncentracijai sluoksnis formuojasi didesnio tikrojo paviršiaus ploto bei heterogeniškesnis, nes, neatsižvelgiant į 5mM koncentraciją, stebimas CPE talpos didėjimas ir α eksponentės mažėjimas.

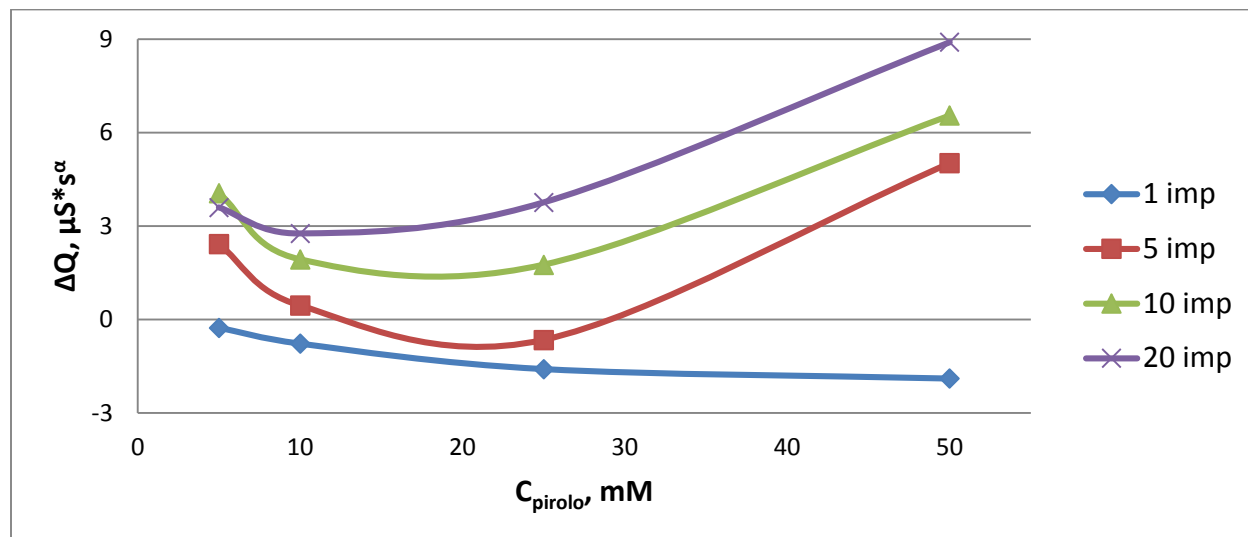


27 pav.: EIS spektrai gauti po Ppy sluoksnio formavimo aukso paviršiuje polimerizaciją atliekant $\text{AcN} + 0,01\text{M TBAPF}_6 + \sim 5\% \text{H}_2\text{O(v/v)} + \text{pirolas}$ tirpaluose, esant skirtingoms pirola koncentracijoms, bei dengiant 20 impulsų. Spektrai registruoti 1Hz – 0,1MHz dažnių intervale.

Užregistruoti EIS spektrai buvo aproksimuojami pritaikant Randles ekvivalentinę schemą ir gautos priklausomybės pateiktos 28 ir 29 paveiksluose. Visos šios priklausomybės pateiktos atsižvelgus į elektrodo paruošimą, t.y. duomenys pateikiami skaičiuojant CPE dydžio Q bei eksponentės α pokytį nuo pradinio, gauto esant švariame Au paviršiui.

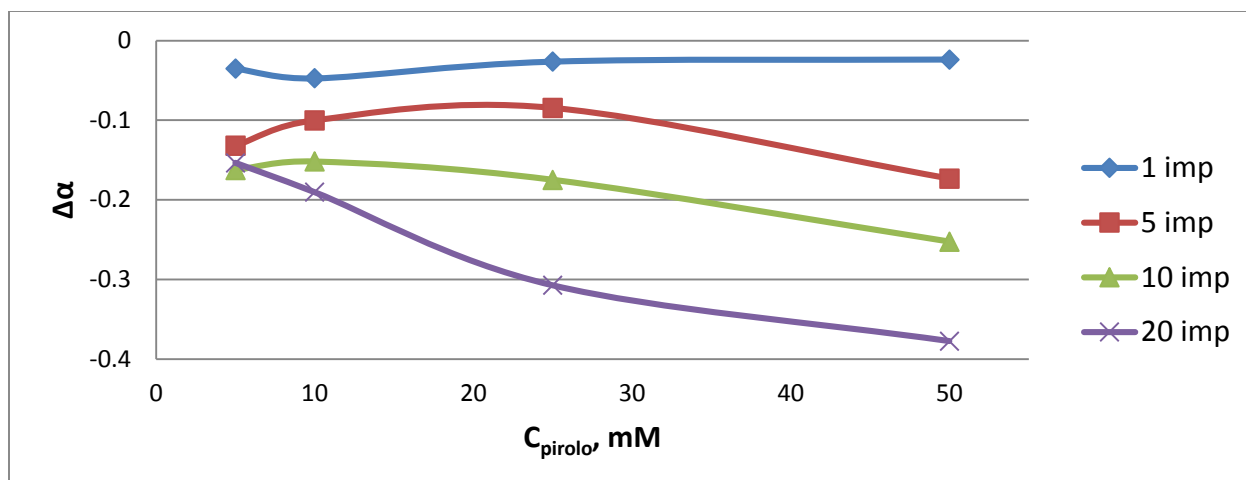
28 paveiksle matome, kad padengus aukso elektrodą vienu impulsu, CPE talpa kinta nedaug, t.y. truputi sumažėja. Taip galėjo nutikti dėl to, kad skyrėsi adsorbcinio sluoksnio storis paviršiuje: didėjant koncentracijai adsorbcinis sluoksnis storėjo. Dengiant didesniu impulsu skaičiumi, nežymiai padidinus koncentraciją iš pradžių CPE talpa sumažėjo, po to stebimas jos

didėjimas. Padidėjimas matomas dėl to, kad susidaro didesnio tikrojo paviršiaus ploto laidaus Ppy sluoksnis.



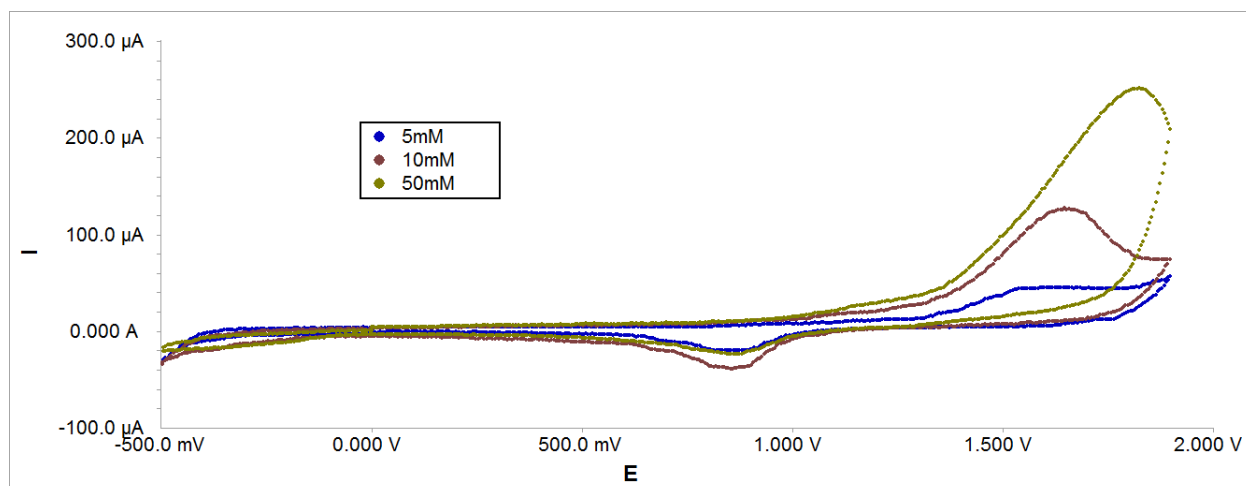
28 pav.: CPE talpos Q , padengus aukso elektrodo paviršių Ppy, priklausomybė nuo pirola koncentracijos AcN + 0,01M TBAPF₆ + ~5% H₂O(v/v) + pirolas tirpale; skirtingos kreivės vaizduoja dengimą atlikus skirtingu impulsų skaičiumi.

29 paveiksle stebima CPE α eksponentės priklausomybė nuo pirola koncentracijos AcN-TBA tirpale. Matome, kad sluoksnį formavus vienu impulsu, eksponentės α kitimas labai nežymus. Dengiant didesniu impulsų skaičiumi, stebimas α eksponentės reikšmės mažėjimas. Taip nutinka todėl, kad susidaro heterogeniškesnis, porėtesnis sluoksnis. Sluoksnį formuojant 20 impulsų skaičiumi, $C_{\text{pyrrole}} = 50\text{mM}$, gauta danga pasižymi labai maža, ~0,5, α verte, todėl galime daryti prielaidą, kad šio sluoksnio EIS spektro aprašymui Randles ekvivalentinė schema jau tampa pakankamai netiksli.



29 pav.: CPE α eksponentės, padengus aukso elektrodo paviršių Ppy, priklausomybė nuo pirola koncentracijos AcN + 0,01M TBAPF6 + ~5% H2O(v/v) + pirolas tirpale; skirtingos kreivės vaizduoja dengimą atlikus skirtingu impulsų skaičiumi.

Taip pat, po sluoksnio formavimo ir užregistravus EIS spektrus, buvo registruojamos ciklinės voltamperogramos -0,5V – 1,9V intervale AcN-TBA tirpale be pirola. 30 paveiksle galime pastebėti kaip keičiasi voltamperogramos forma, brėžiant pirmąjį ciklą, sluoksnį formavus esant skirtingai monomero koncentracijai tirpale. Suformavus sluoksnį esant didesnei pirola koncentracijai - stebime didesnę smailę skleidžiant ciklą teigiamo potencialo kryptimi, dėl to, nes formuojant sluoksnį susidarė daugiau Ppy, kuris gali oksiduotis. Pratekėjusios srovės augimas atsiranda dėl Ppy oksidacijos susidarant polaronams ir bipolaronams. Taip pat matome ir smailės poslinkį teigiamesnių potencialų kryptimi.



30 pav.: Ciklinės voltamperogramos gautos (AcN + 0,01M TBAPF₆ + ~5% H₂O(v/v)) tirpale, po Ppy sluoksnio formavimo Au paviršiuje įvairių pirolo koncentracijų polimerizacijos tirpaluose atlikus bei 10 oksidacijos impulsų; Potencialo sklaidimo greitis $v=100\text{mV/s}$; pavaizduotas pirmas sklaidimo ciklas.

IŠVADOS

- EIS bei PPR metodais buvo nustatyta, kad pirolui esant AcN-TBA tirpale vyksta jo adsorbcija ant aukso paviršiaus. Tikėtina, kad paviršiuje susidaro pirolu adsorbcinis sluoksnis, kurio storis ir struktūra priklauso nuo tirpale esančio pirolu koncentracijos. Iš EIS matavimų nustatyta, kad didėjant pirolu koncentracijai acetonitrilo tirpale Au elektrodo elektrinė talpa eksponentiškai mažėja, kas leidžia daryti prielaidą apie susidariusio adsorbcinio sluoksnio storėjimą. Vykstant adsorbcinio sluoksnio augimui tuo pat metu didėjo jo homogeniškumas. PPR tyrimai parodė, kad didėjant pirolu koncentracijai tirpale θ kampo pokytis taip pat mažėja panašiu dėsningumu kaip ir elektrodo elektrinė talpa. Iš to galime daryti išvadą, kad pasiekus koncentraciją, didesnę nei 50 mM, Au paviršiuje susidaręs pirolu adsorbcinis sluoksnis nebekinta ir pasiekia tam tikrą ribinį storį.
- Atliekant tyrimus EIS, CV bei chronoamperometrijos metodais buvo nustatyta, kad pirolu elektropolimerizacijos eiga priklauso nuo jo koncentracijos AcN-TBA tirpale. Vieno oksidacinio impulso metu suformuotas polipirolu sluoksnis mažina Au elektrodo elektrinę talpą. Šis efektas auga, didėjant pirolu koncentracijai polimerizacijos tirpale, o šio reiškinio galima priežastis – storesnio, bet mažiau homogeniško Ppy sluoksnio susidarymas. Nustatyta, kad sistemos elektrinė talpa išauga, atliekant Ppy sluoksnio formavimą didesniu oksidacinių impulsų skaičiumi bei didinant monomero koncentraciją polimerizacijos tirpale. Mūsų manymu šio reiškinio priežastys yra šios: 1) Formuojasi didesnio tikrojo paviršiaus ploto, heterogeniškesnis bei, tikėtina, labiau porėtas polimero sluoksnis; 2) Vykstant daugiau nei viena potencialo šuolį Ppy darosi labiau elektriškai laidus.

VILNIUS UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY
DEPARTMENT OF PHYSICAL CHEMISTRY

Domas Balčiūnas

**Study of Pyrrole Adsorption and Electropolymerization on Au Surface From
Acetonitrile Solutions**

Supervisor: doc. dr. Deivis Plaušinitis

Summary

Main objectives of this study were to investigate pyrrole concentration influence of pyrrole adsorption on gold surface in AcN-TBA solutions using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Surface Plasmon Resonance (SPR) analytical methods. In addition, influence of pyrrole concentration in AcN-TBA solutions to electrochemical polymerization was carried out using Au electrode in three different methods: Electrochemical Impedance Spectroscopy, Chronoamperometry and Cyclic Voltamperometry (CV).

The results of EIS and SPR showed that adsorption occurs on gold surface. EIS measurements showed that electrode capacitance exponentially decrease while increasing concentration of pyrrole in acetonitrile solutions. Simultaneous α exponential growth indicated that adsorption layer formed more homogeneous. SPR studies demonstrated that adsorption layer became thicker when pyrrole concentration was increased.

The use of EIS, CV and Chronoamperometry analytical methods revealed that polymerization process depends on pyrrole concentration in polymerization solutions. CPE capacity decrease while forming layer with one impulse and therefore an increase of pyrrole concentration made thicker layer. System capacity started to grow when electropolymerization was carried out with more impulses. As a result, rougher, greater real surface area of conductive polypyrrole layer was formed. It also described α exponential decrease when pyrrole concentration became higher. Consequently, we believe that greater concentration of pyrrole forms more heterogeneous layer.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Letheby, H. J. On the Production of a Blue Substance by the Electrolysis of Sulphate of Aniline Chem. Soc. 15, 1862, p. 161.
2. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. J. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, p. 578.
3. Heinze J., Frontana-Urbe B. A., Ludwigs S. Electrochemistry of Conducting Polymers Persistent Models and New Concepts. Chem. Rev. 110, 2010, p. 4724 – 4728, 4744.
4. J. Tietje-Girault, C. Ponce de León, F.C. Walsh. Electrochemically deposited polypyrrole films and their characterization. Surface & Coatings Technology 201, 2007, p. 6025-6030.
5. M.K. Ram, M. Adami, P. Faraci, C. Nicolini. Physical insight in the in-situ self-assembled films of polypyrrole. Polymer 41, 2000, p. 7499.
6. A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W. P. Su. Solitons in conducting polymers. Reviews of Modern Physics, Vol. 60, No. 3, 1988, p. 782.
7. Manju Gerard, Asha Chaubey, B.D. Malhotra. Application of conducting polymers to biosensors. Biosensors & Bioelectronics 17, 2002, p. 346-348.
8. Nathalie K. Guimard, Natalia Gomez, Christine E. Schmidt. Conducting polymers in biomedical engineering. Prog. Polym. Sci. 32, 2007, p. 877-880.
9. Tourillon G. Polythiophene and its derivatives. Skotheim TA, editor. Handbook of conducting polymers, vol. I. New York: Marcel Dekker; 1986. p. 293–350.
10. Olmedo, L., Hourquebie, P., Buvat, P. An illustration of dielectric properties of conducting polymers. Antec 952 1997, p. 1320.
11. Saville P., Polypyrrole. Formation and Use. Defence R and D Canada – Atlantic, Technical Memorandum, 2005, p. 1-20.
12. Kohlman, R. S.; Epstein, A. J. Insulator-Metal Transition and Inhomogeneous Metallic State in Conducting Polymers. Handbook of Conducting Polymers; Skotheim, T. A., Elsenbaumer, R.L., Reynolds, J.R., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1998, p. 85.
13. Grande H., Otero T. F., Rodriguez J., Optimization of Electrical and Redox Properties of Electrogenerated Polypyrroles. Universidad del Pais Vasco San Sebastian, Spain. 1998 p. 21-22.
14. Rafael Kiebooms, Reghu Menon, Kwanghee Lee, Synthesis, Electrical, and optical properties of conjugated polymers. p. 17-18.
15. J. Prejza, I. Landstroem, T.A. Skotheim, J. Electrochem. Soc. 129, 1982, p. 1685.
16. S. Biallozor, A. Kupniewska, Conducting polymers electrodeposited on active metals. Synthetic Metals 155, 2005, p. 444.
17. C.M. Li, C.Q. Sun, W. Chen, L. Pan, Electrochemical thin film deposition of polypyrrole on different substrates. Surface & Coatings Technology 198, 2005, p. 477.
18. Rose-Marie Latonen, Carita Kvarnstrom, Maria Grzeszczuk, Ari Ivaska, Study of electrolyte effects on electrochemical synthesis and p-doping of poly(thienyl biphenyl) films. Synthetic Metals 130, 2002, p. 259-260.
19. Baltrūnas G. Fizikinės chemijos laboratoriniai darbai. Elektrochemija. Vilnius: Vilniaus Universitetas, 2005. p. 54 ISBN: 9986-19-811-9.
20. Bard A. J., Faulkner L. R., Electrochemical methods: fundamentals and applications. 2nd ed., p. 215, 2001.
21. Gamry Instruments, Inc. Gamry Instruments Software Tutorials and Primers, Printed in the USA, 2005, p. 3-2 – 3.21.
22. Benjamin E. McNealy, Joshua L. Hertz, On the use of the constant phase element to understand variation in grain boundary properties. Solid State Ionics 256, 2014, p. 58-59.
23. Asta Kaušaitė, Almira Ramanavičienė, Viktoras Mostovojus, Arūnas Ramanavičius, Paviršiaus plazmonų rezonansas ir jo pritaikymas biomedicininiams tyrinėjimams. Medicina (Kaunas) 43 (5), 2007, p. 356.

24. Li Tian, Yongjia Feng, Yanjuan Qi, Binbin Wang, Xueyan Fu, Yinran Chen, Investigations of electrochemical polymerization processes of thin poly(pyrrole) films and its application to anion sensor based on surface plasmon resonance. *J Polym Res* 18, 2011, p. 2379.
25. Flavio S. Damos, Rita C.S. Luz, Lauro T. Kubota, Investigations of ultrathin polypyrrole films: Formation and effects of doping/dedoping processes on its optical properties by electrochemical surface plasmon resonance (ESPR). *Electrochimica Acta* 51, 2006, p. 1304.
26. Autolab instruments. Autolab ESPRIT/SPRINGLE. Data Acquisition 4.3. User manual SPR. Netherlands, 2008, p. 14.