

VILNIAUS UNIVERSITETAS

Božena Rakovska

ANILINO ELEKTROCHEMINĖS POLIMERIZACIJOS  
TYRIMAS ANT ĮVAIRIŲ ELEKTRODŲ

Daktaro disertacija  
Fiziniai mokslai, chemija (03 P)

Vilnius, 2013

Disertacija rengta 2008 – 2012 metais Vilniaus universitete.

**Moksliniai vadovai:**

**2008 – 2011 m.**

Prof. habil. dr. Gintaras Baltrūnas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).
--

**2011 – 2012 m.**

Prof. habil. dr. Albertas Malinauskas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

**Konsultantė:**

**2011 – 2012 m.**

Doc. Aušra Valiūnienė (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P)

*Vėjo ndraskomas medis, retai kada  
užauga stiprus ir sveikas.  
(Seneka)*

# TURINYS

<b>PADĖKA</b>	6
<b>SANTRUMPOS</b>	7
<b>IVADAS</b>	8
<b>1. LITERATŪROS APŽVALGA</b>	
<b>1.1 Elektrai laidūs polimerai</b>	12
1.1.1. <i>Polimerų elektrochemija</i>	14
1.1.2 <i>Polimerų laidumas ir legiravimo mechanizmai</i>	15
1.1.3. <i>Elektrai laidžių polimerų nusodinimas</i>	18
<b>1.2 Polianilinas</b>	19
1.2.1 <i>Polianilino struktūros</i>	19
1.2.2 <i>Polianilino sintezės ir jų savybės</i>	23
1.2.2.1 <i>Anilino elektrocheminė polimerizacija</i>	24
1.2.2.2 <i>Anilino cheminė polimerizacija</i>	37
<b>1.3 Grafitas</b>	38
<b>1.4 Titano oksidas</b>	39
1.4.1 <i>Pagrindinės TiO<sub>2</sub> kristalografinės fazės</i>	39
1.4.2 <i>Titano oksido gavimas</i>	40
<b>1.5 Nestacionarios difuzijos į blokuotą paviršių modeliai</b>	42
<b>2. EKSPERIMENTO METODIKA</b>	
<b>2.1 Medžiagos, reagentai, tirpalai ir elektrodai</b>	46
<b>2.2 Eksperimentinės procedūros</b>	47
2.2.1 <i>Elektrodo paviršiaus paruošimas</i>	47
2.2.2 <i>TiO<sub>2</sub> sluoksnio skaičiavimai</i>	48
<b>2.3 Tyrimo metodai</b>	48
2.3.1 <i>Ciklinės voltamperometrijos metodas</i>	48
2.3.1.1 <i>Ciklinės voltamperometrijos metodas</i>	48
2.3.1.2 <i>Eksperimentinė įranga</i>	49
2.3.2 <i>Elektrocheminio impedanso spektroskopija</i>	49
2.3.2.1 <i>Elektrocheminis impedanso metodas</i>	49
2.3.2.2 <i>Eksperimentinė įranga</i>	50
2.3.3 <i>Atominės jėgos mikroskopija</i>	51
2.3.3.1 <i>Atominės jėgos mikroskopijos metodas</i>	51
2.3.3.2 <i>Eksperimentinė įranga</i>	51
2.3.4 <i>Infraraudonosios spinduliuotės spektroskopija</i>	52
2.3.4.1 <i>Infraraudonosios spinduliuotės spektroskopijos metodas</i>	52
2.3.4.2 <i>Eksperimentinė įranga</i>	52
2.3.5 <i>Ramano spektroskopija</i>	52
2.3.5.1 <i>Ramano spektroskopijos metodas</i>	52
2.3.5.2 <i>Eksperimentinė įranga</i>	53

2.3.6 <i>Skenuojanti elektroninė mikroskopija</i>	53
2.3.6.1 <i>Skenuojančio elektroninio mikroskopo metodas</i>	53
2.3.6.2 <i>Eksperimentinė įranga</i>	54
<b>3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS</b>	
<b>3.1 Anilino elektrocheminė polimerizacija ant pieštukinio grafito elektrodo</b>	55
3.1.1 <i>Potencialo skleidimo ribų įtaka PANI formavimuisi</i>	55
3.1.2 <i>Anilino elektrocheminės polimerizacijos stadijos</i>	60
3.1.3 <i>Potencialo skleidimo greičio įtaka PANI formavimuisi</i>	64
3.1.4 <i>Anilino koncentracijos įtaka PANI dangų formavimuisi</i>	67
3.1.5 <i>Rūgšties koncentracijos įtaka PANI dangų formavimui</i>	73
<b>3.2 PANI medžiagos susintetinimas</b>	79
3.2.1 <i>FT-IR ir Ramano spektroskopija</i>	83
3.2.2 <i>Elektrochemiškai susintetintos PANI medžiagos morfologija</i>	85
<b>3.3 ANI elektrocheminė polimerizacija ant Ti ir TiO<sub>2</sub> elektrodų</b>	86
3.3.1 <i>Titano elektrodo panaudojimas ANI elektrocheminiai polimerizacijai</i>	86
3.3.2 <i>Anoduotų Ti elektrodų tyrimas AJM metodu</i>	91
3.3.3 <i>TiO<sub>2</sub> elektrodų panaudojimas ANI elektrocheminiai polimerizacijai</i>	93
<b>3.4 PANI sluoksnio įtaka elektrocheminiai sistemai</b>	
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
	101
<b>IŠVADOS</b>	112
<b>PASKELBTŲ DARBŲ SĄRAŠAS</b>	113
<b>LITERATŪROS SĄRAŠAS</b>	114

## PADĖKA

Pirmiausia norėčiau išreikšti ypatingą padėką savo buvusiam disertacinio darbo vadovui *prof. habil. dr. Gintarui Baltrūnui* (1957 – 2011) už suteiktas žinias elektrochemijos srityje, už idėjas, pastabas, pamokslus ir skirtą laiką studijų metu.

Dėkoju dabartiniam darbo vadovui *prof. habil. dr. Albertui Malinauskui* už skirtą laiką, kritiškas pastabas ir patarimus, pravertusius rengiant šią disertaciją.

Taip pat esu dėkinga *doc. Aušrai Valiūnienei* už pagalbą analizuojant rezultatus, vertingus pastebėjimus bei paskatinimą.

Visam Fizikinės chemijos katedros kolektyvui už moralinį palaikymą, pagalbą.

Visam BchI, Bioelektrochemijos ir biospektroskopijos skyrio kolektyvui už palaikymą ir pagalbą.

Draugams ir tiems kurie mane pažįsta už paramą, kantrybę ir supratimą.

Savo šeimos nariams, o ypač tėvams, už tai, kad visada būna šalia, kai to labiausiai reikia.

## SANTRUMPOS

AJM	atominės jėgos mikroskopija
ANI	anilinas
BQ	benzochinonas
CPE	pastovios fazės elementas
CV	ciklinė voltamperometrija
DES	dvigubasis elektrinis sluoksnis
$E_{as}$	anodinės srovės potencialas
EIS	elektrocheminė impedanso spektroskopija
ELP	elektrai laidūs polimerai
EM	emeraldinas
FTIR	Furjė (Fourier) transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija
HQ	hidrochinonas
$H_2Q$	p-hidrochinonas
LEB	leukoemeraldinas
SEM	skenuojanti elektroninė mikroskopija
PANI	polianilinas
PAP	p-aminofenolis
PG	pernigranilinas
RS	Ramano spektroskopija
QI	benzochinoniminas

## IVADAS

Elektrai laidūs polimerai (ELP) – tai organiniai polimerai, kurie pasižymi elektrinėmis, elektroninėmis, magnetinėmis ir optinėmis metalų savybėmis bei išlaiko paprastų polimerų mechanines savybes. ELP literatūroje žinomi kaip sintetiniai metalai arba organiniai puslaidininkai. Geromis elektroninėmis savybėmis labiausiai pasižymi konjuguoti polimerai, kuriuose atomų ryšiai yra nepilnai įsotinti. Tai yra dirbtinai gautos medžiagos, kurias tam tikrose sąlygose gali transformuoti iš izoliatoriaus į elektrai laidų polimerą. Tiek struktūra, tiek elektrai laidžių polimerų savybės tarpusavyje yra skirtingos. Dėl tokių elektrinių savybių polimerai gali būti naudojami daugelyje sričių, tokių kaip elektronika, katalizė, nanotechnologija, optinė technologija, medicina, antikorozinės dangos, katalizatoriai, sensorika [1 – 5] ir kitos. Vienas iš elektrai laidžių polimerų praktinio panaudojimo pavyzdžių – biologiniai jutikliai.

Šiuo metu gerai ištirti yra šie konjuguoti polimerai: polianilinas (PANI), polipirolas (PPY), politiofenas (PT) ir poliparafenilenas (PPP). Visus šiuos polimerus sieja tai, kad jie gali turėti teigiamą ir/arba neigiamą krūvį atome, išlaikančiame bendrą grandinės  $\pi$  orbitalę. Tačiau labiausiai ištirtas ir plačiausiai naudojamas yra PANI, dėl lengvai vykstančios sintezės, didelio laidumo, cheminio patvarumo, pigumo bei gebėjimo sudaryti skirtingas redokso formas [6,7].

Polianilino junginiai yra įdomūs, nagrinėjant krūvio pernešimo mechanizmą elektrai laidžiuose polimeruose ir cheminių bei elektrocheminių jutiklių kūrimui. Laidumas skersai ir išilgai polimero grandinės priklauso tiek nuo polimero oksidavimo bei protonavimo laipsnio, tiek ir nuo legiruojančio jono prigimties, apsprendžiančios polimero struktūrą. ELP paviršiaus ir vidinė struktūra, t.y. struktūriniai defektai, grandinės ilgis, kristališkumas priklauso nuo sintezės metodo, legiruojančio anijono, anilino koncentracijos ir kitų, dažnai sunkiai kontroliuojamų priežasčių, pvz., elektrodo paruošimo ar jo išlaikymo iki sintezės pradžios tirpale laiko.



Laidžių polimerų tyrimo tikslas – rasti ryšį tarp sintezės sąlygų ir gautos medžiagos savybių. Nežiūrint į didelį skaičių mokslinių tyrimų elektrai laidžių polimerų srityje, sintezės sąlygų parinkimas, kad būtų kontroliuojamos elektrinės savybės ir struktūra, nėra išspręstas. Pradėjus nanotyrimus, nustatyta, kad polimero struktūra yra labai svarbi pritaikyme. Polimerizacijos proceso mechanizmas, krūvio pernešimo polimerinėse medžiagose reiškiniai bei jonų įsiterpimo kinetika nėra iki galo išnagrinėti. Anilino elektrocheminės polimerizacijos metu dažnai iškyla polimero degradavimo bei šalutinių reakcijos produktų problema.

### **Temos aktualuma**

Atliekant šį darbą buvo formuojamas elektrai laidūs polimero polianilino sluoksnis ant pieštukinio grafito, titano ir titano dioksido elektrodų, o taip pat atlikti tyrimai ant aukso elektrodo, pakeitus tirpalo terpę iš rūgščios į neutralią, kurioje polianilinas tampa izoliatoriumi. Papildomai į elektrocheminę sistemą įvestos  $K_3Fe(CN)_6$  ir  $K_4Fe(CN)_6$  druskos oksiduotis ir redukuotis gali tik nepadengtose polimeru metalo paviršiaus vietose. Iš eksperimentiškai nustatytų geležies kompleksų oksidacijos/redukcijos priklausomybių buvo sprendžiama apie susidariusio polianilino sluoksnio struktūrą. Panašių tyrimų šiaip jau gausioje literatūroje rasti nepavyko.

Visa paminėta problematika, darbo metu gauti eksperimentiniai rezultatai bei jų interpretacija, ypač polimero pasiskirstymo pieštukinio grafito, Ti ir  $TiO_2$  elektrodo paviršiuje tyrimas, o tai pat PANI dangos tyrimas neutraliame tirpale panaudojus Au elektrodą – yra šios daktaro disertacijos naujumas ir originalumas.

Šio darbo pagrindinis tikslas – parinkti optimalias sąlygas polianilino sluoksnių formavimuisi ant pieštukinio grafito, titano ir elektrochemiškai anoduoto titano elektrodų, naudojant ciklinės voltamperometrijos metodą bei ištirti elektrochemiškai susintetintų PANI dangų savybes. Ištirti  $[Fe(CN)_6]^{3-}$

/[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>-4</sup> oksidacijos/redukcijos procesą ant Au elektrodo modifikuoto elektra laidžiu polimeru – PANI.

### **Darbo uždaviniai:**

- Parinkti optimalias sąlygas anilino elektrocheminei polimerizacijai ant pieštukinio grafito elektrodo ciklinės voltamperometrijos metodu. Charakterizuoti gautas dangas.
- Ištirti galimybę gauti polianiliną rūgšties tirpale nuosėdų pavidale, prieš tai elektrochemiškai modifikavus pieštukinio grafito elektrodą.
- Parinkti optimalias sąlygas anilino elektrocheminei polimerizacijai ant titano ir elektrochemiškai anoduoto titano elektrodų.
- Įvertinti aukso paviršiaus užpildymo polimeru laipsnį, aktyvių ir padengtų polimeru paviršiaus sričių matmenis, priklausomai nuo elektrochemiškai susintetinto polianilino kiekio.
- Nustatyti auksinio elektrodo dvigubos sluoksnio talpos neutraliuose tirpaluose priklausomybę nuo paviršiaus padengimo polianilinu laipsnio. Apskaičiuoti padengto polianilinu Au elektrodo dvigubos elektros sluoksnio talpą.

### **Ginamieji disertacijos teiginiai**

- Anilino elektrocheminės polimerizacijos metu ant pieštukinio grafito elektrodo gaunama danga yra pusiau oksiduota PANI forma – emeraldinas.
- Naudojant ciklinės voltamperometrijos metodą, polianilino medžiaga buvo nusodinta 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale nuosėdų pavidalų, prieš tai pieštukinio grafito elektrodą modifikavus PANI sluoksniu.
- Anilino elektrocheminė polimerizacija ant titano ir elektrochemiškai anoduoto titano elektrodų vyksta sudėtingai.

Gaunama danga yra visiškai oksiduota PANI forma, t.y. pernigranilinas.

- Priklausomai nuo anilino elektropolimerizacijos ciklų skaičiaus (atitinkamai susintetinto polianilino kiekio) ant Au elektrodo, paviršiaus padengimo polimeru laipsnis didėja nuo 11 iki 96,7 %. Vidutinis aktyvių (nepadengtų polimeru) salelių spindulys kinta nuo ~10 iki ~100 nm, o vidutinis atstumas tarp jų nuo ~0,05 iki 1,1  $\mu\text{m}$ . Dvigubojo elektros sluoksnio talpa neutralioje terpėje tiesiškai mažėja nuo 65 ( $\Theta = 0$ ) iki 10  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  ( $\Theta = 1$ ).

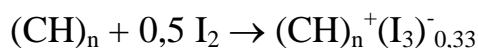
- Suformuotų aukso paviršiuje polianilino plėvelių, neutraliuose tirpaluose cikliška keičiant potencialą, makrostruktūrą kinta. Adsorbuoto polimero kiekis išlieka pastovus. Nutraukus potencialo skleidimą, atsistato pradinė polianilino struktūra.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1 Elektrai laidūs polimerai

Polimerinės medžiagos daug metų buvo naudojamos kaip elektros srovę nepraleidžiančios medžiagos, kitaip vadinamos izolatoriais. Būtent izolatorinės polimerų savybės yra svarbiausias jų privalumas, lemiantis jų daugkartinį praktinį panaudojimą.

1977 metais D. J. Heeger, A. G. MacDiarmid ir H. Shirakawa įrodė, kad poliacetileną ((CH)<sub>n</sub>), dabar žinomą kaip laidžių polimerų prototipą, legiruojant jodu, jis gali būti laidus [8]. Tyrimai parodė, kad tokio laidumo padidėjimas yra siejamas su neutralių sandaros grandžių užpildymu I<sub>3</sub><sup>-</sup> anijonais.

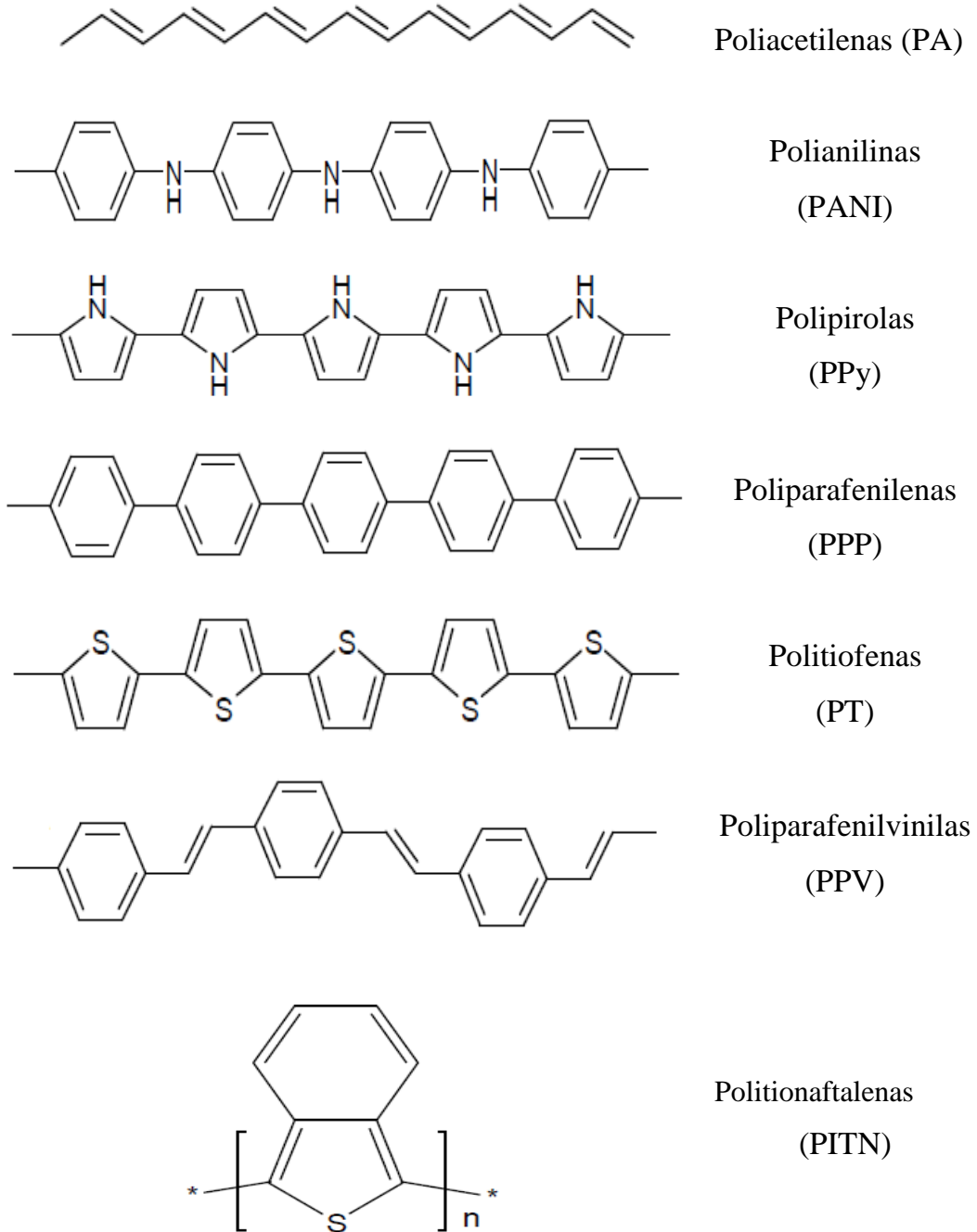


2000 metais D. J. Heeger, A. G. MacDiarmid ir H. Shirakawa gavo chemijos mokslo Nobelio premiją už atliktus mokslinius darbus laidžių polimerų sintezės ir tyrimo srityje.

Šis atradimas inicijavo didelį mokslininkų susidomėjimą tiek legiruotais, tiek nelegiruotais polimerais. Daugumai polimerų, kurie pasižymi konjuguotų π elektronų savybėmis, buvo nustatyta, kad legiruojant oksidatoriumi arba reduktoriumi, jų savybės pasikeičia iš izolatoriaus į laidininką.

Naudojant legiravimo procesus vis daugiau yra susintetinama ELP. 1 pav. yra pateiktos polimerų struktūros. Kaip matome šie polimerai yra sudaryti iš ilgų anglies atomų konjuguotų grandinių. Tokių polimerų grandinę paprastai sudaro keletas šimtų monomerų. Pavyzdžiui poliacetileno struktūroje anglies atomai sudaro ryšius su dviem gretimais anglies atomais, tačiau vandenilis užima tik vieną iš dviejų laisvų anglies atomo ryšių. Likęs laisvas anglies atomo ryšys sąveikauja su gretimo anglies atomo laisvu ryšiu. Taigi, tokio pobūdžio sąveikos bei stiprumas lemia, kokiomis savybėmis pasižymės polimeras. Tokiu atveju laisvų ryšių tarpusavio sąveikos ilgis, sąveikos tarp

gretimų polimerinių grandinėlių stiprumas ir netvarkos dydis nulemia polikonjuguotojo polimero mechanines, chemines, elektrines ir fotoelektrines savybes.



**1. pav.** Elektrai laidžių polimerų cheminės struktūros.

### 1.1.1. Polimerų elektrochemija

Dauguma elektrai laidūs polimerai pasižymi unikaliomis savybėmis, kai kurios oks/red reakcijos ant polimerų paviršiaus vyksta lengviau nei ant metalų. Ypač tai svarbu kai kalbama apie biochemines reakcijas. Elektroaktyvūs polimerai sugeba absorbuoti baltymus ir inicijuoti jų oksidaciją ar redukciją [9].

Jau seniai polimerinės medžiagos vilioja elektrochemikus. Polimerų panaudojimas elektrochemijoje prasidėjo nuo darbų susijusių su jonų kaitos membranomis (1960 – 1970 m.) [10]. Šios membranos plačiai naudojamos elektrodializėje, elektrolizėje ir kuro elementuose (elektrocheminiuose generatoriuose). Tačiau seniau gamtiniai ir sintetiniai polimerai buvo panaudojami elektrolito klampos didinimui Leclanche elementuose ir jų analoguose [11]. Galima pridurti, kad platus panaudojimas yra polimerų seperatyvinių medžiagų elektros srovės šaltinyje [12].

Naujas impulsas polimerų elektrochemijoje atsirado, kai buvo atlikti nauji darbai su elektrai „pralaidžiais“ polimerais. Šie polimerai po elektrocheminio arba cheminio legiravimomo įgauna laidumo, kurio užtenka naudojant juos kaip elektrodines medžiagas. Nauja sritimi yra ir biopolimerų elektrochemija. Kai kurie iš jų sugeba pagreitinti elektrochemines reakcijas, esant tokiom sąlygom kaip pastovūs elektronų mainai tarp elektrodų ir baltymo makromolekulės aktyvaus centro [13].

Mokslinė sritis – polimerų elektrochemija – apima tokias sritis:

- Elektrocheminė sintezė ir polimerinių sistemų legiravimas;
- Jonų ir elektronų pernašos mechanizmas polimerinėje matricoje;
- Polimerų redokso pasikeitimo mechanizmas;
- Ribų sudarymas: elektrodas/polimeras ir polimeras/elektrodas;
- Elektrokatalitinės polimerų savybės;
- Polimerinių medžiagų procesų makrokinetika elektrocheminėse sistemose;
- Polimerų panaudojimo elektrocheminėse sistemos technologiniai ir inžineriniai klausimai;

Daugelis aukščiau paminėtų klausimų nagrinėjami monografijoje [9], skirtoje polimerų elektrochemijai. Autoriai čia apžvelgia daugybę mokslinių straipsnių [14] ir tarptautinių konferencijų [15, 16], kurios buvo skirtos atskiriems polimerų elektrochemijos aspektams nagrinėti. Pagrindiniu tikslu buvo polimerų pradinis panaudojimas elektrocheminėse sistemose. Ir atvirkščiai, staigus šuolis kai kuriuose elektrocheminės technologijos srityse, nebuvo susijęs su moksliniais tyrimais. Pavyzdžiu galėtų būti gryno chloro ir šarmo pramoninės membraninės gamybos vystymasis. Kitas, nemažiau svarbus pavyzdys, tai tyrimai Leclanche elementų ir šarminių analogų srityje.

Įkrautų dalelių transporto mechanizmas – elektronų ir jonų – yra svarbiausias polimerų elektrochemijoje ir priklausomai nuo pralaidumo tipo gali būti panaudotas kaip elektrolitas ar elektrolaidžios medžiagos [9]. Yra daug problemų su tokių elektrolitų panaudojimu elektrocheminėse sistemose. Membranos aktyviųjų grupių kompleksų susidarymas su elektrolito jonais apsprendžia tos membranos selektyvumą. Intensyvios pernašos atveju būtina atsižvelgti į aplinką (pvz., lokalizuotų jonų buvimas) ir nepusiausvyrinę difuziją. Todėl membranų selektyvumo ar gero pralaidumo problema gali būti išspręsta tik tada kai bus pakankamai ištirta fazių sąlyčio riba elektrolitas – polimeras. Čia jonų laidumas ir masės pernaša yra labai susiję vienas su kitu. Intensyvių elektros srovių režimuose, masės pernešos procesai realizuojami tik nepusiausvyrinėse sąlygose.

### **1.1.2 Polimerų laidumas ir legiravimo mechanizmai**

Polimerų struktūra, paviršiaus morfologija bei elektrinis laidumas priklauso nuo legiravimo proceso.

Elektrinis laidumas – medžiagos savybė praleisti elektros srovę. Įvairioms medžiagoms yra nustatomas skirtingas elektrinis laidumas, kuris priklauso nuo medžiagos savybių, kadangi tai dydis, atvirkščias savitajai elektrinei varžai.

Polimerinės medžiagos yra klasifikuojamos pagal jų elektrines savybes ir joms galioja Omo dėsnis:

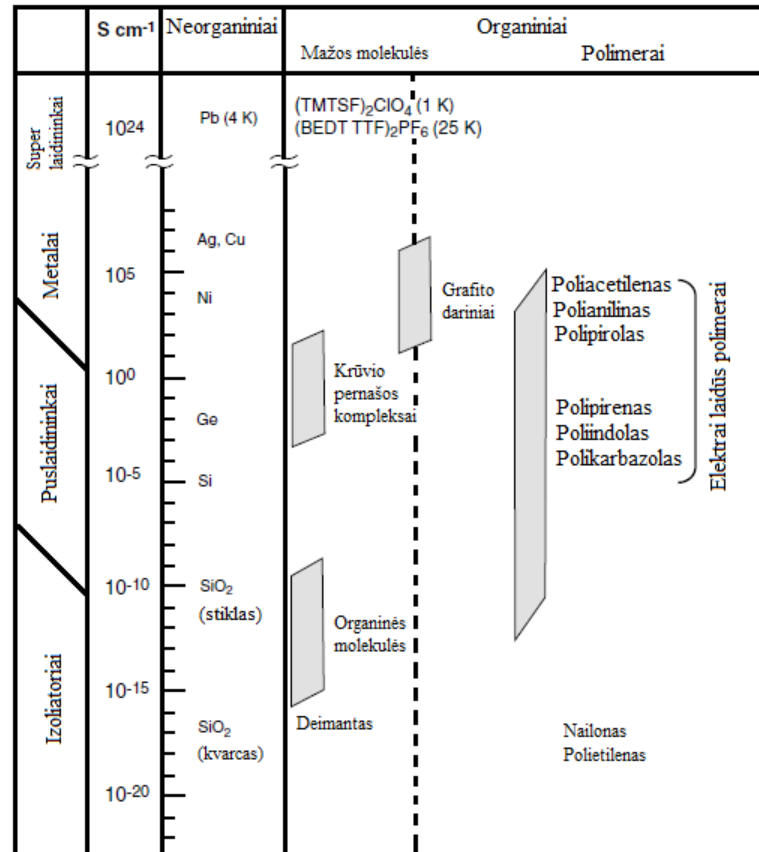
$$J = \sigma * E$$

Tai yra tiesinė priklausomybė tarp elektros srovės tankio  $J$  ir elektrinio lauko stiprio  $E$ . Proporcingumo koeficientas apibūdina konkretaus polimero elektrines savybes. Pagal tai polimerai yra skirstomi į:

- ✓ Laidininkus – medžiagas, turinčias laisvųjų elektringųjų dalelių arba krūvininkų. Veikiamos elektrinio lauko, jos gali laisvai judėti laidininkų viduje. Polimeriniai laidininkai gali būti skirstomi į elektroninius ir joninius laidininkus.
- ✓ Dielektrikus – medžiagas, nelaidžias elektros srovei, nes neturi laisvų elektros krūvių
- ✓ Puslaidininkus – medžiagas, kurių elektrinis laidumas yra tarp metalų ir dielektrikų, t.y. polimerai, kurie savo grandinės struktūroje turi konjuguotų nesočiųjų ryšių.

Legiravimo proceso metu organiniai polimerai, kurių laidumas svyruoja nuo  $10^{-8}$  iki  $10^{-3}$  S/m, tapma laidžiais polimerais pasižyminčiais metalų savybėmis ir jų laidumas padidėja iki  $10^2 - 10^6$  S/m. 2 pav. yra pateiktos laidžių polimerų laidumo reikšmės palyginant su neorganinėmis ir organinėmis medžiagomis [17].



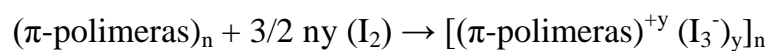


2 pav. ELP laidumo palyginimas su orgininėmis ir neorganinėmis medžiagomis.

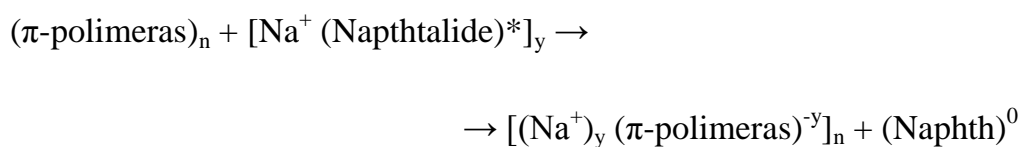
Polimerų legiravimas gali būti vykdomas dviem būdais: chemiškai arba elektrochemiškai. Priklausomai nuo legiravimo mechanizmo gali susidaryti n- arba p- tipo polimerai.

- ✓ Cheminis legiravimas yra vykdomas naudojant oksidatorių arba reduktorių.

a) Oksidacijos proceso metu gaunamas p-tipo polimeras [18];



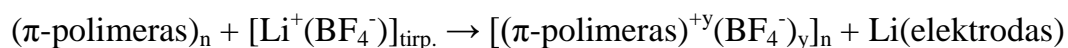
b) Redukcijos proceso metu gaunamas n-tipo polimeras [19]



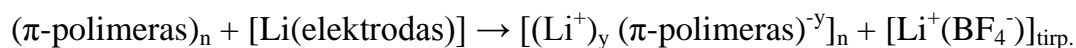
Nors cheminis legiravimo procesas yra efektyvus ir ganėtinai paprastas, tačiau sunkiai kontroliuojamas. Bandymai gauti tarpines legiravimo stadijas dažnai sukeldavo nehomogeninį legiravimą. Tam, kad išspręsti šią problemą buvo išrastas elektrocheminis legiravimas [20]. Elektrocheminio legiravimo principas yra tai, kad elektrodas suteikia redokso įkrovimą laidžiam polimerui, tuo tarpu elektrolito jonai difunduoja į (arba iš) polimero struktūrą kompensuojant elektrono krūvį. Legiravimo stadija yra nustatoma pagal įtampos skirtumą tarp laidaus polimero ir elektrodo, esant elektrocheminei pusiausvyrai. Nustatyta, kad įsiterpę jonai turi įtakos polimero augimo greičiui, dangos morfologijai bei elektrocheminėms savybėms. Elektrocheminio proceso metu taip pat gali susidaryti n- arba p- tipo polimerai.

✓ Elektrocheminis legiravimas [21];

a) p- tipo



b) n- tipo



### 1.1.3. Elektrai laidžių polimerų nusodinimas

Daugumai elektrocheminiams tyrimams yra naudojami modifikuoti įvairiais elektrai laidžiais polimerais elektrodai. Tokių polimerų sluoksnis ant įvairių medžiagų paviršiaus gali būti formuojamas keliais būdais [22]:

- Monomero elektrocheminė polimerizacija ant elektrodo, naudojant vandeninius ir organinius elektrolitus. Ši polimerizacija gali vykti tik ant laidžių medžiagų (Au, Pt ir t.t.);
- Cheminės polimerizacijos metu yra naudojami stiprus oksidatoriai (amonio peroksodisulfatas, vandenilio peroksidas ir kiti);
- Tirpiklio išgarinimo metu, t.y. tirpalas su elektrai laidžiu polimeru yra užlašinamas ant substrato paviršiaus. Toks padengimas nėra geras, nes

padengimo metu ELP sluoksnis pasiskirsto nevienodai, t.y. gaunamos skirtingo storio sluoksnis.

- Cheminės polimerizacijos metu nusodinimas vyksta tiesiai ant paviršiaus.

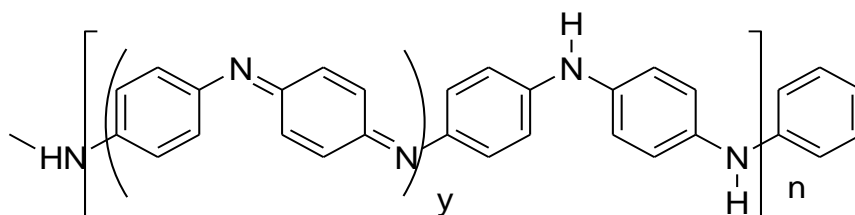
Elektronusodinimo metu nauji polimerų sluoksniai gali būti formuojami ant paviršiaus ankstesnio sluoksnio, kuris yra pakankamai laidus, pernešant elektroną iš tirpalo nuo monomerinės ar oligomerinės dalelės. Elektrocheminės polimerizacijos metu naudojami įvairūs monomerai su skirtingais pakaitais. Kitu atveju elektrodo paviršius gali būti padengtas tirpiaisiais konjuguotais polimerais iš tirpalo.

## 1.2 Polianilinas

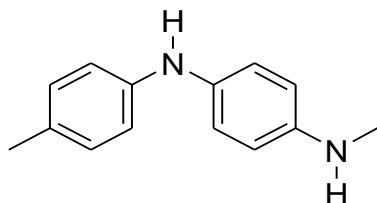
Polianilinas priskiriamas labai svarbiai elektrai laidžių polimerų klasei, kuri plačiausiai nagrinėjama polimerų elektrochemijoje. Pirmą kartą šią medžiagą 1834 m. atrado F. Runge, kurią pavadino juodoju anilinu. Tik 1862 m. H. Letheby atliko šios medžiagos tyrimus [23]. Tai polimeras, kurio struktūrinį elementą sudaro oktameras iš pasikartojančių benzeno ar chinono žiedų, atskirtų amino ar imino grupėmis [24]. Šią įdomią charakteristiką pastebėjo A. G. Green ir A. E. Woodhead (1912) [25]. Be to, buvo pastebėta, kad tam tikromis sąlygomis PANI gali egzistuoti ir kaip izoliatorius, ir kaip laidininkas, [26]. Dėl šios priežasties medžiaga įgavo didesnę mokslininkų susidomėjimą [27].

### 1.2.1 Polianilino struktūra

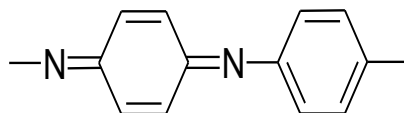
Polimero struktūra priklauso nuo oksidavimo ir protonavimo laipsnio. Bendra PANI struktūra atrodo taip:



Polianilinas sudarytas iš besikaitaliojančių redukuotų ir oksiduotų struktūrų [28, 29]. Nepaisant to, kad PANI kiekvienas azoto atomas gali būti oksiduotas arba redukuotas, jie visada išsidėsto taip, kad susidarytų pavaizduotos struktūros:

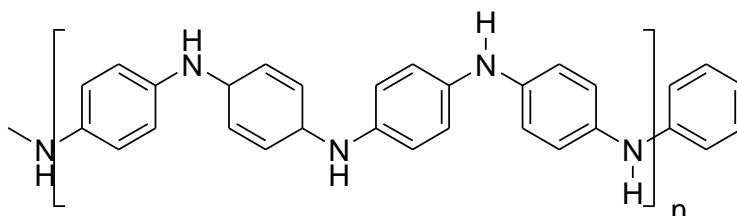


Redukuota struktūra

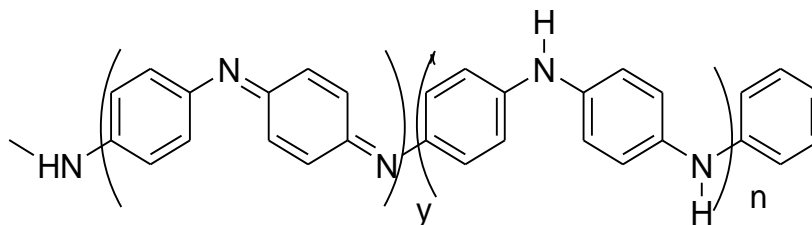


Oksiduota struktūra

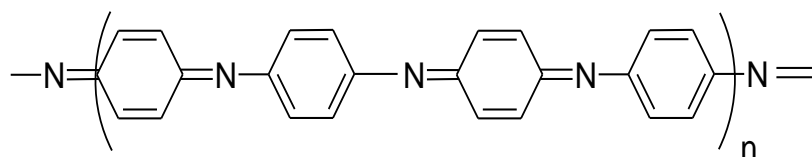
Vidurkinis oksidacijos laipsnis gali tolygiai kisti. Visiškai redukuota PANI forma – leukoemeraldinas (LE), mažai tirpi, elektriškai nelaidi medžiaga. Pusiauoksiduota PANI forma – emeraldinas (EM), laidus elektros srovei medžiaga. Jo struktūroje yra tiek pat oksiduotų ir redukuotų dalių ( $y = n$ ). Visiškai oksiduota PANI forma – pernigranilinas (PG), elektros srovei nelaidi medžiaga.



Leukoemeraldinas



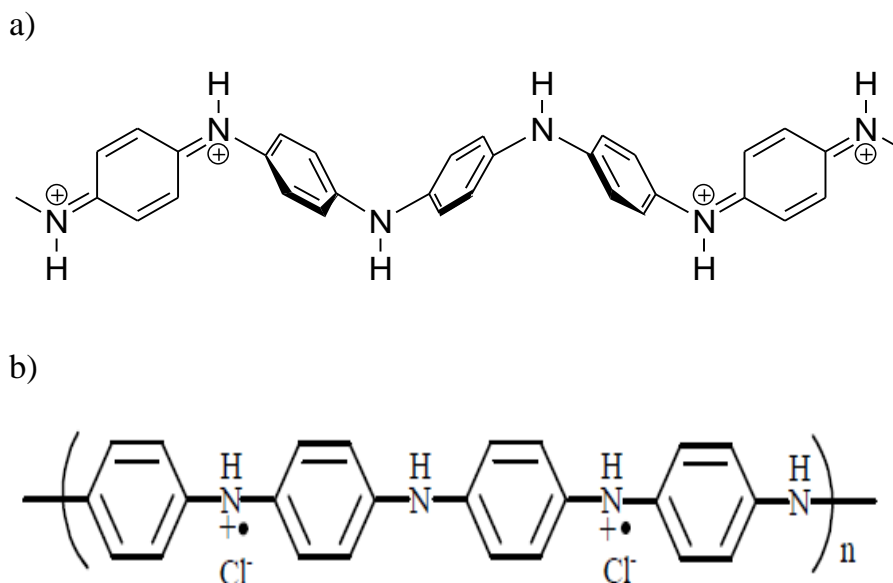
Emeraldinas



Pernigranilinas

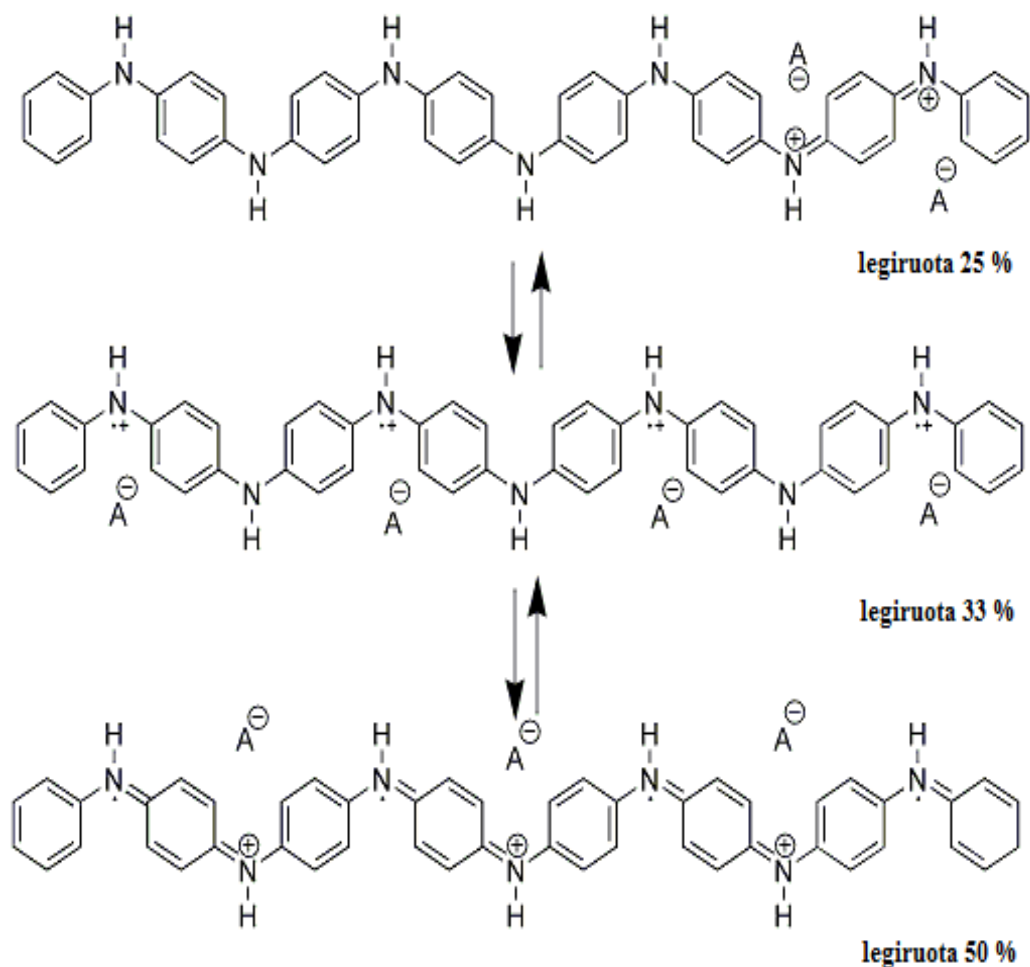
PANI savybė, kai pusiauoksiduota būseną išskiriama į atskirą polimero formą, nebūdinga kitiems elektrai laidiesiems polimerams. Elementaria polianilino grandimi laikoma ne vienas, kaip kituose polimeruose, bet keturi benzeno žiedai. Teoriškai polimeras galėtų tolygiai keisti oksidacijos laipsnį nuo  $y = 1$  iki  $y = 0$ . Yra aprašyta [30], kad bet kurio oksidacijos laipsnio tarp 0 ir 0,5 polianilinas turi tik du chromoforus, būdingus formoms LEM ir EM, o visas oksidavimo laipsnis apsprendžiamas jų santykiu. Tyrimas atliktas N-metil-2-pirolidone, vėlesni tyrimai parodė, kad tai galioja ir kietos būsenos polimerui, be to visame oksidacijos intervale. PANI egzistuoja įvairiose formose su skirtingomis cheminėmis ir fizikinėmis savybėmis, priklausant nuo azoto atomo oksidacijos laipsnio.

Kiekvieno oksidacijos laipsnio polimeras gali būti formulėse pavaizduotos bazinės formos arba protonuotas (legiruotas) [28, 29]. Imininis azoto atomas gali būti protonuotas pilnai ar dalinai, priklausomai nuo oksidacijos laipsnio ir tirpalo pH. Vienintelė laidži elektros srovei polianilino forma – emeraldino druska. Imino atomų protonacija emeraldino oksidacijos formoje vandeniniame HCl tirpale (2 pav. a)) formuoja delokalizuotus polisemichinoninius katijonradikalus (2 pav. b)) [28,29,31,32] ir padidina elektrinį laidumą iki  $\approx 10^{10}$  kartų.



**3 pav.** a) emeraldino protonuota forma HCl tirpale; b) polisemichinoninio katijonradikalo struktūra.

J. Tanaka ir kiti [33] parodė kad, esant 0,25, 0,33 ir 0,5 daliniam legiravimui (4 pav.), susidaro rezonansinės polianilino struktūros. Eksperimentiškai sujungus spektrofotometriją, voltamperometriją ir elektronų paramagnetinį rezonansą, darbe nagrinėta elektrochemiškai ir chemiškai susintetinto PANI plėvelių redoksas. Stebimi spektrai gali būti paaiškinti tik remiantis perėjimais tarp skirtingų rezonansinių struktūrų, atitinkančių skirtingus legiravimo lygius. Chemiškai susintetintas PANI ant elektrodo užgarintas vakuume. Taip paruošto elektrodo katijonradikalų formavimasis nepastebimas. Tai aiškinama didesniu plėvelės tankiu arba labai dideliu nehomogeniškumu.



**4 pav.** Perėjimų tarp rezonansinių PANI struktūrų schema [33].

### 1.2.2 Polianilino sintezės ir jų savybės

Dažniausiai PANI polimerizacijai yra naudojami du būdai: cheminis ir elektrocheminis oksidavimas rūgščių tirpaluose. Elektrocheminis polimerizavimosi būdas, lyginant su cheminiu, turi privalumų, nes galima kontroliuoti visas polimero susidarymo (susiformavimo) sąlygas. Polimerizuojant elektrocheminiu būdu, polianilinas, kaip ir kiti elektrai laidūs polimerai, ant inertinio metalo paviršiaus suformuoja homogeninę plėvelę. Tačiau galimos ir kiti polimerizacijos būdai [34]:

- ✓ fotocheminė polimerizacija;
- ✓ fermentinė polimerizacija;
- ✓ Polimerizacija, naudojant elektronų akceptorius;

### 1.2.2.1 Anilino elektrocheminė polimerizacija

Elektrocheminė polimerizacija vyksta ant elektrodo paviršiaus. Susidaręs polimeras formuoja tirpale esančia rūgštimi legiruotą polianilino dangą. Skirtingai negu cheminės sintezės būdu, elektrochemiškai gautas polimeras yra stipriai adsorbuotas ant elektrodo paviršiaus. Elektrocheminė sintezė perspektyvi ir dėl polianilino sluoksnio gavimo paprastumo ir dėl galimybės jį be tolimesnio perdirbimo naudoti kaip modifikuotą elektrodą.

Laidžių polimerų elektrocheminė polimerizacija gali būti vykdoma trimis būdais [34]:

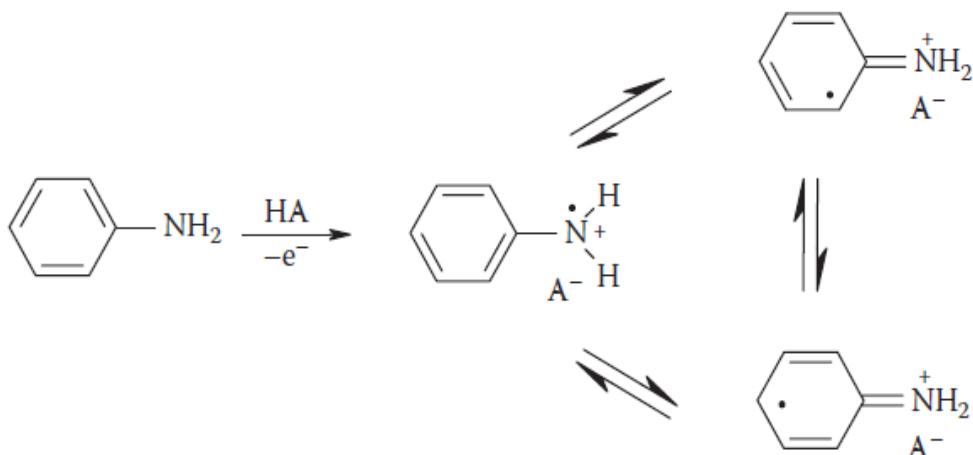
- ✓ esant pastoviai srovei (galvanostatiškai);
- ✓ esant pastoviam potencialui (potenciostatiškai);
- ✓ esant kintamai srovei ir potencialui (potenciodinamiškai);

Esant pastoviam elektrodo potencialui (ar kintančiam tokiose ribose, kad srovė išliktų pastovi) prie paviršiaus esantis anilinas oksiduojasi pradžioje iki oligomerų, vėliau susidaro polimeras. Kadangi elektrodo potencialas visada lieka teigiamas, susidaręs polimeras būna oksiduotoje (perigranilino) būsenoje.

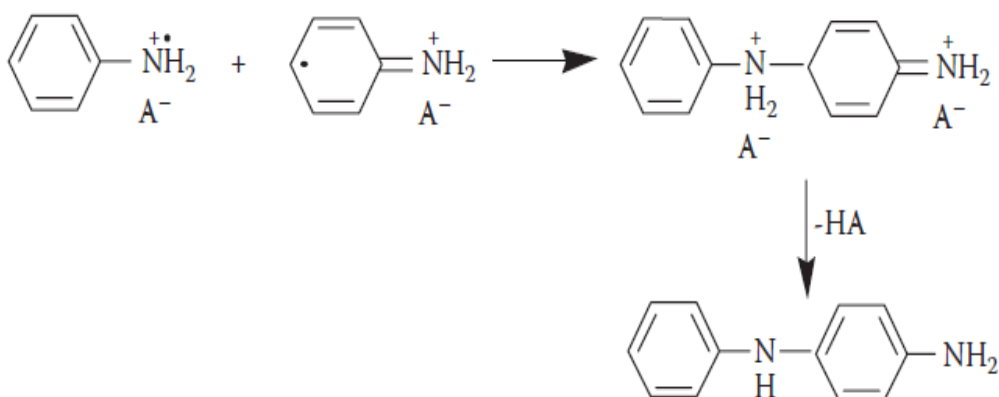
PANI sintezė dažniausiai vykdoma rūgščiuose tirpaluose [35]. Kaip žinome polimerizacija yra grandininė ir vyksta keliomis stadijomis. Žemiau yra pateiktas PANI elektrocheminės polimerizacijos mechanizmas:

**Pirmoji stadija:** monomero oksidacija (grandinės inicjavimas) – anilinas oksiduojamas iki katijonradikalo, kuris vykstant oksidacijos procesui, gali egzistuoti trijose rezonansinėse formose. Šis procesas yra pats lėčiausias polimerizacijos reakcijoje.

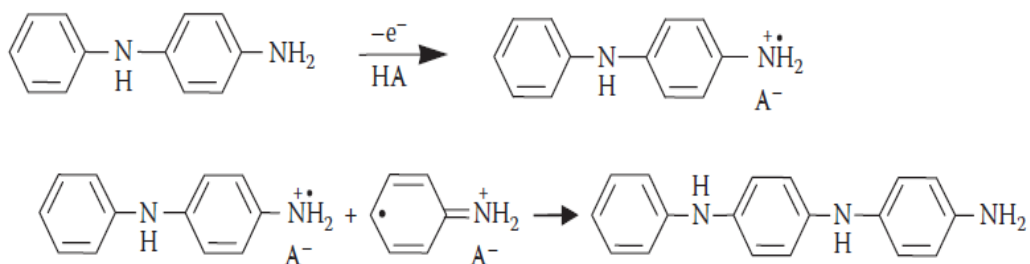




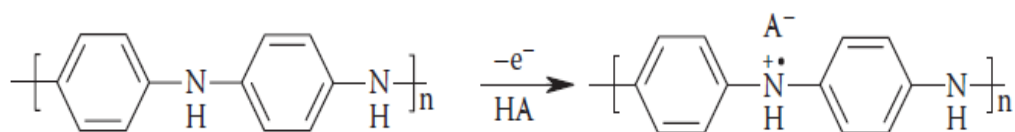
**Antroji stadija:** grandinės augimas – proceso metu susidaręs katjonradikalas reaguodamas su kitu katjonradikalu sudaro dimerą.



**Trečioji stadija:** polimerinės grandinės ilgėjimas – susidaręs dimeras reaguoja su pirmoje stadijoje susidariusiu katjonradikalu ir gaunamas trimeras [36]. Taip pat gali reaguoti tarpusavyje ir du dimerai susidarant tetramerams.

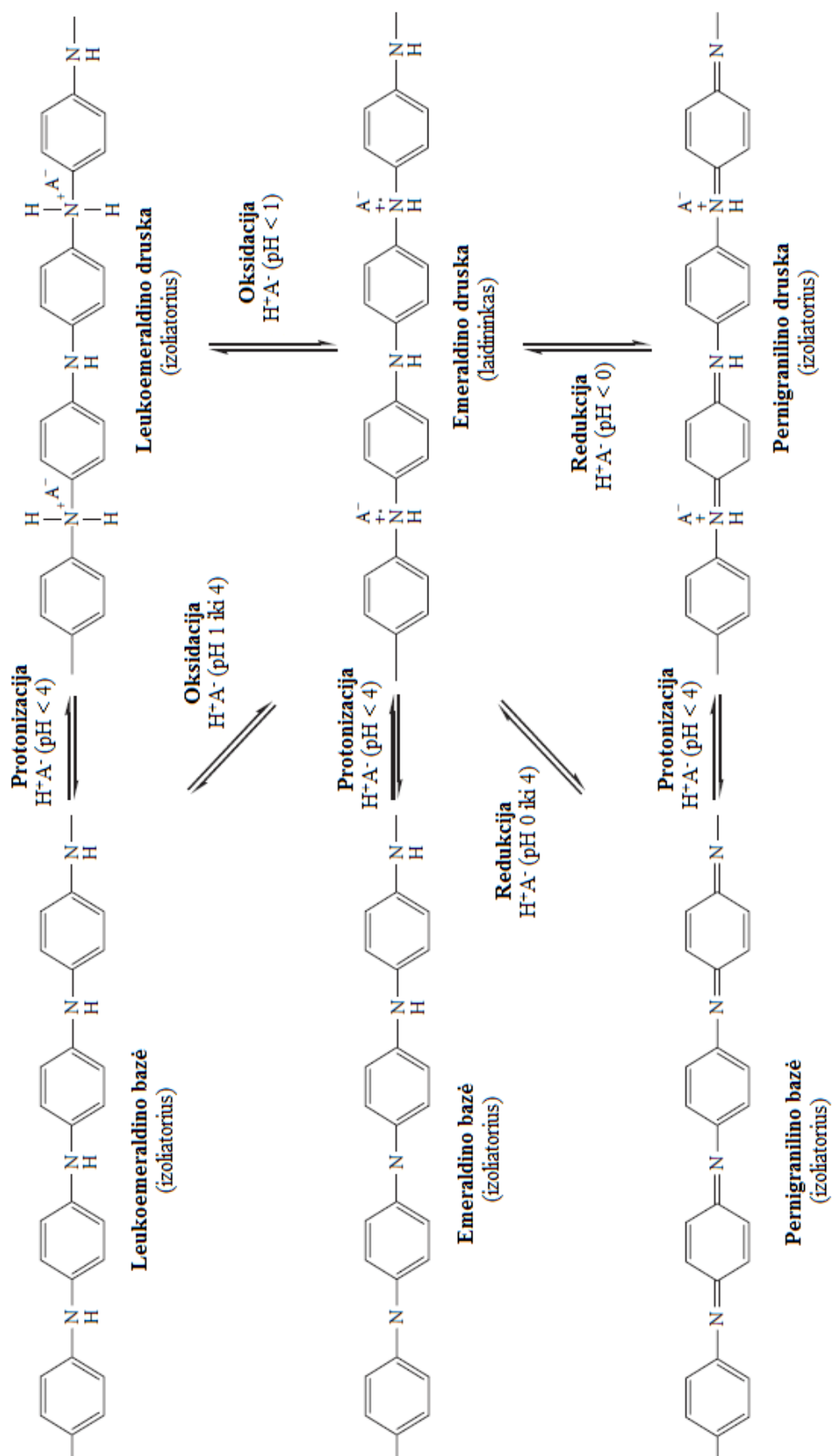


**Ketvirtoji stadija:** grandinės nutrūkimas – elektrocheminės polimerizacijos proceso pabaiga. Jos metu susidaro PANI:



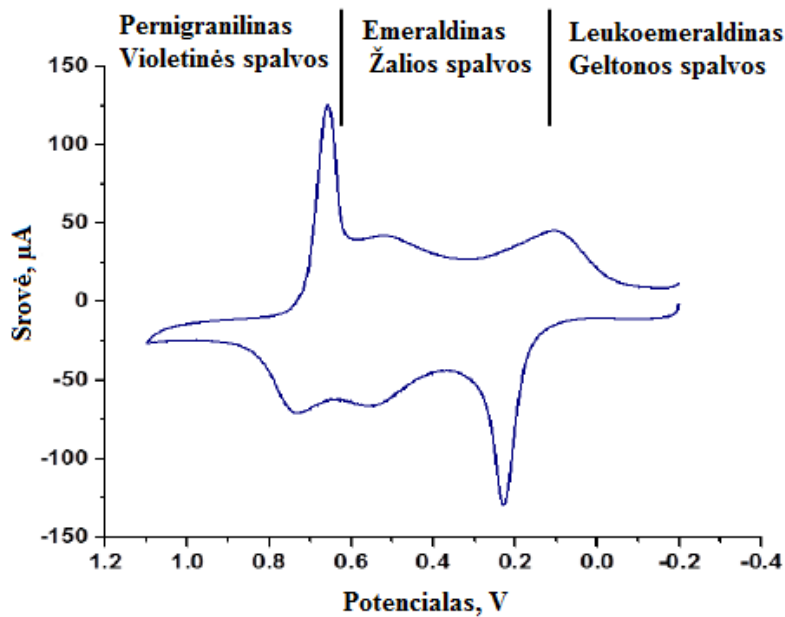
Ciklinė voltamperograma, užrašyta ant Au elektrodo, skleidžiant potencialą  $-0,2 \div 0,9$  V intervale 0,5 M HClO<sub>4</sub> tirpale. [37] darbe aprašoma polianilino ciklinė voltamperograma H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale ant Pt elektrodo. Pirmą redokso stadiją ties 0,2 V priskiriama redukuotos PANI formos leukoemeraldino oksidavimuisi iki pusiau oksiduotos būsenos emeraldino, kurios metu amino grupės virsta katijonradikalais, t.y. pusiauchinonine struktūra. Trečia redokso stadija stebima ties 0,8 V, siejama su emeraldino oksidavimuisi iki pernigranilino, kai amino grupių nebelieka. Redokso maksimumai Au elektrodo atveju savo padėtimi artimi gautiems Pt elektrodui. Polianilino ciklinėje voltamperogramoje, išlaikius elektrodą HClO<sub>4</sub> tirpale 60 min., atsiranda ryški smailė. Tokiose sąlygose polianilinas degradoja.

Taigi, elektrocheminis PANI struktūrų kitimas yra sudėtingas procesas [38]. Šio proceso metu vyksta protonizacijos/deprotonizacijos ir oksidacijos/redukcijos reakcijos, kurių metu susidaro skirtingos PANI struktūros (5 pav.).



5 pav. Protonizacijos/deprotonizacijos ir oksidacijos/redukcijos reakcijos esant skirtingoms PANI struktūroms.

Kaip matome iš 5 pav. labiausiai elektrai laidūs PANI forma yra emeraldino druska. Kitos PANI formos leukoemeraldinas ir pernigranilinas yra dielektrinės medžiagos. Šiuos procesus lengviausiai galima pastebėti naudojant ciklinę voltamperometriją (6 pav.). Keičiant PANI struktūroms taip pat kinta ir jų spalva. Ji varijuoja nuo geltonos iki violetinės [39].



**6 Pav.** Polianilino ciklinės voltamperinė kreivė, nustatyta ant stiklo anglies elektrodo 1 M HCl tirpale. Potencialo skleidimo greitis 50 mV/s.

Žinoma, kad ilgas konjuguotų jungčių grandinės turintys polimerai pasižymi anizotropiniu laidumu, t.y. polimero elektrinis laidumas kelis kartus didesnis, kai krūvis pernešamas išilgai polimero grandinės, negu tarp grandinių. Daugėjant skersinių „susiuvimų“ tarp polimero grandinių, žymiai pagerėja mechaninės polimero savybės, nes formuojasi kompaktiškesnė polimero struktūra. Ilgėjant tiesinėms polimero grandinėms, didėja sistemos  $\pi$  elektronų delokalizacija, o skersiniai „susiuvimai“ padidina polimero plėvelės tankį, todėl, esant didesnei redokso vietų koncentracijai tūrio vienetu, padidėja ir polimero redokso aktyvumas [40].

Impedanso metodu tirtos elektrochemiškai susintetinto PANI modifikuoto elektrodo temperatūros ir potencialo sąlygotos priklausomybės [41]. Padaryta prielaida, kad ominė varža, kuri gali būti nustatyta impedanso

matavimais, yra susijusi tik su tirpalo laidumu, talpumu ir praktiškai jokios informacijos apie polimero elektroninį laidumą gauti neįmanoma. Žemų dažnių srytyje nenustatyta talpumo temperatūrinė priklausomybė. Aukšto dažnio srytyje dvigubojimo slauksnio talpa fazių sąlytyje polimeras/tirpiklis stipriai priklauso nuo temperatūros. Abiem atvejais talpumas gali būti aprašytas tik pastovios fazės elementu (CPE), kas rodo paviršiaus netolygumą.

Potencialo ciklinio skleidimo metodu anilinas buvo polimerizuotas  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  ir  $\text{CF}_3\text{COOH}$  rūgščių tirpaluose. Pagal poveikį polimero savybėms sintezės metu įsiterpiantys anijonai gali būti suskirstyti į dvi grupes [42]. Anijonų tipas apsprendė polianilino morfologiją, kompaktišką ( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  ir  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ , anijonų klasė 1) arba atviros struktūros ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  ir  $\text{Cl}^-$ , anijonų klasė 2).

Buvo nustatyta, kad kai kurių polimerų, tame tarpe ir PANI, elektrinis laidumas gali prilygti puslaidininkų ar metalų laidumui. Tuomet buvo pradėti eksperimentai, kurių tikslas nustatyti sąlygas, reikalingas laidžioms, plonomis, homogeninėms arba pluoštinėms polimero plėvelėms gauti. Polianilino savybės priklauso nuo labai daug veiksnių, todėl tyrimų tematika ir naudojami metodai labai įvairūs. Pagrindinės tyrimų kryptys yra elektros energijos šaltiniai (pseudokondensatoriai) [43], antikorozinės dangos, cheminiai ir biocheminiai jutikliai.

Naudojant elektrocheminį oksidavimą, cikliška keičiant potencialą, ant elektrodo adsorbuotas polimeras keičia oksidacijos laipsnį ir jo struktūra yra artimesnė emeraldinui (EM).

Potenciostatinio anilino elektro – oksidavimo kinetika tirta [44, 45] darbe. Eksperimentas atliktas 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpale. Nagrinėta reakcijos autokatalizinis pobūdis, kartu vykstančio PANI degradavimo procesas ir kinetiniai PANI sintezės aspektai. Panaudojus kontroliuojamo potencialo elektrolizę bei regimosios spektro dalies absorbcinę spektroskopiją, buvo tiriama anilino elektrocheminės polimerizacijos kinetika. Iš kinetinių kreivių, gautų elektrocheminiu ir spektroelektrocheminiu būdais, nustatyta kad pradinis aktyvacijos laikas sumažėja, padidėjus teigiamam elektrodo potencialui, o

pasiekus didesnę padengimo laipsnį polimerizacijos srovės susilygina. Elektrochemiškai polimerizuojant aniliną ant optiškai skaidraus elektrodo stebėtas optinės absorbcijos 750 nm kitimas laike. Analizuojant gautus rezultatus padaryta išvada, kad šalia polimerizacijos kartu vyksta ir polimero sluoksnio destrukcija. Šio šalutinio proceso greitis gali būti įvertintas lyginant kinetines kreives, gautas elektrocheminiu ir spektroelektrocheminiu būdais. Darbo išdavose buvo pasiūlyta modifikuoti žinomą kinetinę lygtį, kuri aprašo elektropolimerizacijos kinetiką, papildant ją dėmenim, atitinkančiu destrukcijos procesų greitį:

$$R = k [P] [M] + k'[M] - k_d [P] \quad (1)$$

kur:  $R$  – anilino elektrocheminės polimerizacijos greitis;

$[M]$  – monomero (anilino) koncentracija;

$[P]$  polianilino koncentracija ant elektrodo paviršiaus (paviršiaus padengimas);

$k_d$  – polianilino destrukcijos pseudopirmojo laipsnio greičio konstanta;

$k$  ir  $k'$  – anilino elektropolimerizacijos greičio konstantos atitinkamai ant padengto polianilinu ir nepadengto (laisvo) paviršiaus;

Chemiškai susintetinto PANI degradavimo procesas buvo nagrinėtas [46] darbe ir parodyta, kad polianilino destrukcijos greitis  $H_2SO_4$  tirpale yra pirmo laipsnio ir reakcijos greičio konstanta didėja, didėjant elektrodo potencialui.

Destrukcijos greičio priklausomybė nuo tirpalo sudėties ir elektrodo metalo ( Au arba Pt ) aprašyta [47] darbe. Nustatyta, kad  $H_2SO_4$  tirpale ir polimerizacija, ir destrukcija [48] yra greitesni, negu  $HClO_4$  tirpale. Destrukcijos greičio skirtumus apsprendžia anijono hidrofobiškumas. Hidrofobinis anijonas stipriau susiriša su azoto katijonradikalu. Toks autorių aiškinimas kertasi su jų pačių duomenimis, kurie rodo kad  $SO_4^{-2}$  jono koncentracijos didėjimas esant tam pačiam pH mažina destrukcijos greičio konstantą, o  $ClO_4^-$  jono koncentracijos didėjimas, esant tam pačiam pH, didina destrukcijos greičio konstantą. Anijono koncentracija kinta, pridendant

neutralios druskos. Tai galėtų būti paaiškinta skirtingu destrukcijos mechanizmu, nes autoriai nurodo pirmo laipsnio reakcijos konstantą  $H_2SO_4$  tirpalui, o  $HClO_4$  tirpale ji yra nulinio laipsnio.

Ciklinės elektropolimerizacijos tose pačiose sąlygose oksidacijos/redukcijos metu ant Au yra mažesnė, negu ant Pt. Kaip parodyta darbe [49], ant netauriųjų metalų (Ni, Ti, Al, Pb) šios smailės aukštis didesnis negu smailių, nustatytų Au ir Pt elektrodų atveju [47]. Darbe parodyta, kad  $H_2SO_4$  tirpale PANI destrukcijos greičiai ant Au ir Pt yra panašūs, o  $HClO_4$  tirpale PANI ant Au yra dvigubai stabilesnis.

Elektropolimerizacijos metu susidarančių produktų, apibendrintai įvardintų benzochinonais, įtaka PANI plėvelės elektrochemijai aprašyta [50]. Tyrimui naudotas impedanso spektroskopijos metodas pašalinių junginių įtaką rodė kaip papildomą induktyvinį ekvivalentinės schemos elementą. Apie elektrai laidžių polimerų induktyvinį efektą buvo žinoma ir anksčiau, bet tada nebuvo nustatyta jo atsiradimo priežastis. Ekvivalentinės schemos induktyvinis elementas sąlygoja srovės atsilikimą nuo potencialo didėjimo, visai nesiejant jo su elektriniu induktyvumu, kaupiančiu srovės energiją magnetiniame lauke. Autoriai aiškina srovės atsilikimą nuo potencialo tuo, kad vyksta greitas PANI redoksas ir lėtesnis, sąlygojantis srovės atsilikimą nuo potencialo, šalutinių produktų, šiuo atveju BQ, redoksas. Šią prielaidą patvirtina impedanso spektrai, užrašyti keičiant elektrodo potencialą ir PANI plėvelės storį. Induktyvumas pasireiškia tik tose elektrodo potencialų srityse, kur vyksta BQ redoksas. Kad yra BQ kiekio ir stebimo induktyvumo dydžio priklausomybė, rodo plėvelės storio ir induktyvumo ryšys. Mažėjant vidutiniam plėvelės storiui nuo 3,7 iki 0,5  $\mu m$ , induktyvumas mažėja, nes vandenyje tirpus BQ lengviau išplaunamas. Apie plėvelės storį kalbėti problematiška, nes autoriai elektrochemiškai aktyvaus polimero kiekį tolygiai paskleidžia ant elektrodo, o polimero tankį prilygindami monomero (anilino) tankiui. PANI iš HCl tirpalų pasižymi nehomogenišku paviršiumi ir porėtumu.

Pirmojo ciklo efektu vadinamas elektrocheminės sintezės, cikliška keičiant potencialą, stebimas didelis srovės maksimumas pirmojo skleidimo

metu. Tai aiškinama ant elektrodo adsorbuoto anilino oksidacija. Antro ir vėlesnių ciklų metu oksiduotis gali tik tas anilino kiekis, kuris prie elektrodo patenka difunduodamas, todėl jų srovės maksimumas būna mažesnis negu pirmo skleidimo metu [51].

Elektrocheminis anilino oksidavimas cikliškai keičiant potencialą vyksta esant  $\sim 0,7 - 0,9$  V Ag/AgCl elektrodo atžvilgiu. Dažniausiai literatūroje nurodomos sąlygos potenciodinaminei oksidacijai yra  $-0,2 - 0,9$  V ribose, ciklinis potencialo keitimas  $0,1$  V/s vykstant greičiu. Chemiškai inertiškų metalų Au ir Pt paviršiuose tomis pačiomis sąlygomis suformuotas PANI rodo skirtingas CV ir impedanso spektrus, nors ir sunku palyginti metalų paviršiaus paruošimą. Potencialo skleidimo greitis turi įtakos polianilino savybėms [51]. Nurodoma, kad PANI morfologijai svarbus tik pirmojo ciklo skleidimo greitis. Susidaręs polianilino sluoksnis buvo tiriamas impedanso metodu ir fotografuotas SEM pagalba. Nustatyta, kad iki pastovaus vieno redokso perėjimo dydžio  $40 \text{ mC/cm}^2$  elektrodinamiškai sintetinant PANI, esant  $100 \text{ mV/s}$  skleidimo greičiui visos sintezės metu, truncančios iki 400 ciklų, išskyrus pirmąjį ciklą, susidariusio PANI sluoksnis labai stipriai skiriasi SEM nuotraukose. PANI sluoksnio savybės taip pat buvo tirtos EIS metodu ir nustatyta, kad plėvelė yra laidesnė, esant didesniai pirmojo ciklo skleidimo greičiui.

PANI elektrocheminius skirtumus nuo elektrodo prigimties aprašė E. S. Matvejeva [52], palygindama Pt ir In–Sn oksido/PANI impedanso spektrus ir ciklines voltamprogramas. Tyrimas atliktas  $0,4 \div 3,2$  pH intervale ir nustatyta, kad In–Sn oksido/PANI elektrodo atveju oksidacinės ir redukcinės smailės padėtis turi  $-44 \text{ mV/pH}$  priklausomybę, o Pt/PANI  $dE/dpH = 0$ . Labai ryškus CV eigos pokytis nuo elektrodo metalo parodytas [49]. Pažymima, kad skiriasi ne tik smailių santykinis aukštis, bet ir jų padėtis. Polianilino struktūra tirta EIS, CV ir elektronine mikroskopija. Buvo naudotos  $\text{HClO}_4$  ir  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rūgštys ir  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ir  $\text{Cs}^+$  atitinkamos rūgšties druskos. Tyrimas turėjo parodyti, kaip kiti (ne  $\text{H}^+$ ) jonai veikia polimero laidumą ir struktūrą. Nustatyta, kad  $\text{Cs}^+$  jonai padidina DES talpumą.



Ciklinių voltamperogramų formos labai skiriasi ant skirtingų metalų elektrodų, nors polianilinas elektrocheminės sintezės sąlygos (anilino koncentracija ir potencialo kitimas) buvo tokios pat [49]. Nebuvo nagrinėta, ar skirtumai nėra apspręsti aktyvių reakcijos inicijavimo ant metalo paviršiaus centrų skaičiumi. CV ant netauriųjų metalų srovės maksimumai yra žymiai mažesni, nei nustatyti ant Pt elektrodo. Impedanso spektroskopija ir CV tiriant polianilino reakcijos su  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{Q}/\text{Q}$  ir  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+}$  buvo nustatyta [49], kad  $i_0$  (skaičiuotas pagal  $R_{ct}$ ) priklauso nuo reagento koncentracijos ir (žymiai stipriau) nuo elektrodo metalo.

Aiškinant elektrai laidaus polimero poli(o-fenilendiamino) plėvelės impedanso spektrus, remiantis eksperimentiniais duomenimis buvo pasiūlytas pluoštinio modelio (šepečio) variantas, aprašytas [53]. “Šepečio” modelyje buvo padaryta prielaida, kad polimero plėvelę sudaro ilgi ir trumpi polimero šeriai, palikdami švarų metalo paviršių tarpuose ir kad tik nedidelė dalis metalo paviršiaus betarpiškai dengiama polimeru. CV metodu nagrinėjant Au elektrodą nustatytas aukso oksido susidarymas [54]. Au oksido sluoksnio ant Au elektrodo paviršiaus formavimasis patvirtina šio fizikinio modelio tikrumą.

S. K. Mondal ir kiti [55] suformuotas PANI dangas ant nerūdijančio plieno tyrė impedanso metodu. Dangos buvo formuojamos potenciostatinu, galvanostatinu ir potenciodinaminiu būdais. Aprašytos priklausomybės nuo potencialo skleidimo greičio ir anilino koncentracijos. Potenciodinaminiu būdu gauto polimero impedanso spektro parametrai priklausė nuo potencialo skleidimo greičio elektropolimerizacijos metu. Aptarti galimi to reiškimo aiškinimai [55]. Elektronų pernešimo išilgai polianilino grandinės varža  $R_p$  mažėjo, didėjant PANI sluoksniui, nusodintam potenciodinaminiu būdu, priešingai negu galvanostatinu ir potenciostatinu. Tirtas anilino koncentracijos poveikis impedanso parametrams. Esant mažoms koncentracijoms PANI DES talpa didėja iki  $0,15 \text{ F/cm}^2$ , esant elektrosintezės metu potencialo skleidimo greičiui  $100 \text{ mV/s}$ . Didinant potenciodinaminės sintezės skleidimo greitį iki  $200 \text{ mV/s}$ , talpa padidėja iki  $1,5 \text{ F/cm}^2$ . Talpumas, nustatytas tiek CV tiek ir impedanso metodais, yra palyginamų dydžių.

Rūgščiame tirpale elektrochemiškai sintezuojant gauta emeraldino druska gali būti pervesta į bazę amonio hidroksidu, gaunant miltelius su puslaidininkinėmis savybėmis. Pervedus PANI į bazinę formą, jo laidumas gali būti atstatytas kuria norima rūgštimi, tačiau gautos emeraldino druskos elektrocheminės savybės priklauso ne nuo legiruojančio jono prigimties, bet nuo to jono, kokios rūgšties tirpale buvo susintetintas polianilinas [56].

Darbe [31] platinos mikroelektrodas buvo panaudotas pH, joninės jėgos, izotopinių pakaitalų ( $D_2O/H_2O$ ) ir skirtingų anijonų tyrimui, nagrinėjant elektrochemiškai pagaminto polianilino plėvelės oksidacijos/redukcijos procesus. Mikroelektrodas stipriai sumažina dėl tirpalo varžos atsirandančias paklaidas ir leidžia naudoti greito skleidimo ciklinę voltamperometriją (100 V/s), kuri padeda išvengti PANI degradacijos. Lyginant pirmo ciklo ir kitų ciklų oksidacijos krūvius, visais atvejais pirmo ciklo metu oksidacijos krūvis buvo didžiausias. Pirmo ciklo efektas buvo ryškesnis didinant pH, mažinant tirpalo joninę jėgą arba didinant legiruojančio jono didumą. Taip pat nurodoma [31], kad keičiant HCl ir  $H_2SO_4$  į DCl ir  $D_2SO_4$  oksidacinė smailė pasislinkdavo didesnių potencialų pusėn. Tai sąlygota difuzija kontroliuojamo legiruojančios rūgšties pusiausvyros su susidarančia oksiduota PANI nusistovėjimu ir  $H^+$  ar  $D^+$  išstūmimu į tirpalą. Ciklinio potencialo skleidimo metu didelė dalis susiformavusio PANI sluoksnio nespėja oksiduotis ar redukuotis. Visiškai redukuotą PANI sluoksnį galima gauti, kelias minutes palaikant elektrodo potencialą -0,2 V. Po tokio redukavimo plėvelė praranda dalį elektrocheminio aktyvumo. Autoriai tai aiškina apsunkintu anijonų difundavimu į redukuotą PANI sluoksnį.

Vykstant polianilino oksidacijos pokyčiams, azoto jonai įgauna krūvį, kuris iš tirpalo pritraukia kompensuojančius jonus. Buvo ištirtas krūvio atsiradimas ir jonų judėjimą lydinčio tirpiklio judėjimas (hidratacija ar solvatacija) [57, 58]. Įvairioms eksperimento sąlygoms buvo suskaičiuotos pernašos funkcijos ir aprašyti impedanso spektrai. Tyrimai atlikti matuojant polianilino plėvelės impedansą ant kvarco kristalo, o masės pokytį nustatant kartu su impedansu.

Nurodoma [32], kad egzistuoja labai daug literatūros apie elektrai laidžių polimerų impedanso spektrų tyrimus. PANI [41, 43, 59, 60] ir modifikuotas PANI tirtas ant įvairių laidžių paviršių. Impedanso spektrų tirti priklausomai nuo polimero oksidacijos laipsnio [41, 50, 51], gamybos būdo [48, 60], plėvelės storio [43, 49], pagrindo prigimties [33], elektrodo geometrijos [58], pH [51], taip pat nuo tirpalo koncentracijos [60], temperatūros [61]. Šie spektrai netiesiogiai rodo elektrines ir elektrochemines polimero plėvelių savybes. Autoriai aprašo PANI ir o-etoksi-PANI potenciodinaminiu būdu  $H_2SO_4$  tirpale suformuotos (emeraldino formos) plėvelių erdvinį pasiskirstymą.

Keletas teorinių numatymų apie krūvio pernešimo ypatybes mišriuose elektroniniai – joniniuose laidininkuose nagrinėtos [60] darbe. Eksperimentiniai duomenys gauti tiriant PANI plėveles vandeniniuose trichloracto rūgšties tirpaluose. Buvo tiriama elektrolito koncentracijos ir plėvelės storio įtaka, esant įvairiems PANI plėvelės oksidacijos laipsniams. Pagrindinė teorinių lygčių forma, aprašanti difuzijos – migracijos impedansą, gerai atitinka tikros sistemos, tai yra pirminės polianilino plėvelės redokso, atsaką. Labai plona polimero plėvelė turi kontaktą su baziniu elektrolitu ir todėl jos krūvio pernešimo charakteristikos skirtumai yra gerai suprantami. Stebėtas padidintas joninis laidumas yra sukliamas stabilumą palaikančiojo elektrolito pertekliaus laidaus polimero porose. Savitoji krūvio transporto talpuminė varža ir stebimas anijonų difuzijos koeficientas plonai PANI plėvelei perchloracto rūgšties tirpaluose yra  $10^2$  F/cm<sup>3</sup> ir  $10^{-12}$  –  $10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s [60].

Impedanso metodu buvo tirta PANI plėvelės ant Au elektrodo priklausomybė nuo pH  $H_2SO_4$  tirpaluose [51]. Rūgščiuose tirpaluose nustatytas charakteringas oksiduotos PANI formos plėvelės spektras: abi impedanso komponentės ( $Z'$  ir  $Z''$ ) šiuo atveju yra beveik nepriklausomas nuo potencialo. Tačiau abi komponentės patebimai priklauso nuo tirpalo pH. Plėvelės varža yra skirtinga oksiduotai ir redukuotai PANI formoms rūgščiuose tirpaluose (pH < 1). Redukuoto PANI elektrinis laidumas taip pat priklauso nuo pH. Tai parodo,

kad protonai dalyvauja redukuoto PANI laidume. Varžos ir talpos dažnuminiai spektrai, nustatyti įvairiems elektodo potencialams, yra apsprendžiami elektrinių PANI savybių nuo protonų koncentracijos priklausomybės. PANI oksidavimas rūgščioje terpėje ir tirpalo, kontaktuojančio su oksiduotu PANI, pH mažėjimas sukelia stiprų talpumo padidėjimą, apspręstą pusiausvyrine protonizacija ir dvigubo sluoksnio pokyčiais [51].

Impedanso metodu buvo tirta pradinė anilino polimerizacijos stadija ant Pt elektrodo  $H_2SO_4$  ir  $HClO_4$  tirpaluose. Taip pat buvo tirtos plėvelių savybės, esant pirmos srovės bangos potencialams, kai polimeras yra laidus ir grįžtamai oksiduotas [62]. Impedanso duomenų analizė parodė, kad PANI plėvelės dažnuminis atsakas yra nulemtas elektrolito, kuriame ji buvo gaminta, sudėties. PANI plėvelėje, suformuotoje  $HClO_4$ , redokso procesai yra lėtesni nei plėvelėje, suformuotoje  $H_2SO_4$  [62].

Su kitokiomis problemomis susiduriama, kai PANI sintezė vyksta metalų paviršiuje, padengtame stabilia metalo oksido ar hidrokso plėvele. Rūgščioje terpėje, kurioje paprastai vykdoma polianilino elektrosintezė ant tokių „pasyvių“ metalų kaip Ti, Ta, Pb, galima elektrochemiškai nusodinti PANI ir be papildomo metalo paruošimo. Tačiau tokiu atveju stebimas labai ilgas indukcinis periodas, t.y. laikas, (ciklų skaičius), kurio reikia, kad elektrodo paviršiuje pradėtų formotis PANI. Paprastai, tokių eksperimentinių duomenų atsikartojamumas nedidelis, o nusodintos PANI dangos yra blogai sukibusios su elektrodo paviršiumi.

Dėl savo unikalių savybių  $TiO_2$  yra labai patogus pagrindas (substratas) suformuojant puslaidininkinius sluoksnius. Darbe [63] buvo tirti nanomatmenų polianilino sluoksniai fosfatiniuose tirpaluose elektroforezės metodu iš vandeninių tirpalų

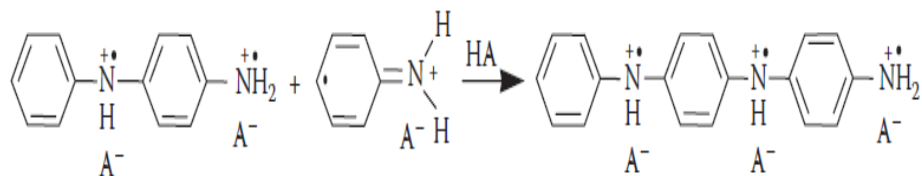
Titano dioksido substrate suformuotas elektrai laidaus polimero sluoksnis, pasižymi fotokatalitinėmis savybėmis. Jis gali funkcionuoti kaip puslaidininkis tiek su n- tiek ir su p- laidumu [64].

### 1.2.2.2 Anilino cheminė polimerizacija

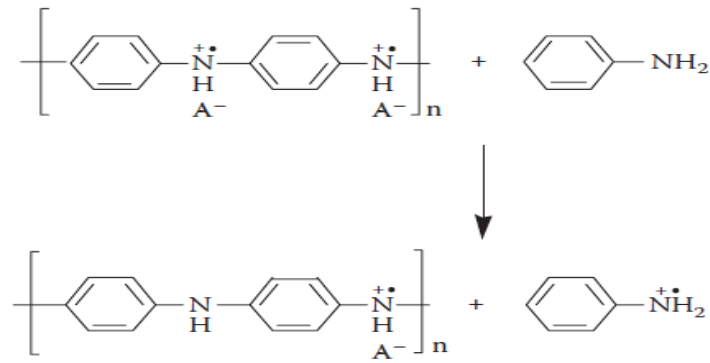
Pirmą kartą PANI buvo sususintetintas, naudojant ne elektros srovę, bet cheminius oksidatorius. Elektrochemiškai susintetinto polianilino elektrinis laidumas yra žymiai didesnis už chemiškai susintetinto [65]. Tai galima paaiškinti mažesniu šalutinių produktų, susidarančių reakcijos metu, kiekiu. Rekomenduotinais oksidatoriais autoriai [32] nurodo  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , kurio oksidacijos potencialas  $E_0 = 1,94 \text{ V}$  pagal vandenilio elektrodą,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $E_0 = 1,23 \text{ V}$ ),  $\text{FeCl}_3$  ( $E_0 = 0,77 \text{ V}$ ). Kiti cheminiai oksidatoriai, kurie buvo pasiūlyti  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  ( $E_0 = 1,72 \text{ V}$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $E_0 = 1,78 \text{ V}$ ) [35]. Tačiau optimalus laidumas yra gaunamas tada, kai yra naudojamas  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . N. V. Blinova ir kiti [66] oksidavimą  $0,2 \text{ M HCl}$ ,  $0,25 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ir  $0,2 \text{ M}$  anilino įvardija kaip „standartinį“ PANI gavimo būdą. Elektrochemiškai suformuota polianilino danga lieka stabili pamerkta į  $\text{CHCl}_3$ . Autoriai [67] nurodo polianilino dangos formavimo būdą, cheminės oksidacijos būdu pagamintą polimerą tirpinant  $\text{CHCl}_3$  arba kituose organiniuose tirpikliuose. Norint padidinti polimero tirpumą, naudojami tokie legiruojantys jonai kaip dodecilbenzensulfurugštis.

Pradinės cheminės polimerizacijos stadijos yra analogiškos kaip ir prieš tai aprašytame elektrocheminės polimerizacijos mechanizme [35]. Tai yra pirmiausia formuojasi anilino katijonradikalas (pirmoji stadija), po to vyksta jų sukibimas t.y. n- ir para- katijonradikalų (antoji stadija). Toliau cheminė reakcija vyksta pagal žemiau nurodytą mechanizmą :

**Trečioji stadija:** grandinės augimas:



**Ketvirtoji stadija:** pernigranilino druskos redukcija iki emeraldino druskos:



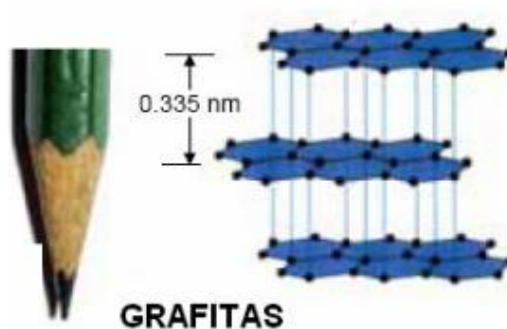
### 1.3 Grafitas

Grafitas – mineralas, alotropinė anglies modifikacija. Skirtingai nei deimantas (kitas anglies alotropas), grafitas laidus elektros srovei, absorbuoja šviesą ultravioletinėje artimoje ir infraraudonoje spektro srityse. Standartinėmis sąlygomis grafitas yra labiausiai stabili anglies atmaina. Dėl šių savybių dažnai yra naudojamas kaip elektrodas.

Grafitas turi heksagoninę gardelę (7 pav.). Yra sudarytas iš  $sp^2$  ryšių. Tai anizotropinis metalas, kadangi grafito  $sp^2$  ryšiai, kuriuose yra trys valentiniai elektronai surišti  $\sigma$  ryšiais, sudaro dvimates plokštumas, o ketvirtas elektronas priklauso  $\pi$  orbitalei, kuri yra statmena  $\sigma$  ryšių plokštumai. Silpni  $\pi$  ryšiai lemia mechanines, elektrines ir optines savybes [68].

Egzistuoja trys pagrindiniai gamtinio grafito tipai:

- ✓ Kristalinis grafitas;
- ✓ Amorfinis grafitas;
- ✓ Gabalinis grafitas;



7 pav. Grafito kristalinė gardelė.

## 1.4 Titano oksidas

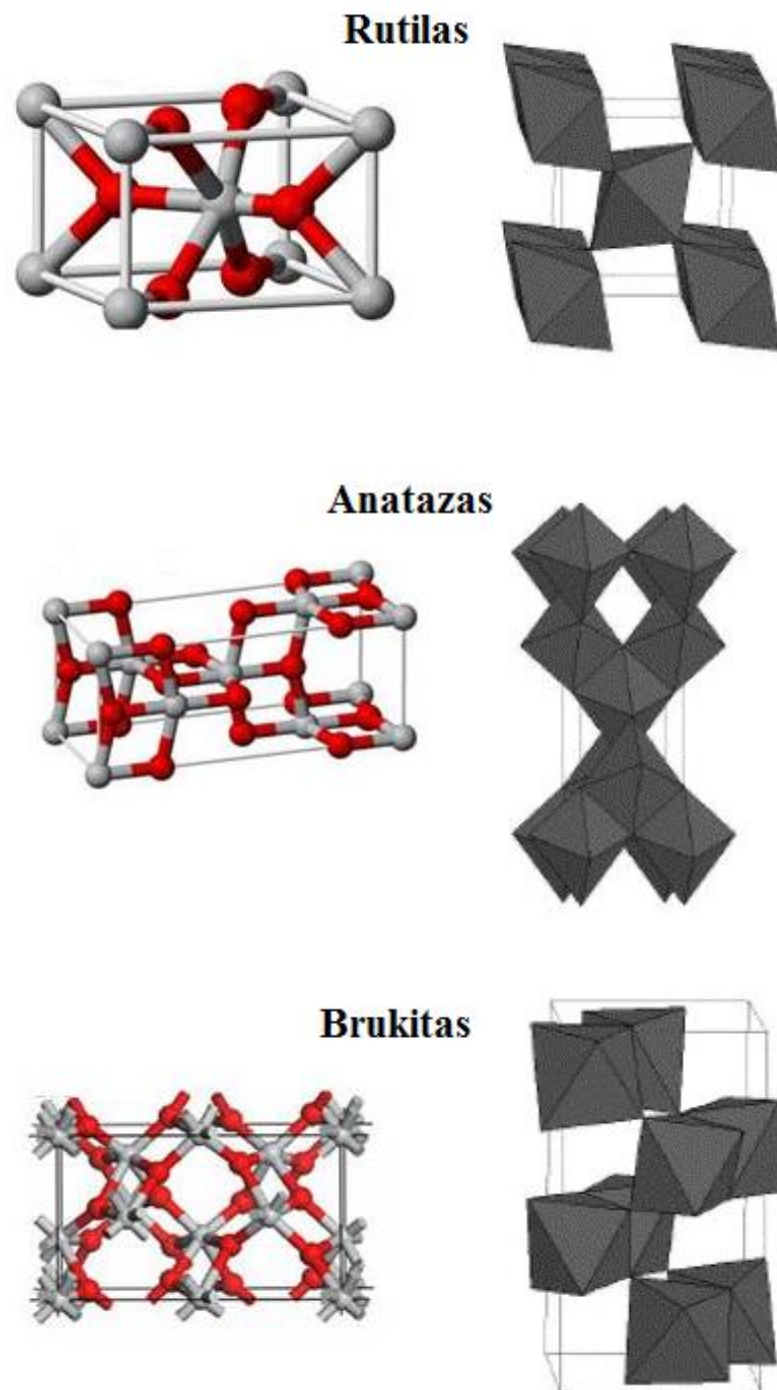
### 1.4.1 Pagrindinės TiO<sub>2</sub> kristalografinės fazės

Titanas ir jo lydiniai pasižymi geromis mechaninėmis, optinėmis ir cheminėmis savybėmis. Dažniausiai titanas yra padengtas pasyviu titano dioksido sluoksniu (TiO<sub>2</sub>). Nors šis sluoksnis yra labai plonas t.y. kelių nanometrų storio, tačiau gerai atlieka apsauginę antikorozinę funkciją. Todėl, dėl šių savybių, titanas naudojimas lėktuvų konstravime, įvairiausios chemijos pramonės įmonių įrangos, skirtos naudoti agresyvioje aplinkoje (vamzdžiai, reaktoriai, siurbliai ir kt.) gamyboje [69]. Taip pat jis plačiai naudojamas juodojoje ir spalvotoje metalurgijose. Gamybos mastai naudojant titaną ir jo junginius auga kiekvienais metais [70].

Titano oksidas turi tris kristalografines fazes: rutilas (tetragoninė,  $D_{4h}^{14}$  –  $P4_2/mnm$ ,  $a = b = 4,584 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,953 \text{ \AA}$ ), anatazė (tetragoninė,  $D_{4h}^{19}$  –  $I4_1/amd$ ,  $a = b = 3,782 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,502 \text{ \AA}$ ) ir brukitas (ortorombinė,  $D_{2h}^{15}$  –  $Pbca$ ,  $a = 5,436 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,166 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,135 \text{ \AA}$ ). Rutilas – dažniausiai pasitaikanti fazė, kuri yra stabili prie bet kokios temperatūros ir turi didelį lūžio rodiklį. Jo kristalinė struktūra yra tetragoninė (8 pav.), t.y. kiekvienas titano atomas yra apsuptas šešių deguonies atomų, o kiekvienas deguonies atomas apsuptas trijų titano atomų. Stabiliausia plokštuma (110) [71].

Anatazo kristalinė struktūra taip pat yra tetragoninė kaip ir rutilo (8 pav.). Titano oksidas esant anatazo fazėje yra metastabilus, todėl esant 550 – 1000 °C laipsnių temperatūrai jis virsta į rutilo fazę. Transformacijos temperatūra priklauso nuo įsiterpusių priemaišų. Termodinamiškai pati stabiliausia anatazo plokštuma (101) [71].

Brukitas kaip ir anatazas yra metastabilus. Jis turi ortorombinę kristalinę struktūrą (8 pav.). Tačiau ši fazė yra ganėtinai reta [71].



**8 pav.** Kristalografinės struktūros: Rutilas (tetragoninė), Anatazas (tetragoninė), Brukitas (ortorombinė) [72, 73].

#### 1.4.2 Titano oksido gavimas

Titano oksidai gali būti gaunami įvairiais metodais ir technologijomis. Dažniausiai titano oksidai yra formuojami naudojant anodinio oksidavimo metodą. Tai cheminis procesas, kuris vyksta elektrolito tirpale ir jo metu yra



didinamas natūralaus titano oksido storis. Tokiu būdu keičiama dangų paviršiaus tekstūra bei kristalų struktūra, esanti netoli paviršiaus.

Vandeniniuose sieros, o – fosforo ar oksalo rūgščių tirpaluose titano anodas įprastai pasidengia plona, kompaktiška  $\text{TiO}_2$  plėvele. Galvanostatinėms sąlygom, tokio proceso metu elektrodo varža auga ir, nelygu elektrolito koncentracijai bei sudėčiai,  $\text{TiO}_2$  plėvelė perskeliama. Tęsiant procesą ir toliau augant elektrodo varžai, elektrodo paviršiuje  $\text{TiO}_2$  perskėlimai spartėja. Elektrodas kibirkščiuoja vis intensyviau. Formuojasi metalų paviršiaus plazminiam oksidavimui būdingos dangos [74].

$\text{TiO}_2$  porėtų anodinių plėvelių augimą HF vandeniniuose tirpaluose pirmieji pastebėjo amerikiečiai: C. A. Grimes, O. K. Varghese, M. Paulose ir kiti [75]. F turinčiuose vandeniniuose elektrolituose, optimizavus jų sudėtį ir anodavimo sąlygas, auga gana tvarkios  $\text{TiO}_2$  nanovamzdelių, plėtėjančių link padėklo, plėvelės. C. A. Grimes grupė kruopščiai ištyrė įvairius vandeninius elektrolitus ir priėjo išvados, kad  $\text{TiO}_2$  nanovamzdelių skersmuo, sienelių storis, išsidėstymo tankis ir storis priklauso nuo elektrolito sudėties, anodavimo režimo, trukmės ir net katodo prigimties [76 – 78]. Tačiau vandeniniuose rūgščių tirpaluose pavyksta užauginti tik iki 1  $\mu\text{m}$  storio  $\text{TiO}_2$  nanovamzdelių kolonijas. Buferiuotuose silpnų rūgščių ar jų druskų tirpaluose  $\text{TiO}_2$  nanovamzdelių dangos gali siekti iki 3  $\mu\text{m}$  [79]. Prieš kelis metus norint užauginti storus tvarkingus  $\text{TiO}_2$  nanovamzdelių sluoksnius pradėta anoduoti fluoridų turinčius polinius organinius elektrolitus, kaip dimetilsulfoksidinas, glicerinas, etilenglikolis ir kt. [79 – 81]. Šiuo metu pavyksta išauginti  $\text{TiO}_2$  nanovamzdelių dangas, kurių storis siekia 1 mm [82, 83].

Taip pat buvo pastebėta, kad  $\text{TiO}_2$  nanovamzdelių dangas galima gauti ir anoduojant titaną vandeniniuose rūgščių tirpaluose su chloridų ar perchloratų priedais [84 – 86]. Šie elektrolitai nėra tokie agresyvūs kaip fluoridiniai.

Titano oksidas taip pat gali būti gaunamas taikant vieną iš dangų nusodinimo technologijų. Tai aukšto dažnio magnetroninis garinimas, garinimas elektroniniu spinduliu, cheminis arba plazma sustiprintas cheminis nusodinimas iš garų fazės (CVD ar PECVD) [87]. Naudojant šias technologijas

galima gauti plonas stechiometrines ir nestechiometrines titano oksido dangas, kontroliuojant proceso parametrus. Procesas vyksta sąlyginai žemose temperatūrose. Tačiau, tam kad gauti norimos fazės kristalinę struktūrą, reikalingas terminis dangų atkaitinimas [88].

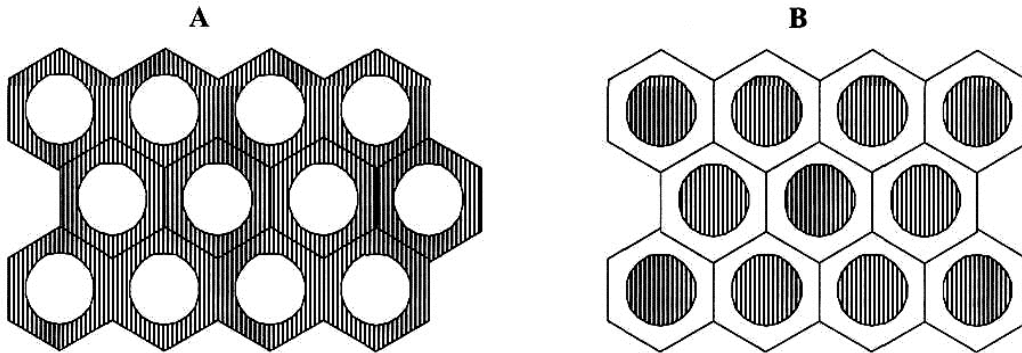
Daug geresnę adheziją ir stabilumą turi  $\text{TiO}_2$  dangos, gautos oksiduojant metalinį Ti, negu nusodinant  $\text{TiO}_2$  sluoksnis ant substrato. Taip pat reiktų pabrėžti, kad  $\text{TiO}_2$  struktūra priklauso nuo oksiduojamos Ti dangos storio. Storesnės dangos gautos oksiduojant plazmoje, sutrūkinėja ir dėl to atsiranda daug defektų. Taip nutinka padidėjus dangos tūriui dėl įsiterpusio deguonies, atsiradus dideliems mikroįtempiams ne tik pačioje dangoje, bet ir tarp dangos ir substrato.

### 1.5 Nestacionarios difuzijos į blokuotą paviršių modeliai

Vykstant elektrocheminei reakcijai nehomogeniško elektrodo paviršiuje, reakcijos greitis gali labai priklausyti nuo nehomogeniškumą sukeliančio junginio prigimties, paviršiaus padengimo šia medžiaga laipsnio bei jos pasiskirstymo geometrijos. Jei metalo paviršiuje susidaro elektriškai nelaidūs (ar mažai laidūs) sluoksniai, susiduriame su daline elektrodo pasyvacija (dalies elektrodo paviršiaus blokavimu). Tiriomojo elektrodo paviršiaus pasyvacija gali pastebimai keisti tiek krūvio pernešimo stadiją, tiek ir tirpalo dalelių transportą difuziniame sluoksnyje. Tiriant elektrocheminės reakcijos kinetiką, svarbu žinoti paviršiaus blokavimo įtaką krūvio pernešimui, tačiau tiriant patį blokavimą kartais aktualiau nagrinėti jo poveikį proceso difuziniams apribojimams.

Nuosekliausią nestacionarios difuzijos link dalinai blokuoto elektrodo paviršiaus teoriją pasiūlė H. Matsuda su bendradarbiais [89]. Jie atkreipė dėmesį, kad G. S. Landsberg naudojamas Nernsto difuzijos sluoksnio modelis gerokai neatitinka realaus koncentracijų pasiskirstymo galvanostatinėmis ir potenciostatinėmis sąlygomis. Autoriai pasirinko du skirtingus nehomogeniško paviršiaus modelius: kai  $\theta > 0,5$  (9 pav., modelis A) ir kai

$\theta < 0,5$  (modelis B), kurie sudaryti iš  $N$  aktyvių (modelis A) arba pasyvuotų (modelis B)



**8 pav.** Nehomogeniško elektrodo paviršiaus modeliai. Užbrukšniuota neaktyvi paviršiaus dalis [89].

apskritų salelių (skersmuo  $a$ ), kurios išsidėsčiusios griežtai heksagonaline tvarka. Jei elementarios celės skersmenį pažymėti  $R$ , o paviršiaus blokavimo laipsnį –  $\theta$ , tai aktyviai paviršiaus daliai galios:

$$\text{Modeliui A} \quad 1 - \theta = \frac{a^2}{R^2} \quad \text{Modeliui B} \quad 1 - \theta = \frac{R^2 - a^2}{R^2} \quad (2)$$

Analizuodami difuziją į tokios struktūros elektrodo paviršių, H. Matsuda su bendradarbiais [88] nustatė, kad gaunamos matematinės išraiškos yra identiškos toms, kurios gaunamos elektrodiniamis procesams, limituojamiems lėta homogenine chemine reakcija. Tik šiuo atveju vietoje cheminės reakcijos pusiausvyros konstantos atsiranda  $\theta/(1-\theta)$ , o vietoje greičio konstantos – parametras  $l_j$ , priklausantis nuo difunduojančios dalelės difuzijos koeficiento  $D_j$ , paviršiaus blokavimo laipsnio ir elementarios celės skersmens:

$$\text{Modeliui A} \quad l_j = \frac{2D_j}{\theta R^2 (1 - \theta) \ln[1 + \gamma(1 - \theta)^{-1/2}]} \quad (3)$$

$$\text{Modeliui B} \quad l_j = \frac{2D_j}{\theta R^2(1-\theta)\ln[1+\gamma\theta^{-1/2}]} \quad (4)$$

Parametras  $\gamma = 0,27$  įskaito elektroaktyvių dalelių srautą nuo pasyvuotų paviršiaus sričių link aktyvių. Pasinaudojus (2) – (4) išraiškomis, buvo išvestos lygtys, aprašančios netiesinę difuziją link nehomogeniškų paviršių galvanostatinėse ir potenciostatinėse [89] sąlygose, taip pat tiesiškai skleidžiant elektrodo potencialą [90] ir matuojant elektrocheminį impedansą [91]. Gautos matematinės išraiškos buvo patikrintos, naudojant modelinius elektrodus  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  sistemoje. Buvo stebimi visiškai nedideli skirtumai tarp teoriškai apskaičiuotų ir eksperimentiškai nustatytų priklausomybių. Priešingai modelinėms sistemoms, kuriose paviršius blokuojamas chemiškai ir elektrochemiškai inertišku polimeru, realiose sistemose pasyvacinio sluoksnio parametrai gali pastebimai priklausyti nuo elektrodo potencialo, todėl eksperimentiškai korektiškiausiu metodu yra elektrocheminis impedansas, leidžiantis atlikti tyrimus minimaliai nukrypstant nuo pusiausvyros. Jo realiai ( $Z'$ ) ir menamai ( $Z''$ ) komponentėms buvo gautos tokios išraiškos [91]:

$$Z'_j = \frac{RTv_j^2}{n^2F^2} \left[ \frac{1}{C_j\sqrt{2\omega D_j}} + \frac{\theta}{C_j(1-\theta)\sqrt{2\omega D_j}} \sqrt{\frac{\left[1 + \left(\frac{l_j}{\omega}\right)^2\right]^{1/2} + \frac{l_j}{\omega}}{1 + \left(\frac{l_j}{\omega}\right)^2}} \right] \quad (5)$$

$$Z''_j = -\frac{RTv_j^2}{n^2F^2} \left[ \frac{1}{C_j\sqrt{2\omega D_j}} + \frac{\theta}{C_j(1-\theta)\sqrt{2\omega D_j}} \sqrt{\frac{\left[1 + \left(\frac{l_j}{\omega}\right)^2\right]^{1/2} - \frac{l_j}{\omega}}{1 + \left(\frac{l_j}{\omega}\right)^2}} \right] \quad (6)$$

čia  $\nu_j$  – difunduojančios dalelės stecheometrinis koeficientas,  $C_j$  – tūrinė koncentracija,  $D_j$  – jos difuzijos koeficientas.

Nustačius impedanso spektrus pakankamai plačiame kintamos srovės dažnių intervale, galima realizuoti sąlygas, kuomet  $l_j/\omega \gg 1$  ir  $l_j/\omega \ll 1$ . Šiais ribiniais atvejais (5) ir (6) priklausomybės gerokai supaprastėja, ir nebesunku rasti  $\theta$  ir  $l_j$ , o iš jų – ir  $R$ . Nors (5) ir (6) lygtys buvo išvestos oksidacinėms/redukciniėms sistemoms, jos taip pat sėkmingai pasitvirtina ir sistemose, kuriose vyksta metalų elektronusodinimas [92].

Vystydami H. Matsudos teoriją, W. J. Lorenz [93, 94] bei C. Gabrielli [95] pritaikė šį difuzijos impedanso modelį konkrečių procesų ekvivalentinėms schemoms. Taip pat buvo pasiūlytos [93, 96] matematinės lygtys, aprašančios difuzijos procesus komplikuose elektrocheminėse sistemose, kuriose paviršiaus blokavimo laipsnis priklauso tiek nuo elektrodo potencialo, tiek ir nuo laiko.

## 2. EKSPERIMENTO METODIKA

### 2.1 Medžiagos, reagentai, tirpalai ir elektrodai

Tyrimams reikalingi tirpalai buvo gaminami iš “švarus” ir “švarus analizei” kvalifikacijos reagentų. Tirpalai buvo ruošiami naudojant šias medžiagas:  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , ir  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  (Reachim, Rusija) p. a.;  $\text{HClO}_4$  (Fluka, Vokietija) purum p. a. 70 %;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Penta, Čekija) purum p. a. 96 %. Matavimai buvo atliekami kambario temperatūroje ( $20 \pm 2$  °C).

Anilinas eksperimento metu buvo distiliuotas dviem būdais: 1) distiliuotas alyvos siurblio vakume 60 – 65 °C temperatūroje; 2) distiliuotas 184 – 185 °C temperatūroje, kad pašalintume tirpale esančias priemaišas. Saugota 4 °C temperatūroje tamsaus stiklo inde pritrintu kamščiu, nes šviesoje jis suskyla. Reagentas buvo atnaujinamas kas 6 mėnesius. Tinkamumas darbui buvo vertinamas vizualiai, distiliavimas kartojamas atsiradus gelsvumui.

Anilino tirpalas ruoštas, tirpinant 0,5 M  $\text{HClO}_4$  arba 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rūgštyse reikiamą anilino mililitrų kiekį ( $\zeta = 1,04$  g/ml) ir atskiedžiant iki norimo tūrio. Tirpalas naudotas vienam matavimui. Jeigu serija rašyta dvi dienas iš eilės, naudotas tas pats tirpalas, kuris saugotas 4 °C temperatūroje.

Visi matavimai, išskyrus titano anodavimą, buvo vykdomi trijų elektrodų sistemoje, kurią sudarė darbinis, pagalbinis ir palyginamasis elektrodai. Darbo metu buvo naudojami keli darbiniai elektrodai, tai priklausydavo nuo tiriamos sistemos. Darbiniai elektrodai: metalurginis Au ( $0,22 \text{ cm}^2$ ), pieštukinis grafitas ( $0,16 \text{ cm}^2$ , Schneider, HB 0,5), titanas ir elektrochemiškai anoduotas titanas ( $2 \text{ cm}^2$ ). Kaip pagalbinį elektrodą naudojome cilindro formos platinos skardos elektrodą, Palyginamuoju elektrodu buvo naudojamas Ag/AgCl sotas KCl elektrodas EVL – 1M4 (Rusija), kurio potencialas standartinio vandenilio elektrodo atžvilgiu (pagal gamintojo aprašymą) lygus  $\approx 200$  mV. Visur, jeigu nenurodyta kitaip, potencialas nurodomas pagal šį elektrodą.

Titano anodavimas buvo vykdomas dviejų elektrodų sistemoje, kurios bendras elektrolito tūris 10 ml. Darbinio elektrodu (anodu) buvo naudotas 2

cm<sup>2</sup> ploto titano (99,9 % švarumo) skardos elektrodas, o pagalbinis elektrodu (katodu) – dvi Cu (99,9 % švarumo) plokštelės. Šiam procesui vykdyti buvo naudojamas maitinimo šaltinis B5 – 44 (TSRS).

## 2.2 Eksperimentinės procedūros

### 2.2.1 Elektrodo paviršiaus paruošimas

Elektrodų paviršiai buvo valomi mechaniškai arba elektrochemiškai, tai priklausydavo nuo elektrodo prigimties.

Metalurginis Au elektrodas pirmuose bandymuose buvo mechaniškai poliruojamas Vienos kalkėmis ir plaunamas vandens srove. Galimai nenusiplovusios kalkių dalelės nuo metalo paviršiaus šalintos vandenilio burbuliukais, vykdant amperostatinę 5 mA elektrolizę tos rūgšties, kurioje numatytas eksperimentas, tirpale 5 min. Kadangi vandenilis ant Au, priešingai nei ant Pt, savaime nesioksiduoja iki H<sup>+</sup>, jo likučiai šalinti 2 min., išlaikant 0,5 V potencialą. Vėlesniuose eksperimentuose atsisakyta mechaninio poveikio, nes pradinės anilino polimerizacijos sąlygos labai jautrios metalo paruošimui, tame tarpe ir šiurkštumui. Kadangi mechaniškai poliruojant šiurkštumo atkartoti nepavykdavo, paviršiaus paruošimą pradėta vykdyti elektrodą paliekant įmerkta į bichromato (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + distiliuotas H<sub>2</sub>O) tirpalą per naktį. Adsorbuoti chromo junginiai nuo paviršiaus buvo pašalinami, laikant juos 2 val. vandenyje, kuris periodiškai buvo keičiamas, vėliau buvo vykdoma cikline elektrolize rūgšties tirpale (iki deguonies ir vandenilio išsiskyrimo potencialų), kol voltamperogramos eiga sutapdavo su švaraus Au voltamperograma.

Ti elektrodas prieš anodavimą ir anilino sluoksnio formavimą buvo mechaniškai poliruojamas deimantine pasta, kad gautume lygesnį paviršių, o po to ultragarso vonelėje praplautas acetonu ir distiliuotu vandeniu (po 360 s), norint pasišalinti deimantines pastos liekanas ir džiovinti nusausint distiliuoto H<sub>2</sub>O liekaną servetėle.

Pieštukinio grafito elektrodas tyrimams kiekvieną kartą buvo imamas naujas. Papildomo paviršiaus paruošimo nereikėjo.

Pagalbiniais elektrodais naudojami Pt arba Cu plokštelės prieš eksperimentą buvo poliruojamos Vienos kalkėmis ir plaunamos vandens srove.

### 2.2.2 TiO<sub>2</sub> sluoksnio skaičiavimai

TiO<sub>2</sub> sluoksnis buvo formuojamas elektrochemiškai ant titano elektrodo 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale, išlaikant tam tikrą laiką. Proceso laikas buvo apskaičiuotas naudojant pirmojo ir antrojo Faradėjaus dėsnų suminę formulę:

$$m = \frac{M \times I \times t}{n \times F} \quad (7)$$

$$t = \frac{m \times n \times F}{M \times I} \quad (8)$$

čia  $m$  - junginio, išsiskyrusio ant elektrodo masė (masė buvo apskaičiuota naudojant tankį (TiO<sub>2</sub>) ir tūrį (t.y. TiO<sub>2</sub> sluoksnio storis);  $M$  – medžiagos molinė masė;  $n$  – elektronų, dalyvaujančių elektrodiniame procese, skaičius;  $F$  – Faradėjaus konstanta;  $I$  – srovės stipris;  $t$  – elektrolizės laikas.

Elektrolizės laikas buvo vykdomas 18, 36, 180 ir 360 s. Atitinkamai susidarydavo 50, 100, 500 ir 1000 nm storio titano dioksido sluoksniai.

## 2.3 Tyrimo metodai

### 2.3.1 Ciklinė voltamperometrija

#### 2.3.1.1 Ciklinės voltamperometrijos metodas

Ciklinės voltamperometrijos metodas (CV) naudojamas kokybiniam bei kiekybiniam elektrocheminių sistemų tyrimams. Šio metodo esmė tai, kad elektrodo potencialas skleidžiamas tolygiai pasirinktu greičiu tarp pradinio  $E_{pr}$  ir galutinio  $E_{gal}$  potencialo. Skleidžiant potencialą katodinėje ir anodinėje potencialų srityse, įprastai gaunamos dvi skirtingo poliškumo srovės smailės.



Srovės dydis bei kryptis leidžia numanyti apie vykstančius ant darbinio elektrodo oksidacijos/redukcijos procesus, jų grįžtamumą, oksidacijos/redukcijos srovės smailių padėčių potencialus, būdingus konkrečiai reakcijai, krūvių pernašos spartą bei adsorbuotos ar redukuotos medžiagos kiekį ant elektrodo paviršiaus. Iš ciklinės voltamperometrijos kreivių apskaičiuavus smailės plotą, gauname krūvį, atitinkantį susidariusios oksiduotos arba redukuotos medžiagos kiekį. Lyginant šiuos parametrus, galima įvertinti vieno ar kito proceso grįžtamumo laipsnį [97, 98].

### 2.3.2.2 Eksperimentinė įranga

Voltamperiniai tyrimai atlikti  $\mu$ AUTOLAB (TYPE III) (Ecochem, Nyderlandai) universaliu prietaisu, suteikiančiu galimybę naudoti daugelį elektrocheminių tyrimo metodų ir atlikti jų duomenų matematinę apdorojimą. Ciklinės voltamperometrijos kreivės buvo užrašomos naudojant atitinkamą potencialo intervalą atliekamiems eksperimentams (nuo -1 iki 2 V). Skleidimo greičiai buvo naudojami: 20, 50, 70, 100, mV/s. Ciklų skaičius priklausydavo nuo anilino elektrocheminės polimerizacijos. Matavimams buvo naudojama trijų elektrodų elektrocheminė celė. Visais atvejais palyginamuoju elektrodu buvo naudojamas Ag/AgCl elektrodas, pagalbinis elektrodu – 32 cm<sup>2</sup> ploto Pt cilindras. Darbiniai elektrodai buvo naudojami: Au – pagamintas iš 0,5 mm aukso vielos įlydytos į stiklą (0,22 cm<sup>2</sup>), Ti – skardos elektrodas (2 cm<sup>2</sup>), pieštukinio grafito elektrodas (0,16 cm<sup>2</sup>).

## 2.3.2 Elektrocheminio impedanso spektroskopija

### 2.3.2.1 Elektrocheminio impedanso spektroskopijos metodas

Elektrocheminio impedanso spektroskopijos (EIS) metodas – tai elektrocheminės sistemos atsako į kintamos srovės ar įtampos poveikį tyrimas. Jei sistema išvedama iš pusiausvyros kintamąja srove, atsaku yra įtampa, o kai tarp elektrodų sukuriamas potencialų skirtumas, atsaku tampa grandinėje tekanti srovė. Naudojant mažų amplitudžių sroves bei įtampas,

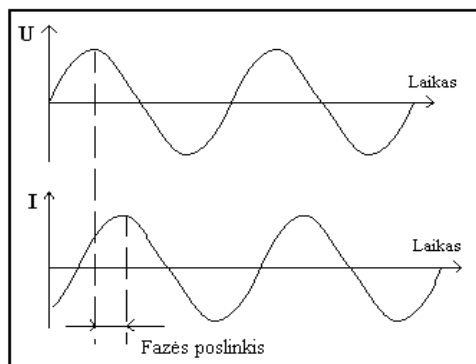
priklausomybė tarp jų yra tiesinė, t.y. jų santykis nepriklauso nuo amplitudės [98].

Paprastai elektrocheminė sistema sužadinama leidžiant per ją srovę, kintančią laike pagal sinuso dėsnį.

$$I = I_0 \cdot \sin(\omega t) \quad \omega = 2\pi f \quad (9)$$

kur  $I_0$  – kintamosios srovės amplitudė (modulis),  $f$  – dažnis,  $t$  – laikas.

Grafiškai tai gali atrodyti kaip pateikta 10 pav.



**10 Pav.** Sinusoidinis kintamosios srovės grandinės atsakas.

Taigi elektrocheminės sistemos impedanso tyrimo tikslas – nustatyti impedanso realios ir menamos dalies priklausomybes nuo dažnio.

### 2.3.2.2 Eksperimentinė įranga

Elektrocheminio impedanso spektroskopijos tyrimai buvo atlikti naudojant  $\mu$ AUTOLAB (TYPE III) potenciostatą. Elektrocheminių duomenų matematiniai analizėi buvo naudota kompiuterinė „Zview“ (Scribner Associates, JAV) programa, pagal ekvivalentinę schemą, modeliuojanti elektrolito varžą, dvigubąjį elektros sluoksnį bei lygiagrečiai jam įjungtus krūvio pernešimo varžą bei difuzijos impedansą. EIS spektrai buvo rašomi dažnių diapozone nuo 0,1 iki 12000 Hz. Matavimams buvo naudojama trijų elektrodų elektrocheminė celė. Palyginamuoju naudotas Ag/AgCl elektrodas, pagalbinis elektrodas – 32 cm<sup>2</sup> ploto Pt cilindras. Darbinis elektrodas buvo pagamintas iš 0,5 mm aukso vielos įlydytos į stiklą. Tiriamojo elektrodo plotas 0,22 cm<sup>2</sup>. Elektrocheminiai matavimai buvo atliekami kambario temperatūroje.

Elektrinių savybių tyrimams buvo naudotas neutralus  $K_3[Fe(CN)_6] + K_4[Fe(CN)_6]$  tirpalas.

### 2.3.3 Atominės jėgos mikroskopija

#### 2.3.3.1 Atominės jėgos mikroskopijos metodas

Atominės jėgos mikroskopijos (AJM) metodo veikimas pagrįstas analizuojamo mėginio ir skenuojančios adatos sistema. Tarp atomų esant mažiems atstumams – vieno angstromo, sistemą veikia atostūmio jėgos, o esant dideliems atstumams – traukos jėgos. Jėgos dydis eksponentiškai priklauso nuo atstumo tarp analizuojamo mėginio ir skenuojančio zondo galiuko. Zondo nukreipimo stebėjimas naudojami optiniai, talpuminiai, tuneliniai sensoriai. Apjungiant X, Y ašimis adatos judėjimą su Z ašimi, adatos virpesiais gaunamas skenuojančio paviršiaus topografinė nuotrauka [99].

#### 2.3.3.2 Eksperimentinė įranga

Titano ir elektrochemiškai anoduoto  $TiO_2$  elektrodų paviršių tyrimams buvo naudojama Atominės Jėgos Mikroskopijos sistema (Nanoscope III, JAV). Susintetintos PANI medžiagos vizualizavimui buvo naudojama Atominės Jėgos Mikroskopijos sistema Dimension Icon (Bruker, JAV). Paviršiai buvo matuojami kontaktiniu ir pusiau – kontaktiniu režimais, panaudojant atitinkamai NP – S ( $k = 18 - 19$  kHz) ir FESP ( $k = 75 - 100$  kHz) adatas (Bruker, JAV). Kontaktinio režimo metu adatelė kontaktuoja su bandiniu, o zondas skenuoja paviršių priartinus mažesniu, nei  $1 \text{ \AA}$  atstumu, dėl šios priežasties vyrauja stipri stūmos jėga, o kartu gaunama didžiausia skiriamoji geba lyginant su kitais AJM režimais. PANI medžiaga ištirpinta dist.  $H_2O$  buvo užnešama ant atomiškai lygaus V – 4 kokybės žėručio (SPI Supplies, JAV) ir inkubuojama 10 min kambario temperatūroje, po to praplaunama vandeniu ir prapučiama  $N_2$  srove.

## 2.3.4 Infraraudonosios spinduliuotės spektroskopija

### 2.3.4.1 Infraraudonosios spinduliuotės spektroskopijos metodas

Infraraudonosios (IR) sugerties spektroskopija – metodas grindžiamas tiriamosios medžiagos gebėjimu sugerti tam tikros energijos fotonus. Sugeriamo fotono energija atitinka energijos skirtumą tarp molekulės pagrindinės ir sužadintos būsenų. IR spektroskopijoje matuojamas kritusios šviesos intensyvumo sumažėjimas po sąveikos su tiriamąją medžiaga. Pagrindinė IR spektroskopijos atrankos taisyklė – virpesio metu turi kisti molekulės elektrinio dipolio momentas [100].

### 2.3.4.2 Eksperimentinė įranga

Infraraudonosios spinduliuotės spektras buvo registruotas FTIR spektrometru Perkin-Elmer (Spectrum GX, JAV). Spektrometro skiriamoji geba –  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Siekiant padidinti signalo/triukšmo santykį, buvo sudedama 50 interferogramų. Spektrai buvo užrašomi naudojant suspaustą tabletę. Registruojamas FTIR spektras grynos (be tiriamosios medžiagos) KBr tabletės atžvilgiu.

Tabletes paruošimas:

- ✓ Buvo paimta apie 1 mg tiriamosios medžiagos (PANI) ir malama spec. malūnėliu kartu su 200 mg KBr druska apie 30 s. Tai buvo daroma tuo tikslu, kad neliktų didesnių kristalėlių, be to medžiagos kartu gerai išsimaišo.
- ✓ Viskas pilama į spaustuvą ir presuojama ( $10^5 \text{ N}$ ) 10 – 15 min.

## 2.3.5 Ramano spektroskopija

### 2.3.5.1 Ramano spektroskopijos metodas

Ramano spektroskopija – virpesinės spektroskopijos metodas. Žadinančio lazerio fotonams sąveikaujant su tiriamosios medžiagos elektronais, fotonai gali netekti arba įgyti energijos (atitinkamai pakinta ir elektronų energija). Ši energija atitinka virpesinio šuolio iš pagrindinės elektroninės būsenos į sužadintąją būseną energiją. Molekulės virpesinis spektras gaunamas atidėjus

sklaidos intensyvumą sekundei nuo banginio skaičiaus ( $\text{cm}^{-1}$ ), kuris apibrėžiamas žadinančio ir išsklaidyto fotonų skirtumu. Apsikeitimas energija efektyvus tų molekulės virpesių, kurie veikia molekulės poliarizuojamumą. Intensyviausios Ramano juostos atitinka nepolinių grupių, aromatinių žiedų virpesius, kuriems vykstant žymiai kinta molekulės poliarizuojamumas [102].

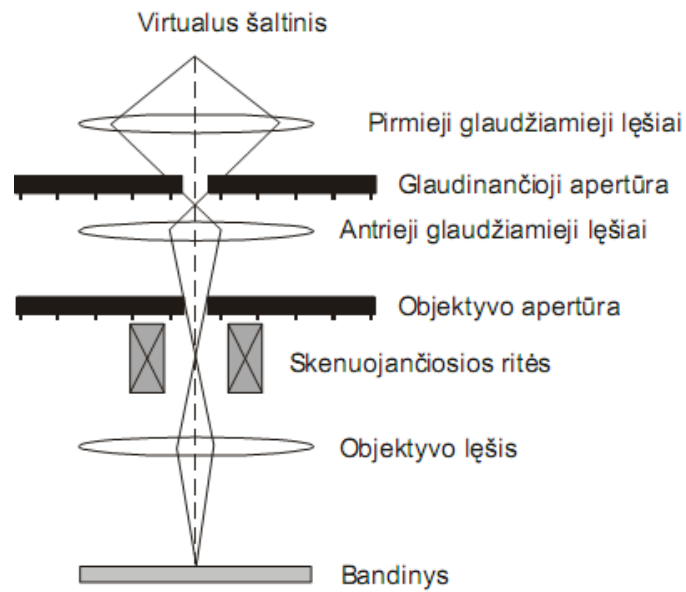
#### 2.3.5.2 Eksperimentinė įranga

Ramano spektras buvo registruotas LabRam HR800 spektrometru (Horiba Jobin Yvon, Prancūzija) uždėjus medžiagos (PANI) ant plokštelės. Matavimo sąlygos: žadinta 633 nm bangos ilgio lazeriu, kurio galia ties bandiniu buvo apie 1 mW, gardelė – 600 linijų/mm, objektyvas 10x, kaupimo laikas – 400 s.

### 2.3.6 Skenuojanti elektroninė mikroskopija

#### 2.3.6.1 Skenuojančio elektroninio mikroskopo metodas

Skenuojantis elektroninis mikroskopas (SEM) yra skirtas paviršiaus tyrimams, kai galime daug kartų padidinti laidaus ir puslaidininkio kietojo kūno paviršių. Skenuojančiu mikroskopu gauti vaizdai turi žymiai didesnę skiriamąją gebą ir vaizdo gylį, lyginant su optiniu mikroskopu. Vakuume generuojamas pirminis elektronų pluoštelis, kuris greitinamas elektriniame lauke ir formuojamas magnetiniame lauke lęšiais (11 pav.). Pradžioje pluoštelis glaudžiamas pirmaisiais glaudžiamaisiais lęšiais. Tuomet pluoštelis siaurinamas glaudžiančiąja apertūra (atsikratoma dideliu kampu nukrypusių elektronų). Antrieji glaudžiamieji lęšiai dar labiau siaurina pluoštelį ir suformuoja koherentinį elektronų spindulį. Objektyvo apertūrą reguliuoja vartotojas. Po to elektronų pluoštelis reguliuojamas skleidimo ritės, fokusuojamas objektyvo lęšiu ir nukreipiamas į bandinio paviršių [101].



**11 pav.** Elektronų spindulio formavimo schema [101].

Nuo skenuojamo paviršiaus, gaunama atspindėtų elektronų emisija, sužadinama antrinių elektronų bei rentgeno spindulių emisija. SEM detektorius registruoja antrinius elektronus, kurie naudojami paviršiaus vaizdui formuoti.

#### 2.3.6.2 Eksperimentinė įranga

Pieštukinio grafito, titano bei elektrochemiškai anoduoto  $\text{TiO}_2$  elektrodų paviršių morfologija buvo tiriama skenuojančiu elektroniniu mikroskopu Hitachi (TM – 3000,).

### 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Elektrai laidūs polimerai – tai viena iš labiausiai tyrinėjamų mokslo krypčių visame pasaulyje. Ypač domimasi jais modifikuotais elektrodais. Vilniaus Universitete, Chemijos fakultete, Fizikinės Chemijos katedroje šią sritį pirmasis pradėjo tyrinėti prof. Gintaras Baltrūnas. Jo pagrindinis darbo tikslas buvo suformuoti elektrochemiškai PANI plėvelę ant Au ir Pt elektrodų, naudojant ciklines voltamperometrijos metodą bei išnagrinėti polimero savybes, naudojant elektrocheminio impedanso metodą.

Kadangi šie metalai yra santykinai brangūs, todėl šiame darbe buvo bandoma parinkti optimalias sąlygas polianilino sluoksnio formavimuisi ant titano, elektrochemiškai anoduoto titano ir pieštukinio grafito elektrodų. Be to, buvo tiriamas  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$  oksidacijos/redukcijos procesas ant Au elektrodo modifikuoto elektrai laidžiu polimeru – PANI.

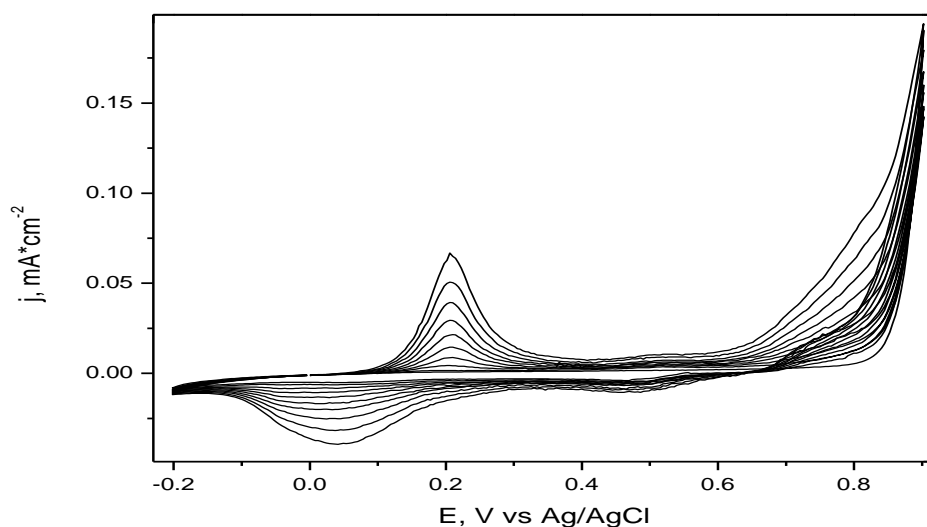
#### 3.1 Anilino elektrocheminė polimerizacija ant pieštukinio grafito elektrodo

Kaip jau buvo minėta, anilino elektrocheminė polimerizacija labiausiai yra ištirta ant inertinių metalų. Tokie elektrodai ganėtinai brangūs, dėl to buvo nuspręsta pakeisti juos pigesniais, gerai prieinamais – pieštukinio grafito elektrodais, ir ištirti anilino elektropolimerizaciją sieros ir perchloro rūgštyje. Kaip yra žinoma grafitas yra minkštas, tačiau laidus elektros srovei, o tai vienas pagrindinis reikalavimas vykdant elektrocheminę anilino polimerizaciją.

##### 3.1.1 Potencialo skleidimo ribų įtaka PANI formavimuisi

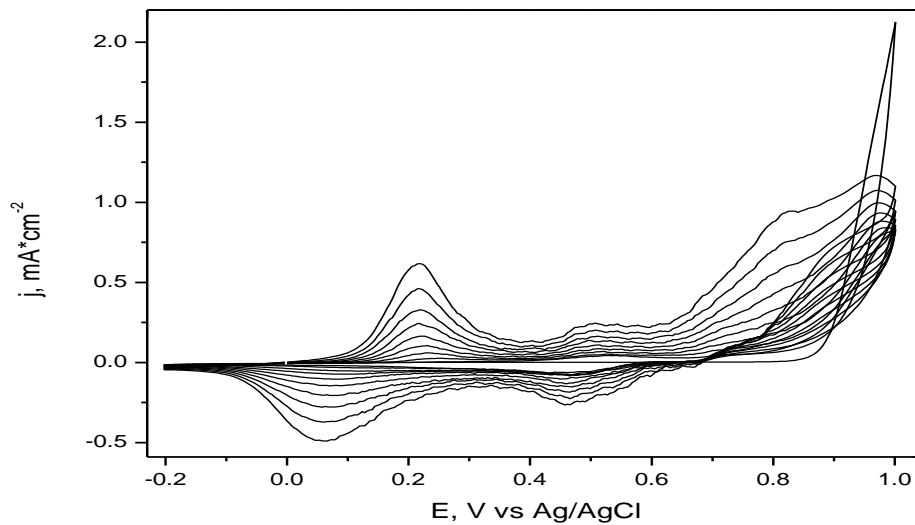
Pirmoji užduotis prieš pradėdant anilino elektrocheminę polimerizaciją ant pieštukinio grafito elektrodo yra parinkti tinkamą potencialo skleidimo intervalą. Yra žinoma, kad didinat potencialo skleidimo ribas į teigiamesnę pusę, polimerizacija greitėja, tačiau tuo pačiu metu intensyviai vyksta ir PANI

destrukcija. Anilino polimerizacija ant inertinių metalų vyksta  $0 \div 1$  V potencialų intervale, tačiau tam kad įsitinkinti ar ši tendencija galioja ir pieštukinio grafito elektrodo atveju, buvo užrašomos ciklinės voltamperinės kreivės. Norint parinkti optimalias potencialo skleidimo ribas, buvo atlikti eksperimentai, pasirenkant pastovų potencialo skleidimo greitį (50 mV/s) bei pastovų potencialo skleidimo ciklų skaičių (10 ciklų) tiek sieros rūgšties (12, 13, 14 pav.), tiek perchloro rūgšties (15, 16, 17 pav.) tirpaluose.

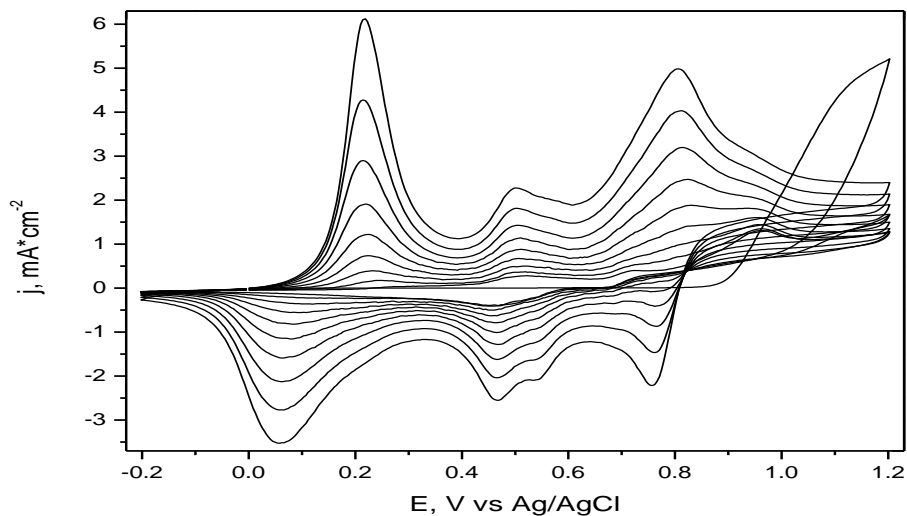


**12 Pav.** Polianilino ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant pieštukinio grafito elektrodo 0,5 M  $H_2SO_4$  + 0,05 M anilino tirpale. Potencialo skleidimo greitis 50 mV/s. Skleidžiamo potencialo ribos nuo -0,2 iki 0,9 V.





**13 Pav.** Polianilino ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant pieštukinio grafito elektrodo  $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,05\text{ M}$  anilino tirpale. Potencialo sklaidimo greitis  $50\text{ mV/s}$ . Skleidžiamo potencialo ribos nuo  $-0,2$  iki  $1\text{ V}$ .

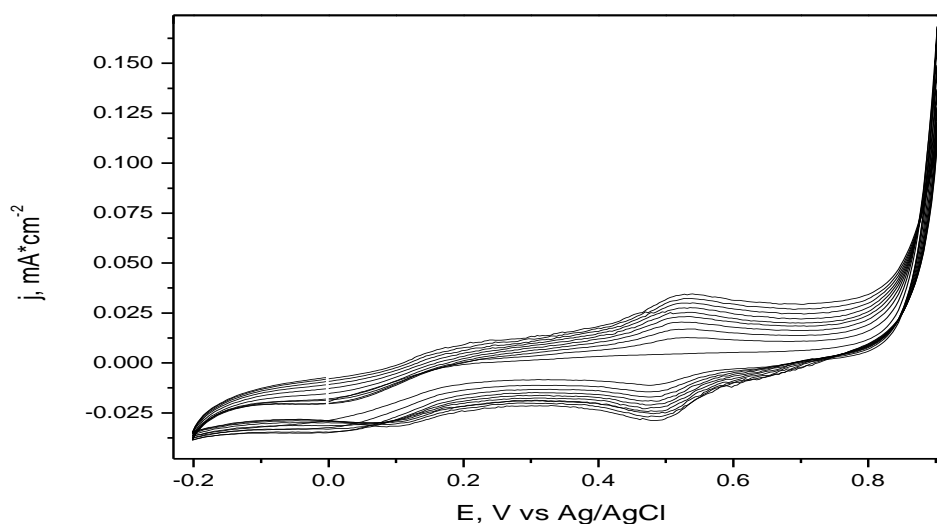


**14 Pav.** Polianilino ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant pieštukinio grafito elektrodo  $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,05\text{ M}$  anilino tirpale. Potencialo sklaidimo greitis  $50\text{ mV/s}$ . Skleidžiamo potencialo ribos nuo  $-0,2$  iki  $1,2\text{ V}$ .

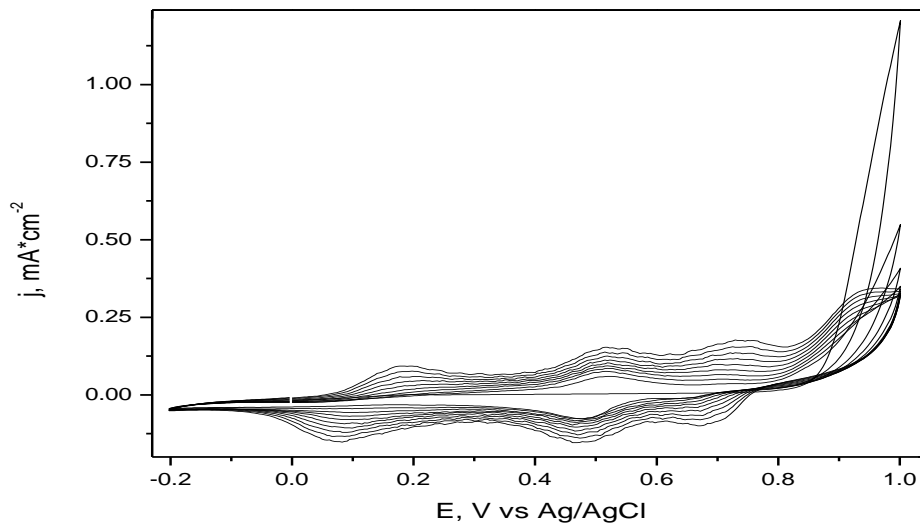
Kaip matome iš pateiktų paveikslų, vykdant anilino elektrocheminę polimerizaciją sieros rūgštyje, sklaidžiant potencialą  $-0,2 \div 0,9\text{ V}$  intervale, stebima tik viena smailė anodinėje dalyje (12 pav.), tačiau didinant sklaidžiamo potencialo ribas, stebimos jau dvi neryškios smailės anodinėje

dalyje (13 pav.). Padidinus skleidžiamo potencialo ribas iki 1,2 V, atsiranda trys smailės anodinėje dalyje (14 pav.) Kaip matyti iš 14 pav., srovės smailė ties 0,25 V yra didesnė nei ties 0,5 V ir 0,78 V. Tai gali reikšti, kad ant elektrodo paviršiaus nusėda laidus PANI sluoksnis. Taip pat buvo pastebėta, kad srovės tankio reikšmės didėja, siakančio ciklo metu, nepriklausomai nuo potencialo skleidimo intervalo.

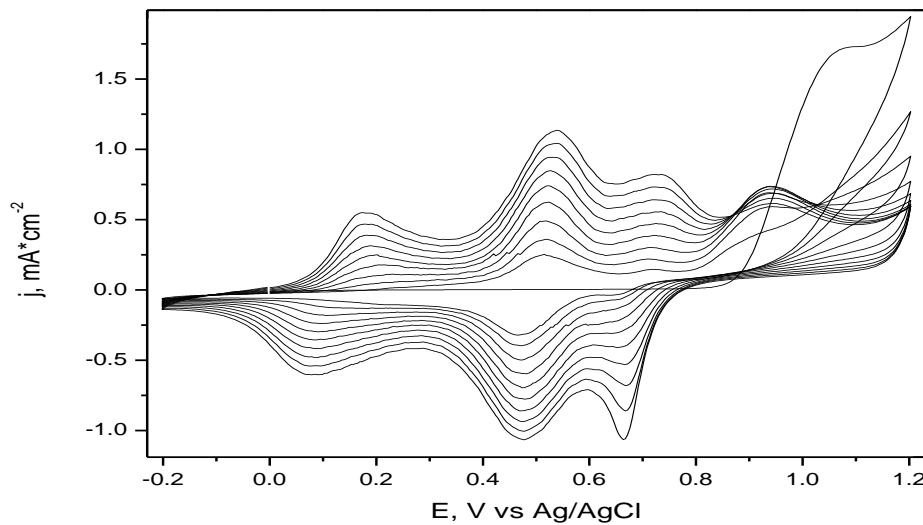
Vykiant PANI elektrocheminę polimerizaciją perchloro rūgštyje (17 pav.) ir skleidžiant potencialą iki 1,2 V, stebimos didesnės anodinių srovių smailės atitinkamai ties 0,55 V ir 0,75 V, nei ties 0,2 V. Iš to galima daryti išvadą, kad šiuo atveju susidaro daugiau PANI skilimo produktų. Tuo tarpu, skleidžiant potencialą iki 1 V visų smailių aukštis yra beveik vienodas.



**15 Pav.** Polianilino ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant pieštukinio grafito elektrodo 0,5 M HClO<sub>4</sub> + 0,05 M anilino tirpale. Potencialo skleidimo greitis 50 mV/s. Skleidimo potencialo ribos nuo -0,2 iki 0,9 V.



**16 Pav.** Polianilino ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant pieštukinio grafito elektrodo 0,5 M HClO<sub>4</sub> + 0,05 M anilino tirpale. Potencialo skleidimo greitis 50 mV/s. Skleidomo potencialo ribos nuo -0,2 iki 1 V.



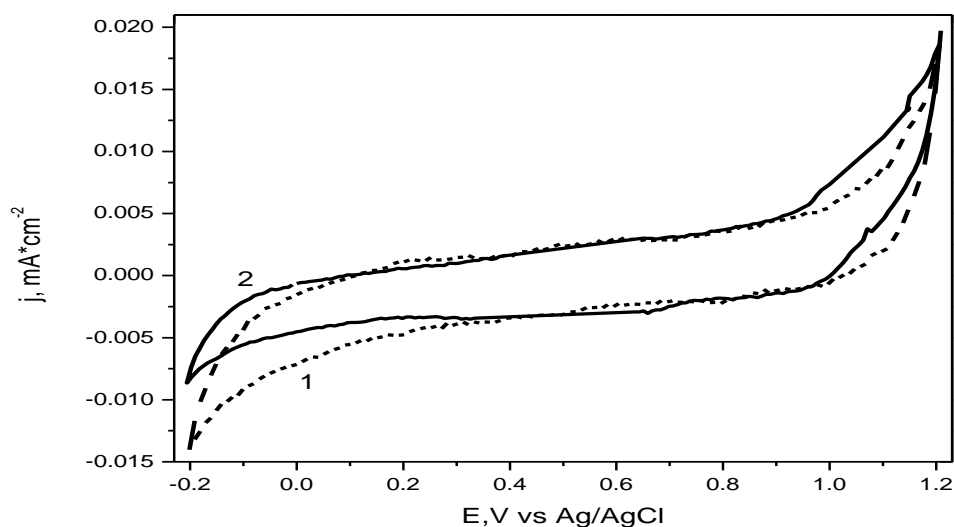
**17 Pav.** Polianilino ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant pieštukinio grafito elektrodo 0,5 M HClO<sub>4</sub> + 0,05 M anilino tirpale. Potencialo skleidimo greitis 50 mV/s. Skleidomo potencialo ribos nuo -0,2 iki 1,2 V.

Iš gautų ciklinės voltamperogramos kreivių matome, kad nepriklausomai nuo pasirinktos rūgšties tirpalo (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ar HClO<sub>4</sub>), potencialo skleidimo ribos įtakoja anilino elektrocheminę polimerizaciją. Tik parinkus

atitinkamas potencialo skleidimo ribas galima tikėtis, kad anilino elektropolimerizacijos oksidacijos/redukcijos procesas vyksta pilnai.

### 3.1.2 Anilino elektrocheminės polimerizacijos stadijos

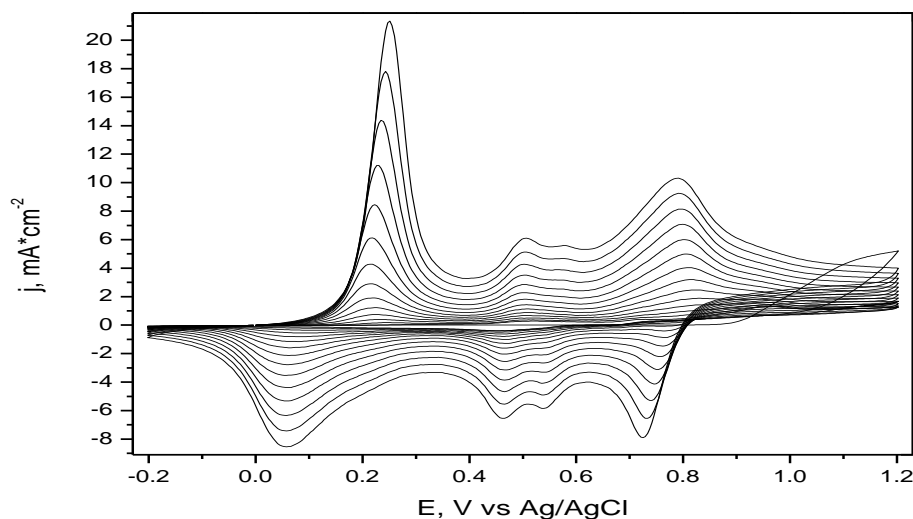
Atliekant anilino elektropolimerizaciją, buvo užrašomos ciklinės voltamperometrijos kreivės 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ir 0,5 M HClO<sub>4</sub> rūgštyse, esant pastoviam 50 mV/s potencialo skleidimo greičiui. Potencialo skleidimo ribos buvo parinktos -0,2 ÷ 1,2 V intervale. Kaip matyti iš gautų rezultatų (18 pav.), sieros rūgštyje (1 kreivė) ir perchloro rūgštyje (2 kreivė) nubrėžtose voltamperogramose nestebimos jokios smailės. Tai patvirtina, jog ciklinimo metu ant pieštukinio grafito elektrodo nevyksta jokie oksidacijos/redukcijos procesai.



**18. Pav.** Ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant pieštukinio grafito elektrodo 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 kreivė) ir 0,5 M HClO<sub>4</sub> (2 kreivė) tirpaluose, esant potencialo skleidimo greičiui 50 mV/s.

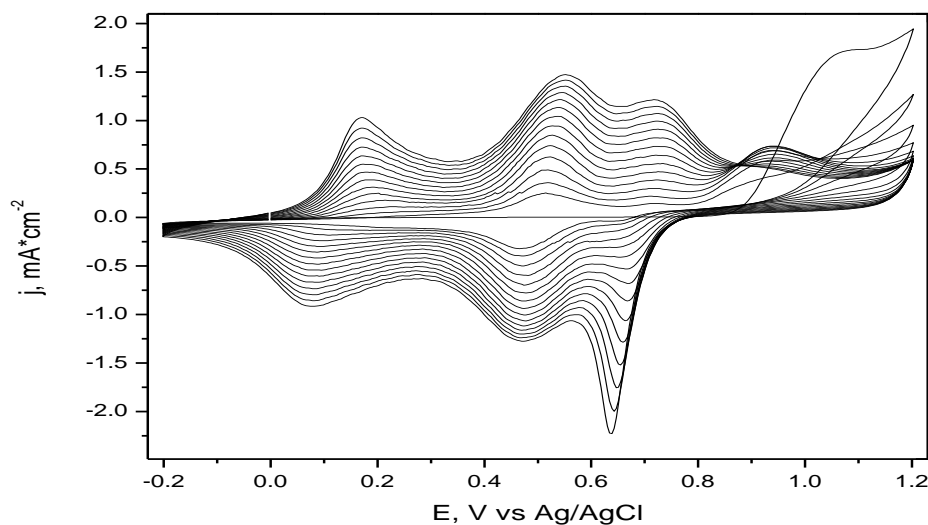
Nustačius tinkamas potencialų ribas, buvo nusodinamos polimerinės dangos sieros ir perchloro rūgščių tirpaluose, turinčiuose 0,05 M anilino. Polimero formavimasis buvo kontroliuojamas pagal atsirandančius anodinius ir katodinius srovės maksimumus. Vizualiai stebimas, pakankamai storas

polianilino sluoksnis sieros rūgštyje susiformuoja po 7 – 10 ciklų, o perchloro rūgštyje po 15 – 20 ciklų. Didinat ciklų skaičių ciklinėse voltamperogramose stebimas srovės smailių didėjimas, kol polimero susidarymo ir irimo greičiai susilygina. 19 ir 20 paveiksluose pateiktos ciklinės voltamperogramos, nustatytos anilino elektropolimerizacijos metu.



**19 Pav.** Polianilino ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant pieštukinio grafito elektrodo 0,5 M  $H_2SO_4$  + 0,05 M anilino tirpale. Potencialo skleidimo greitis 50 mV/s.

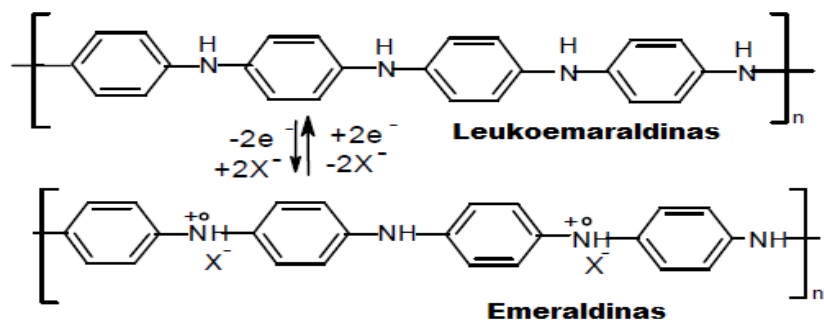
Nustatytose ciklinėse voltamperogramose išryškėja keletas smailių, kurios atsiranda dėl PANI elektrocheminės oksidacijos proceso sudėtingumo. Smailės, susidarančios anodinėje pusėje parodo, kad vyksta polimero oksidacijos procesas, o katodinėje pusėje – redukcijos procesas. Didėjant ciklų skaičiui, didėja ir srovės reikšmės, o taip pat skiriasi ir polimerizacijos kreivės forma, priklausomai nuo polimerizacijai naudojamo elektrolito.



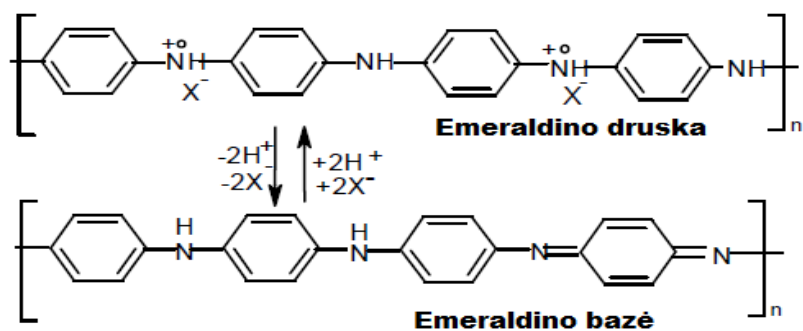
**20 Pav.** Polianilino ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant pieštukinio grafito elektrodo 0,5 M  $HClO_4$  + 0,05 M anilino tirpale. Potencialo skleidimo greitis 50 mV/s.

Svarbu pabrėžti tai, kad skirtingose rūgštyse nustatytų ciklinių voltamperogramų anodinės srovės smailės išsidėsto nevienodai, ir jų reikšmės žymiai skyriasi, priklausomai nuo ciklų skaičiaus. Sieros rūgštyje aukščiausios stebimos smailės anodinėje dalyje (ties 0,25 V) srovės tankis siekia 21  $mA/cm^2$ . Tuo tarpu, perchloro rūgštyje stebima didžiausia srovės tankio reikšmė anodinėje dalyje ties 0,55 V, siekia vos 1,5  $mA/cm^2$ .

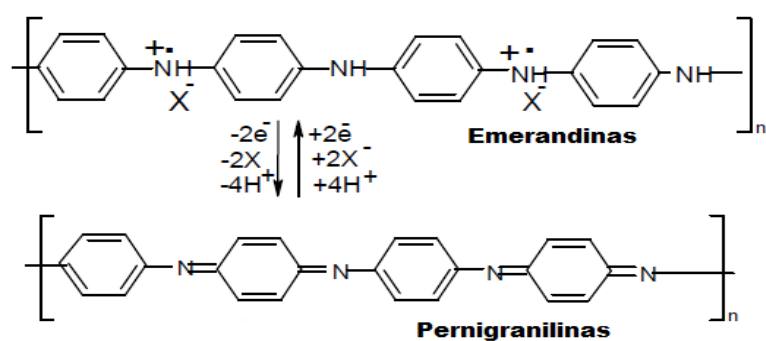
Kaip buvo minėta literatūrinėje dalyje [1.2 skyriuje] polimero oksidacija vyksta sudėtingai, nes jos metu kartu vyksta ne tik oksidacijos/redukcijos reakcijos, bet ir deprotonizacijos reakcija, kurios metu yra pašalinamas protonas. Analizuojant gautus rezultatus ant pieštukinio grafito elektrodo, galima teigti, kad PANI sluoksnis, kuris formuojasi esant elektrodo potencialui mažesniau negu 0,25 V yra redukuotoje nelaidžioje leukoemeraldino (LEB) formoje. Skleidžiant potencialą nuo 0,25 iki 0,75 V, vyksta PANI oksidacija iki pusiau laidžios oksiduotos PANI formos – emeraldino (EM) [103]:



Emeraldino struktūros PANI nėra stabilios formos. Po tam tikrų pertvarkymų grandinėje jis gali egzistuoti kaip emeraldino bazė arba emeraldino druska [103]:

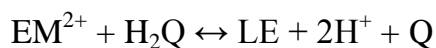
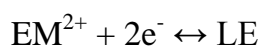
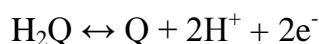


Esant potencialo vertėms nuo 0,75 V iki 1,2 V, emeraldino forma oksiduojasi iki pilnai oksiduotos pernigranilino (PG) formos, o esant didesnėms potencialo reikšmėms vyksta grandinės trūkinėjimas[103]:



Sudėtingiausiai anilino polimerizacija vyksta 0,4 ÷ 0,6 V potencialų srityje. Čia stebimas antrasis oksidacinis srovės maksimumas, kuris atitinka polimero degradavimosi bei šalutinių produktų susidarymo potencialų sritį. Šie procesai gali būti priskirti benzochinono/hidrochinono (BQ/HQ) ir p-

aminofenolio/benzochinonimino (PAP/QI) oksidacijos/redukcijos reakcijoms. Anilino elektrocheminės oksidacijos metu kartu vyksta ir skilimo produkto H<sub>2</sub>Q (p-hidrochinonas) adsorbcija, kuri galima rūgštiniuose tirpaluose. Todėl, kuo labiau išvystytas paviršius, tuo daugiau susidaro emeraldino druskos katijonų EM<sup>+2</sup> ir lengviau adsorbuojasi H<sub>2</sub>Q. Ant padengtų PANI sluoksniu elektrodų, H<sub>2</sub>Q oksidacijos reakcija vyksta toje pačioje potencialų srityje, kurioje susidaro laidi emeraldino forma ir kartu vyksta šios reakcijos [104]:



Iš pateiktų lygčių galima teikti, kad vienu metu vyksta ne tik emeraldino formos perėjimas į leukoemeraldiną, bet ir kitos šalutinės reakcijos. Šalutinių reakcijų įtaka aprašyta literatūrinėje dalyje [1.2 skyriuje].

Galima teigti, kad H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale elektropolimerizacija ir destrukcija vyksta greičiau, negu HClO<sub>4</sub> tirpale. Destrukcijos greičio skirtumus apsprendžia anijono hidrofobiškumas. Labiau hidrofobinis anijonas stipriau susiriša su azoto katijonradikalu ir blokuoja jį nuo nukleofilinės vandens atakos.

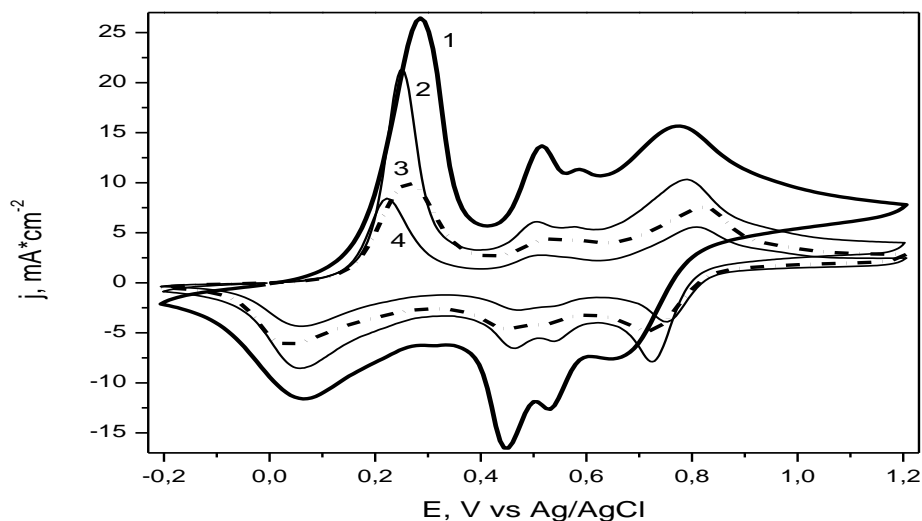
Norint gauti kokybiškas polimero dangas tolymesniams tyrimams, reikia atsižvelgti ne tik į elektrolito ar monomero savybes, bei jų koncentracijas, bet ir parinkti optimalias sąlygas elektrocheminei polimerizacijai.

### 3.1.3 Potencialo skleidimo greičio įtaka PANI formavimuisi

Norint suformuoti tinkamą PANI sluoksnį, svarbu nustatyti optimalų potencialo skleidimo greitį. Tuo tikslu buvo braižomos ciklinės voltamperogramos esant skirtingiems potencialo skleidimo greičiams sieros rūgšties (21 pav.) ir perchloro rūgšties (23 pav.) tirpaluose. Didinant potencialo



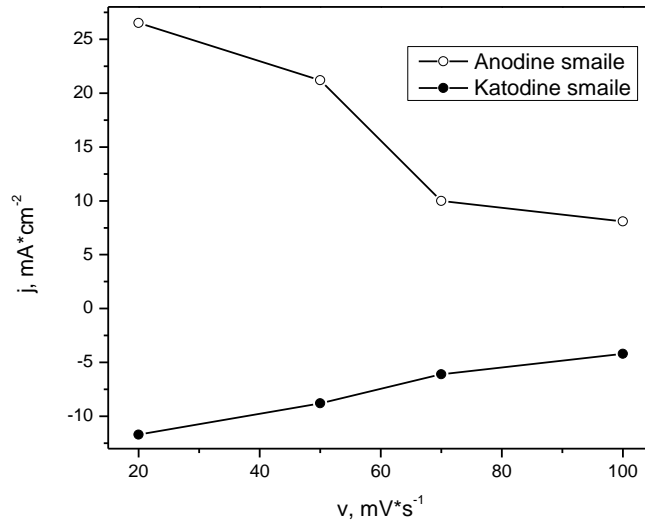
skleidimo greitį sieros rūgštyje anilino elektropolimerizacijos srovės reikšmės mažėja.



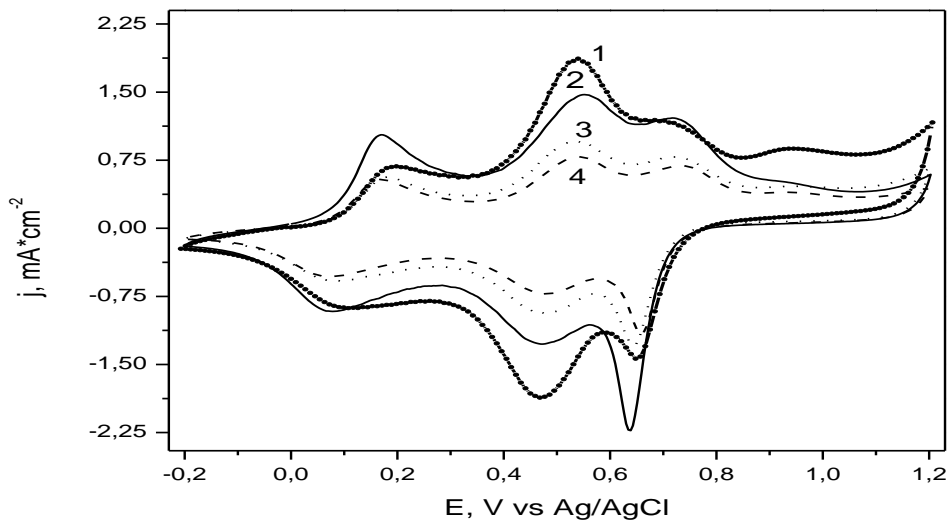
**21 Pav.** Polianilino ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant pieštukinio grafito elektrodo  $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,05\text{ M}$  anilino tirpale esant skirtingiems potencialo skleidimo greičiams ( $\text{mV/s}$ ): 1 – 20; 2 – 50; 3 – 70 ir 4 – 100.

Kaip matyti iš 21 pav.,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpale nustatytų anodinių srovių smailės ties  $0,25\text{ V}$  mažėja, didinant potencialo skleidimo greitį. Be to, ties šiuo potencialu išryškėjanti smailė yra didesnė nei ties teigiamesniais potencialais ( $0,5$ ;  $0,6$  ir  $0,74\text{ V}$ ) matomos anodinių srovių smailės. Galima teigti, kad  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpale, mažėjant potencialo skleidimo greičiui galima suformuoti daugiau elektrai laidžios PANI dangos. Tai galima paaiškinti tuo, kad skleidžiant potencialą mažesniu greičiu daugiau monomero prisijungia prie polimero grandinės. Skleidžiant potencialą didesniu greičiu yra gaunama mažiau elektrai laidžios PANI dangos. Eksperimentų metu buvo pastebėta, kad skleidžiant potencialą mažesniu greičiu PANI dangos gaunamos kompaktiškos, gerai prigludusios prie paviršiaus. Tuo tarpu, esant didesniems potencialo skleidimo greičiams gaunamos puresnės mažiau kompaktiškos PANI dangos. Ryškiausias patebėjimas, kad srovės tankio reikšmės didėja mažėjant potencialo skleidimo greičiui gali paaiškinti 22 pav. Šiame paveiksle yra pateikta anodinės (ties  $0,22$

÷ 0,32 V) ir katodinės (ties 0,01 ÷ 0,08 V) srovės maksimumo priklausomybė nuo potencialo skleidimo greičio esant 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ir 0,05 M anilino tirpale.



**22 pav.** Anodinių ir katodinių srovių maksimumų priklausomybės nuo potencialo skleidimo greičio, nustatytos naudojant PANI modifikuotą pieštukinio grafito elektrodą.



**23 Pav.** Polianilino ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant pieštukinio grafito elektrodo 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,05 M anilino tirpale esant skirtingiems potencialo skleidimo greičiams mV/s: 1 – 20; ,2 – 50; 3 – 70 ir 4 – 100.

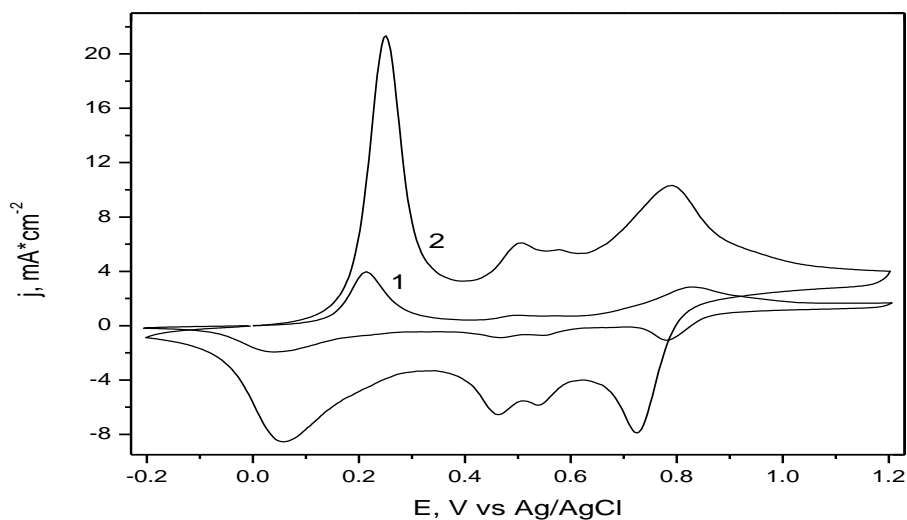
Lyginant gautus rezultatus naudojant  $\text{HClO}_4$  tirpalą (23 pav.) pastebėta, kad galioja vienoda potencialo skleidimo greičio priklausomybė PANI formavimuisi, kaip ir naudojant  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpalą. Smailių aukštis bei jų padėtis labai skiriasi, o ypač anodinėje dalyje, kur didinant skleidimo greitį, pirmoji redukuotos PANI anodinės srovės smailė ties 0,2 V išnyksta (tampa labai plati). Aiškiai išsiskiriančios anodinės srovės smailės ties 0,53 V, nepriklausomai nuo potencialo skleidimo greičio, rodo kad naudojant anilino elektropolimerizacijai  $\text{HClO}_4$  tirpalą vyrauja nepageidaujami degradacijos procesai.

Apibendrinant galima teigti, kad perchloro rūgštyje elektrochemiškai formuojant PANI, gaunamos kompaktiškos gerai sukibusios su grafito paviršiumi dangos. Didinant potencialo skleidimo greitį, gaunamos storesnės PANI dangos, o kartu daugiau susidaro šalutinių produktų.

### 3.1.4 Anilino koncentracijos įtaka PANI dangų formavimuisi

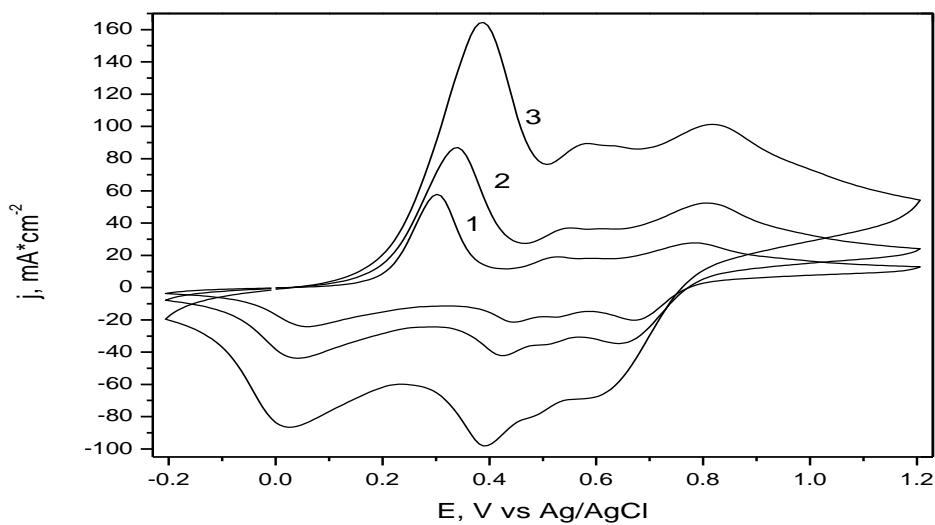
Norint iširti anilino koncentracijos įtaką PANI dangų formavimuisi, anilino elektropolimerizacija buvo atliekama skirtingos sudėties tirpaluose: 0,02; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2 M anilino ir 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  arba 0,5 M  $\text{HClO}_4$ .

Nubraižius PANI ciklinės voltamperines kreives buvo nustatyta, kad (24 ir 25 pav.) didėjant anilino koncentracijai, didėja ir anodinės srovės reikšmės. Tai yra, kuo mažesnė anilino koncentracija, tuo smailių aukštis yra mažesnis. Taip pat buvo pastebėta, kad didinant monomero koncentraciją, smailių padėtis pasislenka į teigiamesnių potencialų pusę. Visur išlieka tendencija, kad smailės ties 0,23 ÷ 0,4 V įgyja didžiausias vertes.



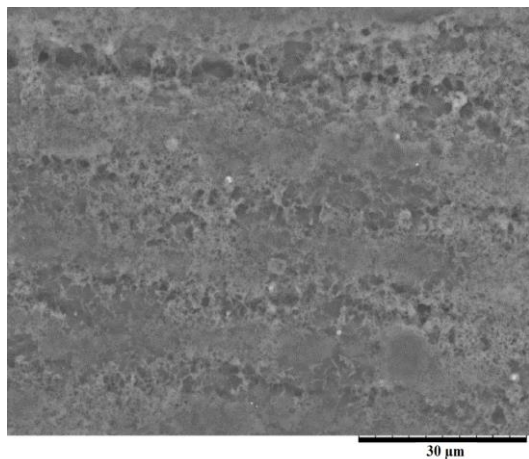
**24 Pav.** Polianilino ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant pieštukinio grafito elektrodo 0,5 M  $H_2SO_4$  tirpale, esant skirtingoms anilino koncentracijoms: 1 – 0,02 M; 2 – 0,05 M. Potencialo sklaidimo greitis 50 mV/s.

Apie anilino koncentracijos įtaką PANI dangų kokybei galima spręsti analizuojant elektrodo paviršiaus morfologiją skenuojančios elektroninės mikroskopijos metodu (SEM). Iš 26 pav. pateiktų vaizdų galime matyti, kad didėjant anilino koncentracijai, PANI plėvelės porėtumas mažėja šiek tiek didėjant porų skersmeniui. Esant didelėms anilino koncentracijoms (0,15 ir 0,2 M), PANI dangos formuojasi purios struktūros. Kai anilino koncentracija mažesnė (nuo 0,02 iki 0,1 M), susiformavęs polimeras elektrodo paviršiuje pasiskirsto nevienodai.

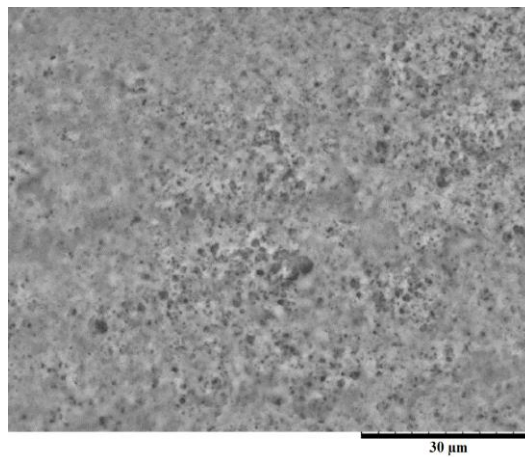


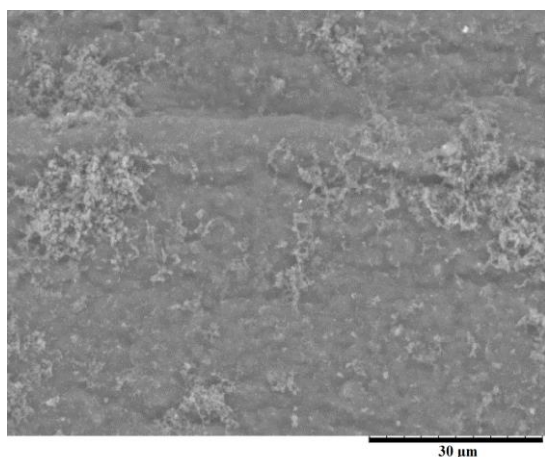
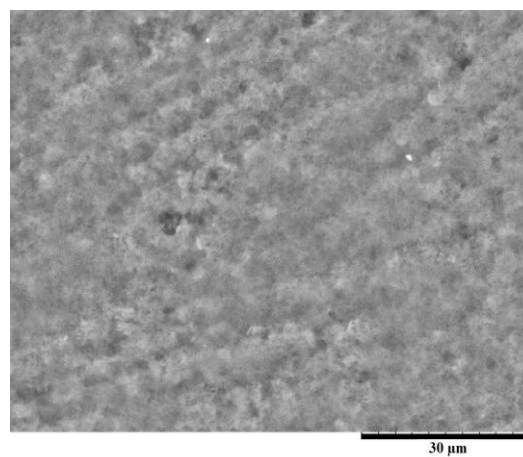
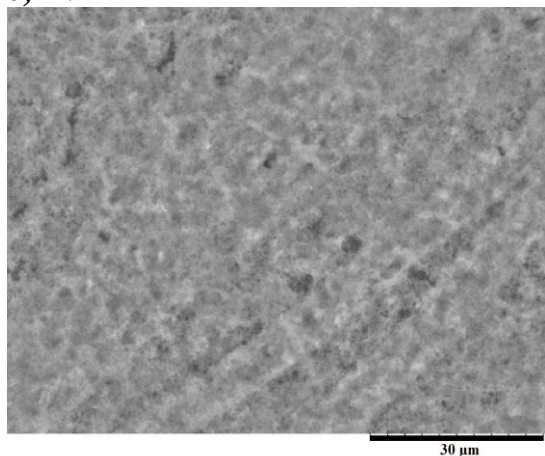
**25 Pav.** Polianilino ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant pieštukinio grafito elektrodo 0,5 M  $H_2SO_4$  tirpale, esant skirtingoms anilino koncentracijoms: 1 – 0,1 M; 2 – 0,15 M; 3 – 0,2 M. Potencialo sklaidymo greitis 50 mV/s.

**0,02M**



**0,05M**

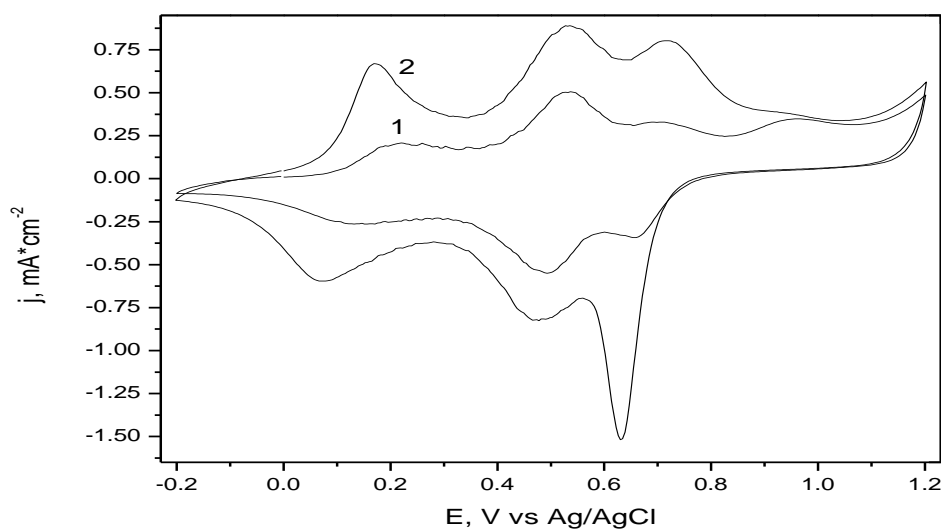


**0,1 M****0,15 M****0,2 M**

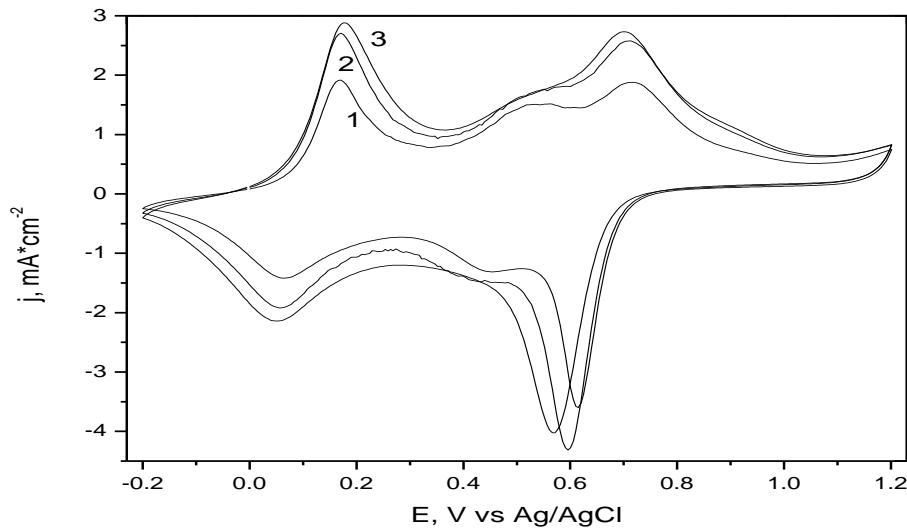
**26 Pav.**  $H_2SO_4$  tirpaluose su skirtingomis anilino koncentracijomis suformuotų PANI dangų paviršiaus SEM vaizdai. Anilino koncentracijos nurodytos virš SEM paveikslėlių.

Formuojant PANI  $HClO_4$  rūgšties tirpale, anilino koncentracijos įtaka nedaug skiriasi nuo nustatytos  $H_2SO_4$  tirpale. Nubraižius ciklines voltamperogramas, pastebėta (27 ir 28 pav.), kad didinat anilino koncentraciją, didėja ir anodinių srovių vertės. 27 pav. pateiktose kreivėse matome, kad esant anilino koncentracijai 0,02 ir 0,05 M, anodinių srovių smailių aukštis ties 0,19 V didėja nuo 0,125 iki 0,7  $mA/cm^2$ . Kai anilino koncentracija yra tokia maža, smailės ties 0,52 V anodinėje dalyje yra didesnės, negu ties 0,19 ir 0,71 V. Tai gali reikšti, kad vyksta ne oksidacijos/redukcijos procesai, o degradacijos procesas, kurio metu susidaro šalutiniai produktai. Be to anodinėje dalyje yra

stebima vienoda tendencija tarp smalių, t.y. visais atvejais smailė ties 0,19 V turi mažiausią srovės tankio reikšmę. Tačiau katodinėje dalyje smalių padėtis bei aukštis priklauso nuo koncentracijos. Toliau didinant anilino koncentraciją, nuo 0,1 iki 0,2 M, anodinių srovių smalių aukštis ties 0,18 V siekia atitinkamai 1,8; 2,7 ir 2,9 mA/cm<sup>2</sup>. Esant didesnėms nei 0,05 M anilino koncentracijoms, smalių aukštis bei jų padėtis pasikeičia. Smailė ties 0,18 V yra aukštesnė negu ties 0,74 V, vadinasi šiuo atveju susidaro daugiau PANI, negu šalutinių produktų. Tai pat galima pastebėti, kad esant 0,2 M anilino koncentracijai, anodinės srovės smailė ties 0,53 V išnyksta.



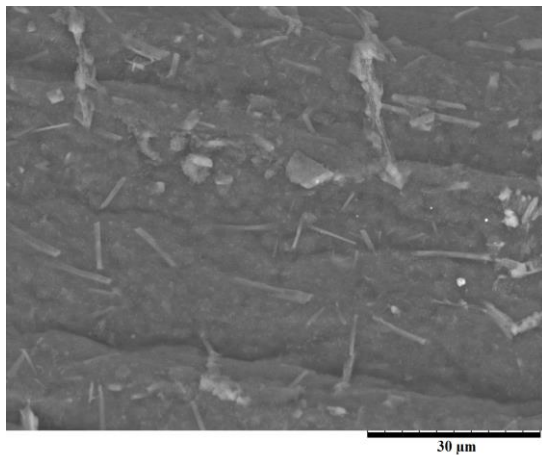
**27 Pav.** Polianilino ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant pieštukinio grafito elektrodo 0,5 M M HClO<sub>4</sub> tirpale, esant skirtingoms anilino koncentracijoms: 1 – 0,02 M; 2 – 0,05 M. Potencialo skleidimo greitis 50 mV/s.



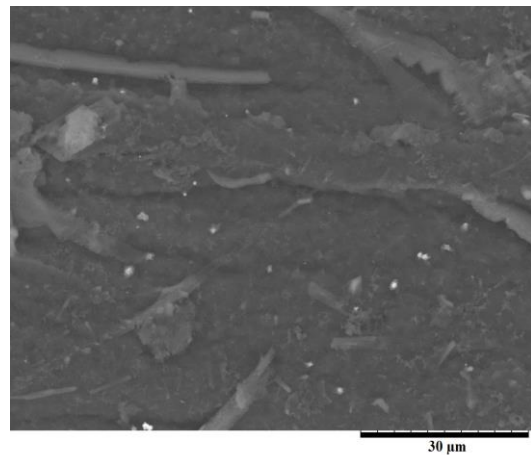
**28 Pav.** Polianilino ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant pieštukinio grafito elektrodo 0,5 M  $\text{HClO}_4$  tirpale, esant skirtingoms anilino koncentracijoms: 1 – 0,1 M; 2 – 0,15 M; 3 – 0,2 M. Potencialo skleidimo greitis 50 mV/s.

PANI sluoksnių suformuotų  $\text{HClO}_4$  tirpale, esant skirtingoms anilino koncentracijoms morfologijos tyrimai skenuojančios elektroninės mikroskopijos metodu parodė (29 pav.), kad gaunama polimero plėvelė yra gerai prigludusi prie paviršiaus, ir atkartoja pieštukinio grafito elektrodo paviršiaus reljefą. Didinant anilino koncentraciją, gaunamos storesnės PANI dangos.

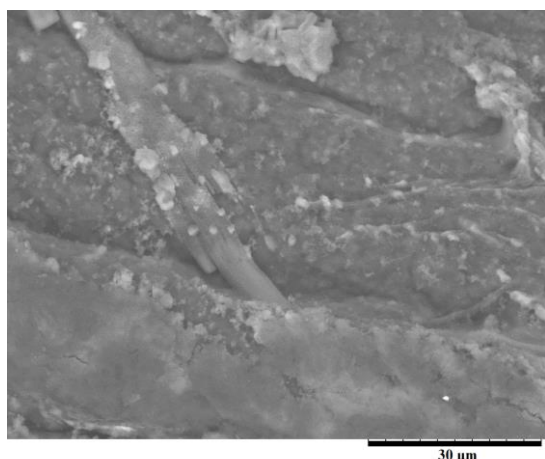
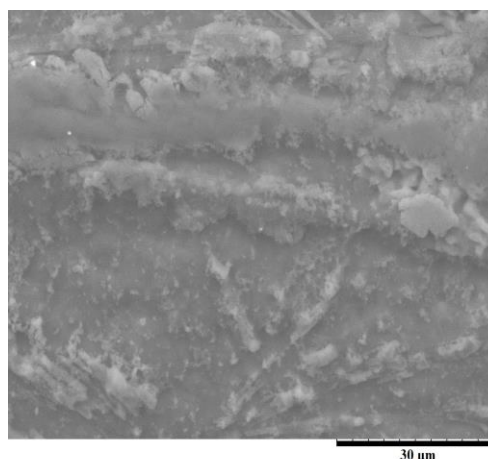
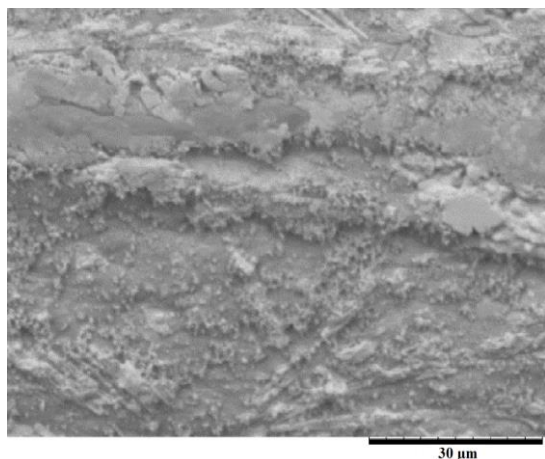
**0,02M**



**0,05M**





**0,1 M****0,15 M****0,2 M**

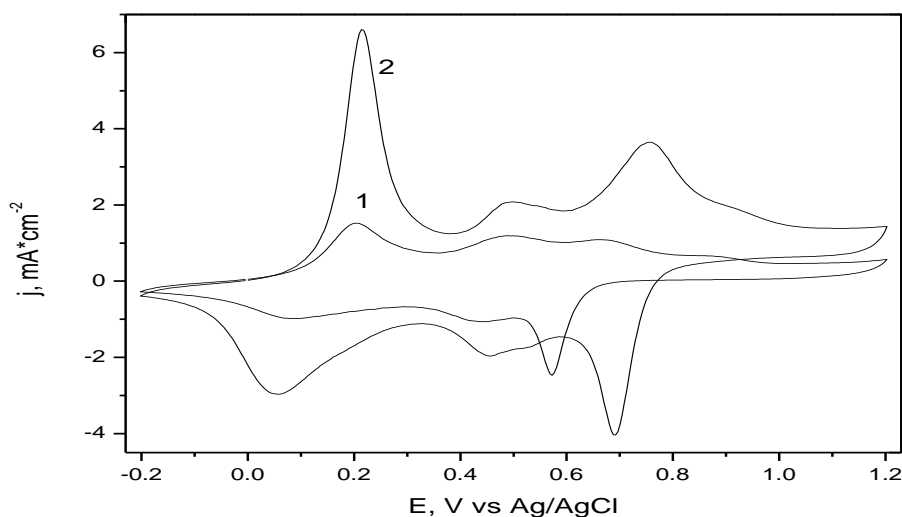
**29 pav.**  $\text{HClO}_4$  tirpaluose su skirtingomis anilino koncentracijomis suformuotų PANI dangų paviršiaus SEM vaizdai. Anilino koncentracijos nurodytos virš SEM paveikslėlių.

### 3.1.5 Rūgšties koncentracijos įtaka PANI dangų formavimui

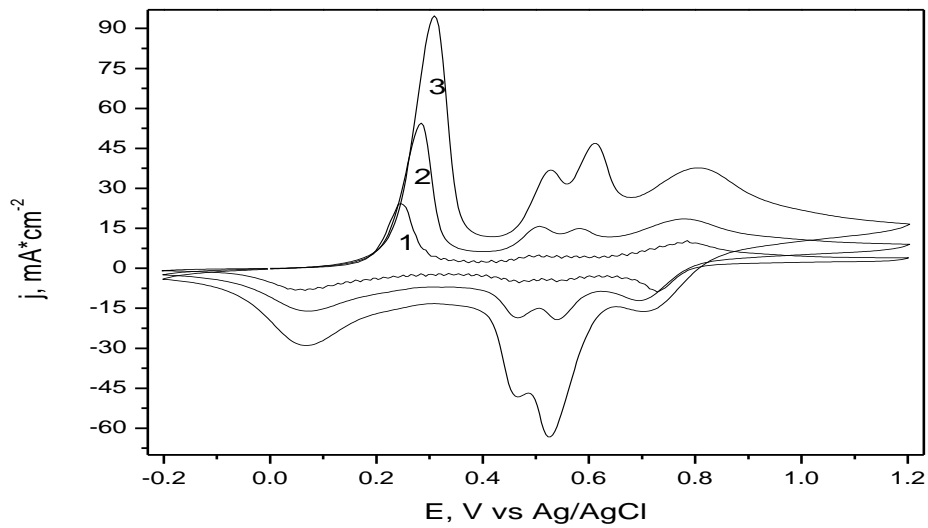
Rūgšties koncentracijos įtaka PANI dangų elektrocheminiam formavimui buvo nustatyta braižant ciklines voltamperogramas skirtingos sudėties tirpaluose: 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  arba  $\text{HClO}_4$  ir 0,05 M anilino.

30 ir 31 pav. pateiktos PANI ciklinės voltamperogramos, nustatytos skirtingos koncentracijos  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpaluose. Kaip matome iš pateiktų ciklinių voltamperogramų, didėjant  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rūgšties koncentracijai, didėja anodinės

srovės reikšmės ir kartu pasikeičia kreivės forma. Galima pastebėti, kad smailės ties 0,24 ÷ 0,27 V didėja nuo 1,5 iki 95 mA/cm<sup>-2</sup> didinant H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rūgšties koncentraciją, o taip pat tolygiai pasislenka į teigiamesnę potencialo pusę. Esant mažoms H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> koncentracijoms (maždaug iki 0,5 M), ties 0,75 V esanti smailė yra didesnė, negu smailė esanti ties 0,5 V. Vadinasi, vykstant anilino elektrocheminei polimerizacijai ant elektrodo paviršiaus susidaro PANI sluoksnis. Didinant H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rūgšties koncentraciją iki 2 M stebime atvirkštinę tendenciją, nes šiuo atveju greičiausiai vyrauja šalutinių produktų susidarymo procesas, kuris vyksta lygiagrečiai su anilino oksidacijos/redukcijomis stadijomis. Galima teigti, kad H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> koncentracija turi didelę įtaką PANI dangos formavimuisi.

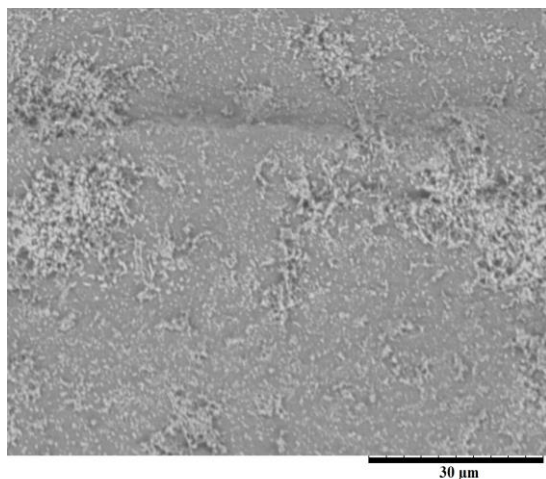
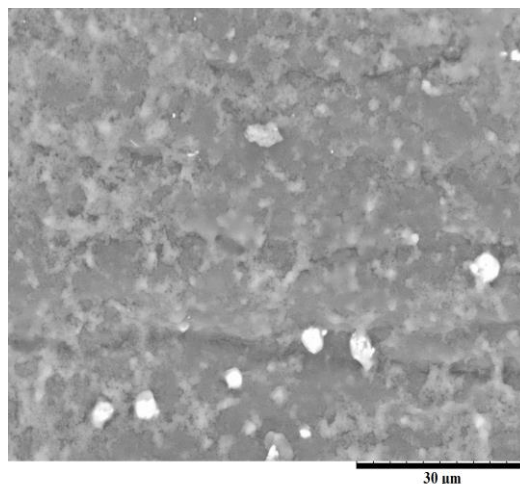
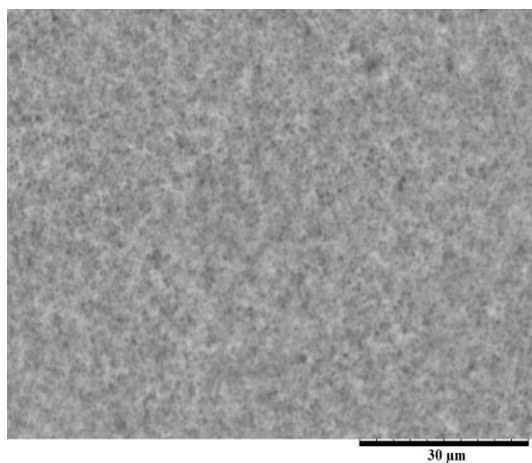
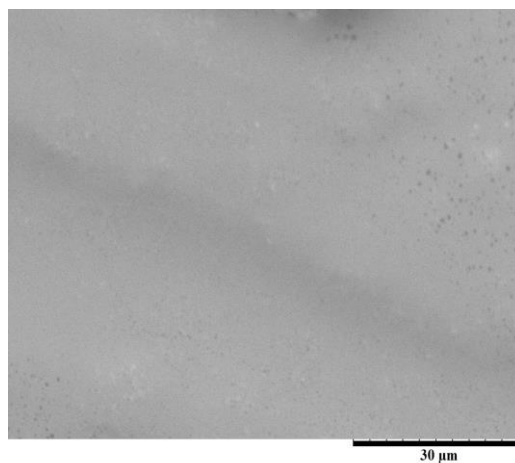


**30 Pav.** Polianilino ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant pieštukinio grafito elektrodo 0,05 M anilino tirpale, esant skirtingoms H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rūgšties koncentracijoms: 1 – 0,1 M; 2 – 0,3 M. Potencialo skleidimo greitis 50 mV/s.



**31 Pav.** Polianilino ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant pieštukinio grafito elektrodo 0,05 M anilino tirpale, esant skirtingoms  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rūgšties koncentracijoms: 1 – 0,5 M; 2 – 1 M; 3 – 2 M. Potencialo sklaidimo greitis 50 mV/s.

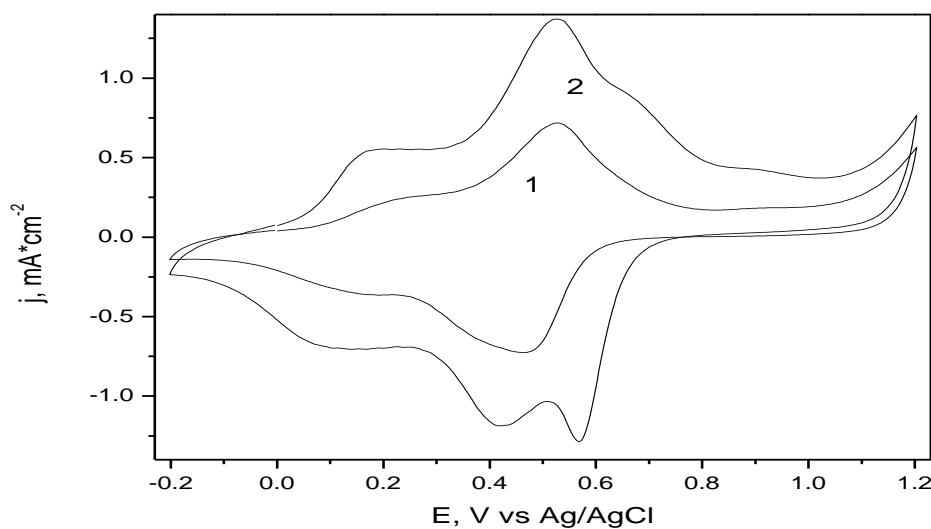
Kaip matome iš pateiktų SEM vaizdų (32 pav.), didėjant  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rūgšties koncentracijai, elektrodo paviršius yra tolygiau padengtas, negu esant mažesnėms koncentracijoms (0,1 ir 0,3 M). Kai  $\text{H}_2\text{SO}_4$  koncentracija lygi 2 M, PANI sluoksnis susiformuoja taip kompaktiškai, kad SEM nuotraukose praktiškai negalime pastebėti porų. Sumažinus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  koncentraciją iki 0,3 M, susiformavęs polimeras elektrodo paviršiuje pasiskirsto chaotiškai, tačiau galime pastebėti plėvelės purėtumą.

**0,1M****0,3M****1 M****2 M**

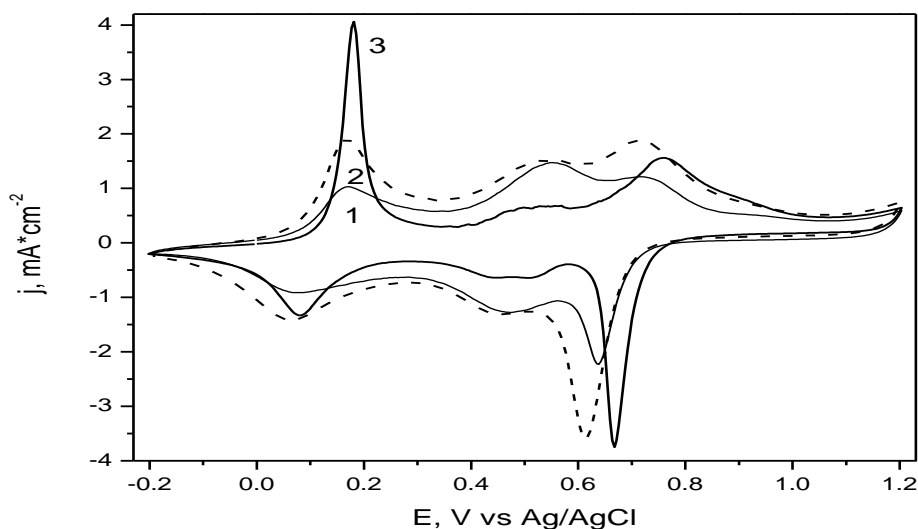
**32 pav.** Anilino tirpaluose su skirtingomis  $H_2SO_4$  rūgšties koncentracijoms suformuotų PANI dangų paviršiaus SEM vaizdai.  $H_2SO_4$  rūgšties koncentracijos nurodytos virš SEM paveikslėlių.

$HClO_4$  rūgšties koncentracijos įtakai įvertinti buvo braižomos ciklinės voltamperogramos (33 ir 34 pav.). Analizuojant gautas kreives buvo pastebėta, kad kuo mažesnė  $HClO_4$  koncentracija (0,1 ir 0,3 M) tuo sudėtingiau nustatyti tikslią smailių maksimumo vertę. Mažų koncentracijų  $HClO_4$  tirpale aiškiai dominuoja tik viena anodinės srovės smailė ties 0,53 V, kurios negalime tapatinti su PANI oksidacijos/redukcijos procesu. Šiuo atveju greičiausiai vyksta PANI degradacijos procesas. Tačiau didinant  $HClO_4$  rūgšties koncentracijas iki 2 M (34 pav.) yra stebimos trys smailės ties 0,19 ÷ 2,1; 0,51

÷ 0,56 ir 0,71 ÷ 0,78 V intervalo ribose, kurios atitinka anilino elektrocheminės polimerizacijos procesus. Smailė ties 0,19 ÷ 2,1 V atitinkamai didėja nuo 1 iki 4 mA/cm<sup>2</sup>, didėjant elektrolito koncentracijai. Esant 2 M HClO<sub>4</sub> rūgšties koncentracijai (34 pav., 3 kreivė) smailė ties 0,79 V įgauna didesnę reikšmę (1,5 mA/cm<sup>2</sup>), negu smailė ties 0,52 V, kurios srovės tankis yra 0,5 mA/cm<sup>2</sup>. Vadinasi, šio proceso metu ant elektrodo paviršiaus susidaro elektrai laidus polimero sluoksnis.

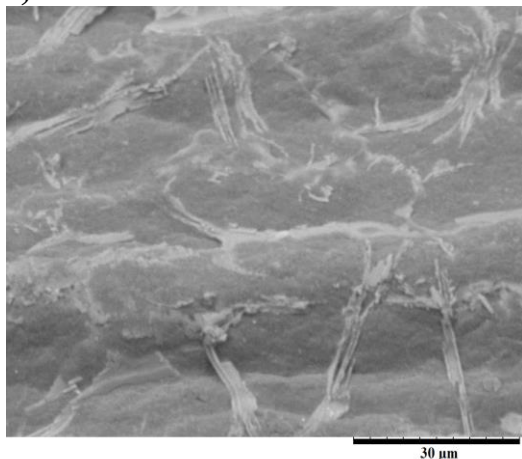
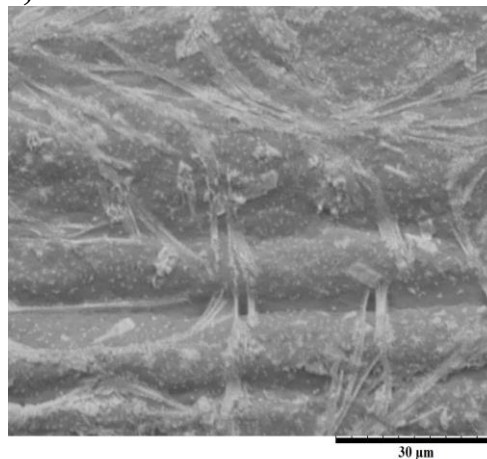
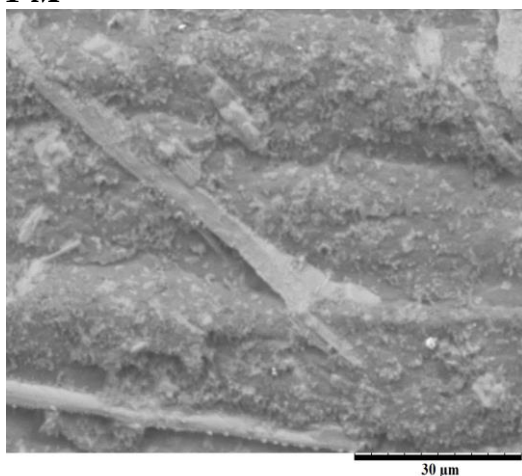
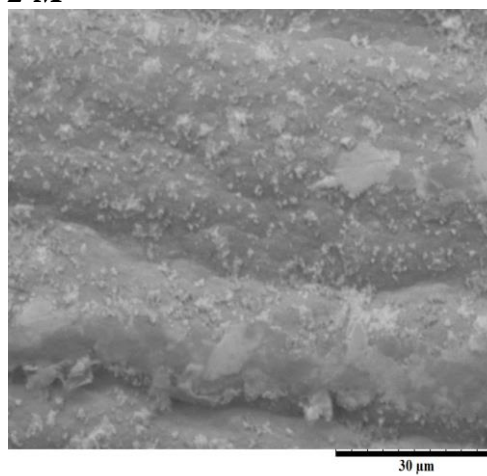


**33 Pav.** Polianilino ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant pieštukinio grafito elektrodo 0,05 M anilino tirpale, esant skirtingoms HClO<sub>4</sub> rūgšties koncentracijoms: 1 – 0,1 M; 2 – 0,3 – M. Potencialo skleidimo greitis 50 mV/s.



**34 Pav.** Polianilino ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant pieštukinio grafito elektrodo 0,05 M anilino tirpale, esant skirtingoms  $\text{HClO}_4$  rūgšties koncentracijoms: 1 – 0,5 M; 2 – 1 M; 3 – 2 M. Potencialo sklaidimo greitis 50 mV/s.

PANI sluoksnių suformuotų 0,05 M anilino tirpale, esant skirtingoms  $\text{HClO}_4$  rūgšties koncentracijoms morfologijos tyrimai SEM metodu parodė (35 pav.), kad gaunama polimero plėvelė yra gerai prigludusi prie paviršiaus ir atkartoja pieštukinio grafito elektrodo paviršiaus reljefą. Panašią tendenciją, galima buvo pastebėti tiriant anilino koncentracijos įtaka 0,5 M  $\text{HClO}_4$  tirpale (29 pav.). Apibendrinant gautus rezultatus, galima pasakyti, kad nepriklausomai nuo monomero ar elektrolito koncentracijos visais atvejais gaunama PANI plėvelė atkartoja elektrodo paviršių.

**0,1M****0,3M****1 M****2 M**

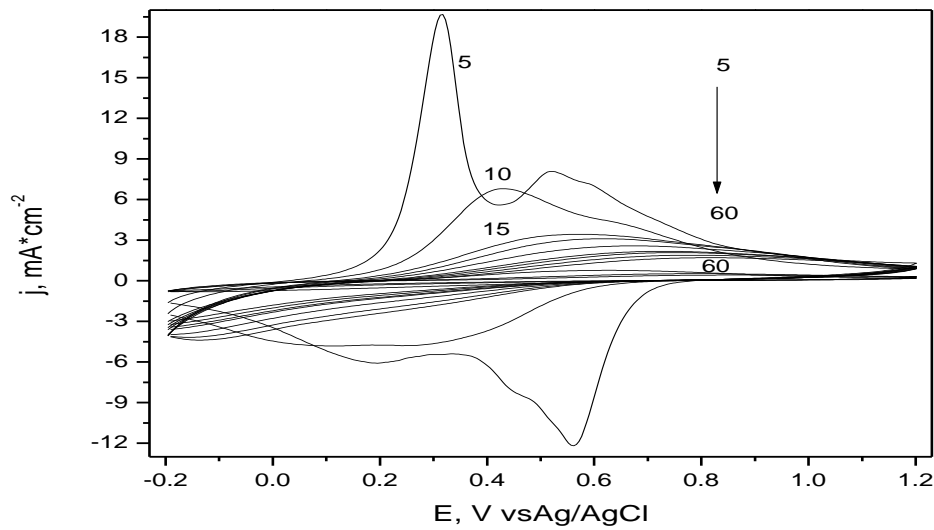
**35 pav.** Anilino tirpaluose su skirtingomis  $\text{HClO}_4$  rūgšties koncentracijomis susformuotų PANI dangų paviršiaus SEM vaizdai.  $\text{HClO}_4$  rūgšties koncentracijos nurodytos virš SEM paveikslėlių.

### 3.2 PANI medžiagos susintetinimas

Apibendrinus aukščiau pateiktus rezultatus, buvo galima parinkti optimalias anilino elektropolimerizacijos ant pieštukinio grafito elektrodo sąlygas. Nuspręsta PANI elektrocheminiam formavimui naudoti 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ir 0,05 M anilino tirpalą, potencialo skleidimo ribas parenkant nuo -0,2 iki 1,2 V, o potencialo skleidimo greitį 50 mV/s atliekant 25 potencialo skleidimo ciklus. Sieros rūgštis buvo parinkta dėl to, kad formuojantis PANI sluoksnis ant elektrodo paviršiaus yra porėtas, mažiau prigludęs prie elektrodo

paviršiaus. Parinkus tokias sąlygas, gaunamas PANI dangas galima laikyti pakankamai kokybiškomis. Tai patvirtina ne tik CV ir SEM rezultatai bet ir vizualus įvertinimas. Tam, kad patikrinti elektrochemiškai suformuoto PANI sluoksnio patvarumą ir sukibimą su elektrodo paviršiumi buvo atlikti eksperimentai 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale. Tuo tikslu elektrodas su suformuotu PANI sluoksniu buvo perkeltas į 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpalą ir ciklinės voltamperometrijos pagalba buvo ciklinama tol, kol CV kreivė sutaps su kreive, užrašyta ant pieštukinio grafito elektrodo 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale be anilino (18 pav., 1 kreivė), t.y. kol polianilino sluoksnis nusiplaus nuo elektrodo paviršiaus ir iškris tirpale nuosėdų pavidale. Gauti rezultatai yra pateikti 35 pav. Kaip matome ciklinimo metu sekančio ciklo srovės tankio reikšmės mažėja ir po 60 ciklų srovės tankis beveik sutampa su kreivė, kuri buvo užrašyta 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale. Gautos PANI nuosėdos buvo filtruojamos iš tirpalo ir analizuojamos FT-IR bei RS metodais, kurių pagalba gauti duomenys aprašyti sekančiuose skyriuose. Tokių būdų susintetintas PANI kiekis yra ganėtinai mažas. Polimerizacijos procesui buvo paimta 237,1 mg ANI medžiagos. Tačiau susintetinti PANI medžiagos pavyko tik apie 36,8 mg.

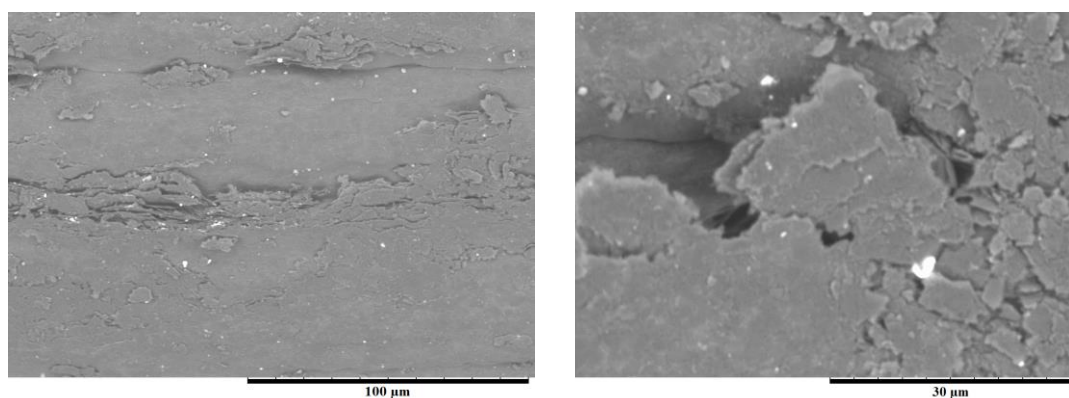




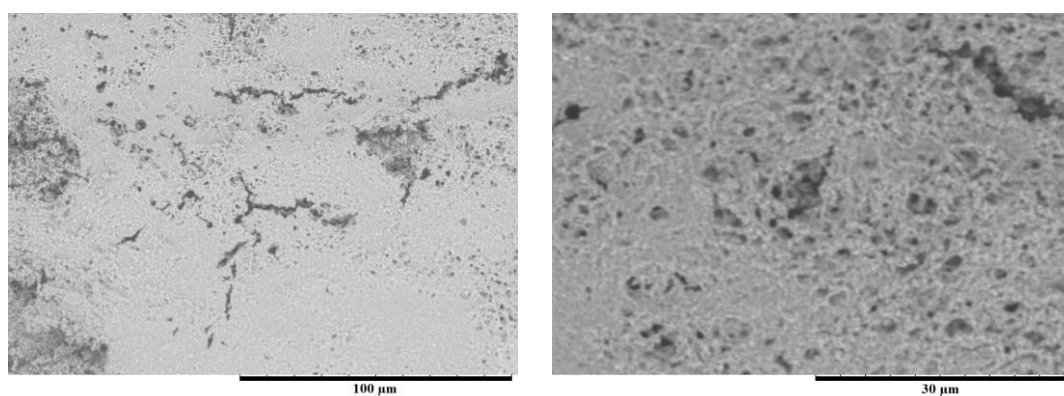
**36 Pav.** Ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant pieštukinio grafito modifikuoto PANI sluoksnių 0,5 M  $H_2SO_4$  tirpale. Potencialo sklaidimo greitis 50 mV/s.

Tam, kad įsitikinti ar PANI sluoksnis pasišalina nuo elektrodo paviršiaus, buvo palyginti SEM vaizdai, gauti skenuojant švaraus pieštukinio grafito elektrodo paviršių (37 pav., a)) ir PANI sluoksniu padengtų pieštukinio grafito elektrodo paviršius prieš ir po ciklinimo 2 M  $H_2SO_4$  tirpale (37 pav., b) ir c)). Kaip matome, pieštukinio grafito elektrodo paviršius nėra tolygus, o pasižymi sluoksniuota struktūra (37 pav., a)). Elektrochemiškai suformuotas polianilino sluoksnis yra pasiskirstęs tolygiai visame elektrodo paviršiuje (37 pav., b)). Atlikus 60 potencialo sklaidimo ciklą 2 M  $H_2SO_4$  tirpale (37 pav., c)), pieštukinio grafito elektrodo paviršius netampa idealiai švariu, tačiau didžioji dalis PANI nuo elektrodo paviršiaus pasišalina. Stebimi polimero plėvelės likučiai galimai yra susiję su elektrodo paviršiaus netolygumais, kuriuose PANI sukibimas su elektrodu yra tvirtesnis.

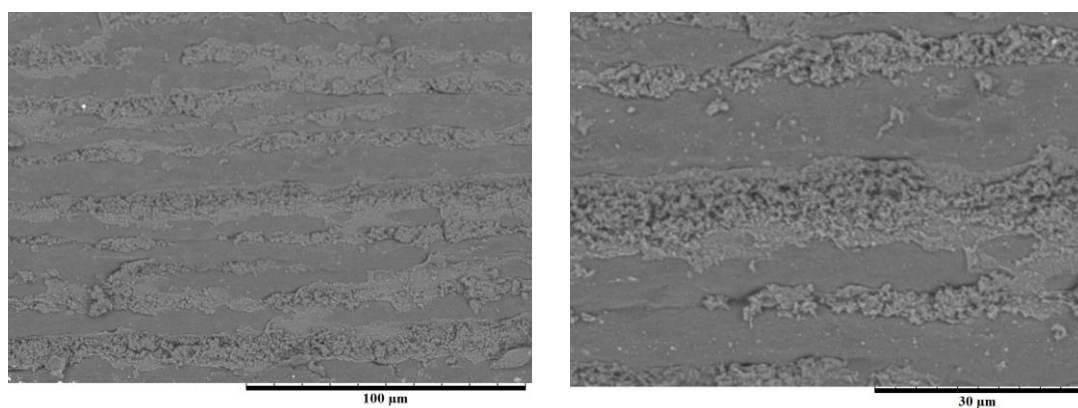
a) Nepadengto PANI sluoksniu grafitinio elektrodo paviršius.



b) Elektrochemiškai padengto PANI danga grafitinio elektrodo paviršius



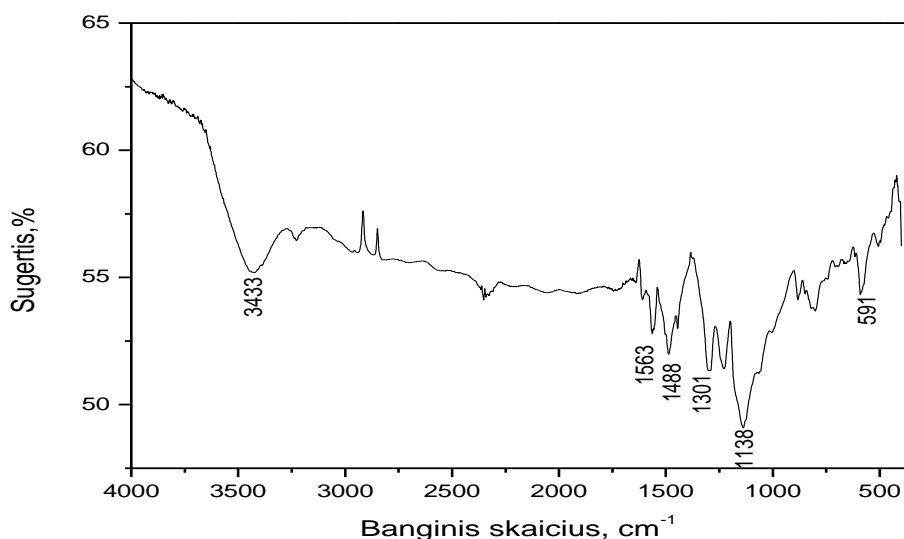
c) PANI padengto grafitinio elektrodo paviršius po ciklinimo 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale.



*37 pav. Pieštukinio grafito elektrodo SEM vaizdai.*

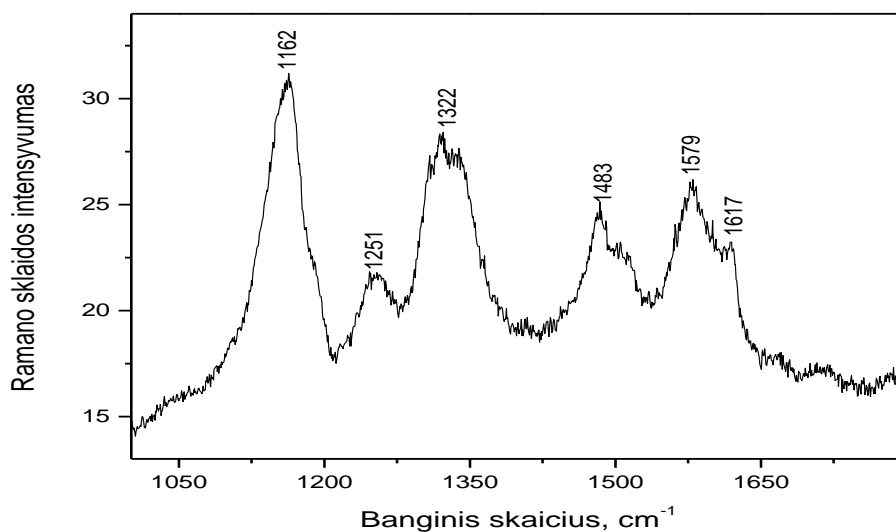
### 3.2.1 FT – IR ir Ramano spektroskopija

Infraraudonoji ir Ramano spektroskopijos papildo viena kitą ir todėl suteikia informacijos apie skirtingų molekulės funkcinių grupių struktūrą. 38 paveiksle pavaizduotas susintetintos PANI medžiagos FT – IR spektras.



**38 pav.** Susintetinto polianilino FT-IR spektras.

Gautos PANI medžiagos FT-IR spektras buvo užrašomas naudojant pagrindinį infraraudonojo spektro diapazoną – nuo 2,5 iki 25  $\mu\text{m}$  (nuo 4000 iki 400  $\text{cm}^{-1}$ ). Nagrinėjant spektrą buvo pastebėta, kad smailė ties 3433  $\text{cm}^{-1}$  registruoja valentinius N-H grupės virpesius, kurie yra asimetriniai valentiniai virpesiai. Absorbcijos juostos ties 2940 ir 2868  $\text{cm}^{-1}$  spektre yra būdingos C-H asimetriniams virpesiams. Šios juostos sritis, nėra labai informatyvi, dėl to kad dažniausiai medžiagoje vyksta įvairūs C-H virpesiai. Jie turi savybę sąveikauti tarpusavyje ir juostos persikloja sudarydamos šioje srityje neryškias smailes. Polimero sugerties juostos ties 1610 – 1590, 1600 – 1580, 1510 – 1490  $\text{cm}^{-1}$  yra būdingos aromatiniam žiedams, o 1670 – 670  $\text{cm}^{-1}$  virpesiai priklauso viengubiesiems C-H ryšiams. 2000 – 1560  $\text{cm}^{-1}$  valentiniai virpesiai priklauso dvigubiesiems C=N ryšiams.



**39 Pav.** Susintetinto PANI Ramano spektrai  $1000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  dažnių srityje. Bandiniai žadinti  $633 \text{ nm}$  šviesos spinduliu. Kaupinimo laikas  $400 \text{ s}$ , o galia  $1 \text{ mW}$ .

Analizuojant Ramano rezonanso spektrą (39 pav.), galima teigti, kad intensyvi juosta ties  $1162 \text{ cm}^{-1}$  atitinka plokštuminius deformacijos virpesius šešianario C–H ryšių žiede. Šešianario žiedo išsišakojusios vibracijos figūruoja ties  $1579 \text{ cm}^{-1}$ , o mažiau išreikšta juosta ties  $1617 \text{ cm}^{-1}$  yra susijusi su tempimo vibracija benzeno žiede. Virpesiai ties  $1483 \text{ cm}^{-1}$  priskiriami  $\nu(\text{C}=\text{N})$  jungties vibracijai chinoninio žiedo poroje (pagal Vilsono aromatinių žiedų skaičiavimo sistemą). PANI virpesiai  $1300 - 1400 \text{ cm}^{-1}$  dažnių srityje dažniausiai siejami su C–N viengubų ir dvigubų ryšių persiklojimu. Abi šios sritys ties  $1322$  ir  $1374 \text{ cm}^{-1}$  yra gerai matomos PANI medžiagos Ramano spektre. Pagal gautus rezultatus, galime teigti, kad mūsų susintetinta PANI medžiaga yra emeraldino formos.

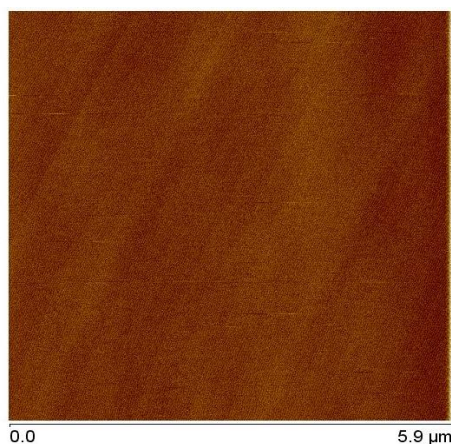
### 3.2.2 Elektrochemiškai susintetintos PANI medžiagos morfologija

Susintetintos PANI medžiagos paviršiaus reljefas buvo nustatomas naudojant atominės jėgos mikroskopijos metodą (40 pav.). Šio metodo dėka galime nustatyti PANI dalelių dydį.

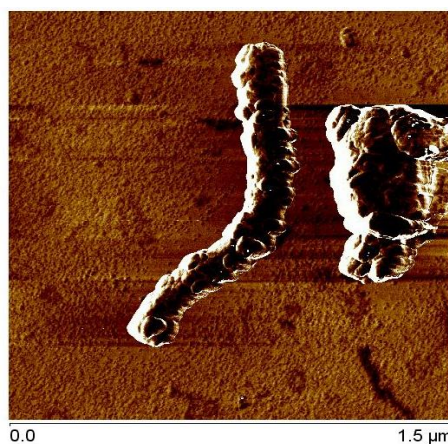
Pirmiausia medžiaga buvo užpilta vandeniu ir viskas gerai išmaišyta, kad dalelės vandeniniame tirpale pasiskirtų vienodai. Po to mišinys buvo užlašinamas ant žėručio ir laikomas 10 min. Likusi medžiaga buvo pašalinta ją nupučiant azoto dujomis.

Iš 40 pav. (a) matome, kad žėručio paviršius yra lygus atsižvelgiant į šiurkštumo parametrus ( $R_{ms} = 0,125$  nm). 40 pav. (b) matome, kad susintetinta medžiaga yra lazdelių formos. Buvo nustatyta, kad lazdelių aukštis yra apie 50 – 60 nm, o molekulės ilgis gali svyruoti nuo 30 iki 100 nm, tai priklausydavo nuo tuo, kaip PANI medžiaga susimaišydavosi su  $H_2O$ . Priartinus vaizdą 40 pav. (c), matome kad medžiagos paviršius nėra tolygus, jo šiurkštumo parametras –  $R_{ms} = 3,07$  nm. Galima sakyti, PANI medžiagos paviršius yra grublėtas.

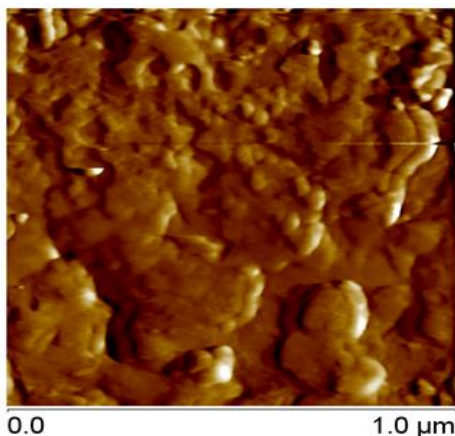
a)



b)



c)



**40 pav.** Topografiniai vaizdai, nustatyti AJM: a) žėručio topografinis vaizdas; b) susintetintos PANI medžiagos; c) priartintas PANI medžiagos vaizdas ant žėručio.

### 3.3 ANI elektropolimerizacija ant Ti ir TiO<sub>2</sub> elektrodų

Titano ir elektrochemiškai anoduoto titano elektrodai buvo pasirinkti neatsitiktinai. Atliekant įvairius matavimus ant Au ir pieštukinio grafito elektrodų, kurie pasižymi geromis elektros srovės laidumo savybėmis, buvo pastebėta, kad anilino elektropolimerizacija vyksta gerai, jos metu susidaro PANI. Tačiau mus sudomino, kaip vyktų anilino elektrocheminė polimerizacija ant metalo, kurio paviršius yra padengtas pasivacine plėvele. Tuo tikslu buvo pasirinktas titanas ir aliuminis. Eksperimentų metu paaiškėjo, kad Al elektrodas tirpsta vykdant anilino elektrocheminę polimerizaciją, todėl sekančiame skyrelyje pateikiami rezultatai gauti naudojant titano elektrodą.

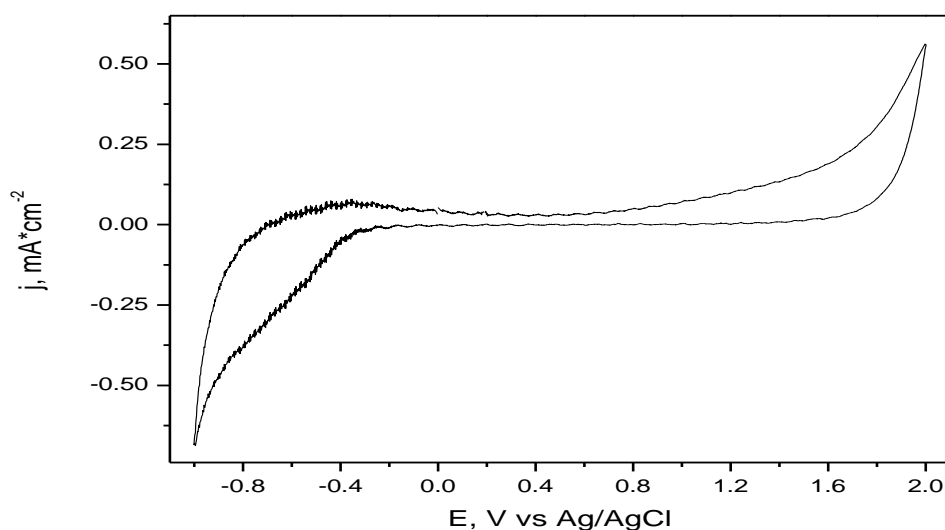
#### 3.3.2 Titano elektrodo panaudojimas ANI elektrocheminiai polimerizacijai

Anilino polimerizacija ant švaraus ir anoduoto titano paviršiaus buvo tyrinėta naudojant 0,5 M HClO<sub>4</sub> ir 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rūgšties tirpalus. Tyrimai parodė, kad ant švaraus ir anoduoto titano paviršiaus anilinas nesipolimerina iš

perchloratinio tirpalo. Nepastebėta ir jokių elektrodo spalvos pokyčių. Tolimesni eksperimentai buvo atliekami naudojant sieros rūgštį.

Visi matavimai buvo atlikti naudojant 0,5 M  $H_2SO_4$  ir 0,05 M anilino koncentracijos tirpalus. Atlikus seriją eksperimentų buvo parinktas gana platus potencialo skleidimo intervalas (-1 V ÷ 2 V), nes būtent šiose potencialų ribose buvo galima stebėti PANI formavimosi srovės smailes. Potencialo skleidimo greitis 50 mV/s.

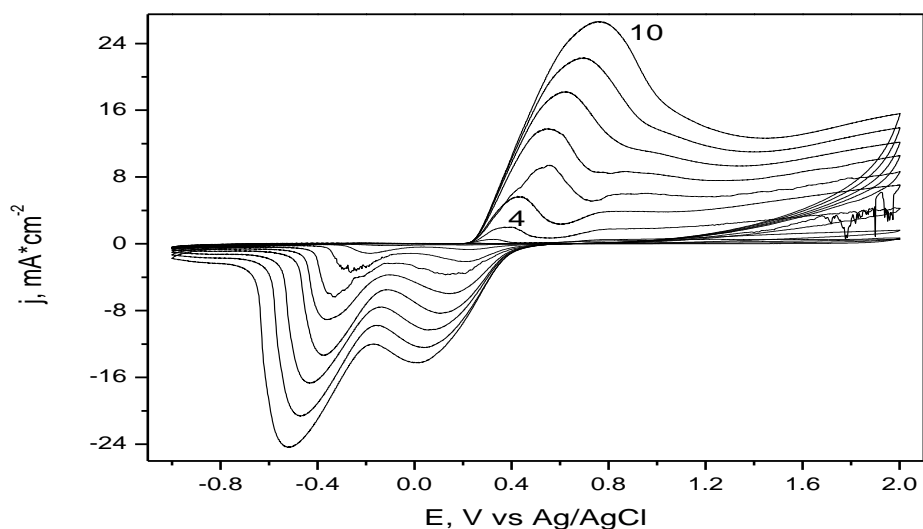
Norint išsiaiškinti ar skleidžiančio potencialo intervale nevyksta jokie oksidaciniai/redukciniai procesai, buvo nubraižyta ciklinė voltamperograma ant švaraus Ti elektrodo 0,5 M  $H_2SO_4$  tirpale be anilino (41 pav.). Kaip matome iš pateiktos kreivės (41 pav.) pasirenktame potencialų intervale nėra jokių srovės smailių.



**41 pav.** Ciklinė voltamperinė kreivė, nustatyta ant švaraus titano elektrodo 0,5 M  $H_2SO_4$  tirpale. Potencialo skleidimo greitis 50 mV/s.

Vėliau ciklinės voltamperogramos buvo braižomos ant Ti elektrodo 0,5 M  $H_2SO_4$  ir 0,05 M anilino tirpale (42 pav.). Po kelių pasikartojančių potencialo nuskaitymų, ciklinės voltamperogramos įgyja stabilią formą, srovės tankio reikšmės pradėda nebesikeisti. Kaip matome iš gautų rezultatų, anilino elektrocheminės polimerizacijos metu išsiskiria viena smailė anodinėje dalyje ties 0,7 V, kuri kiekvieno ciklo metu tolygiai pasislenka į teigiamų potencialų

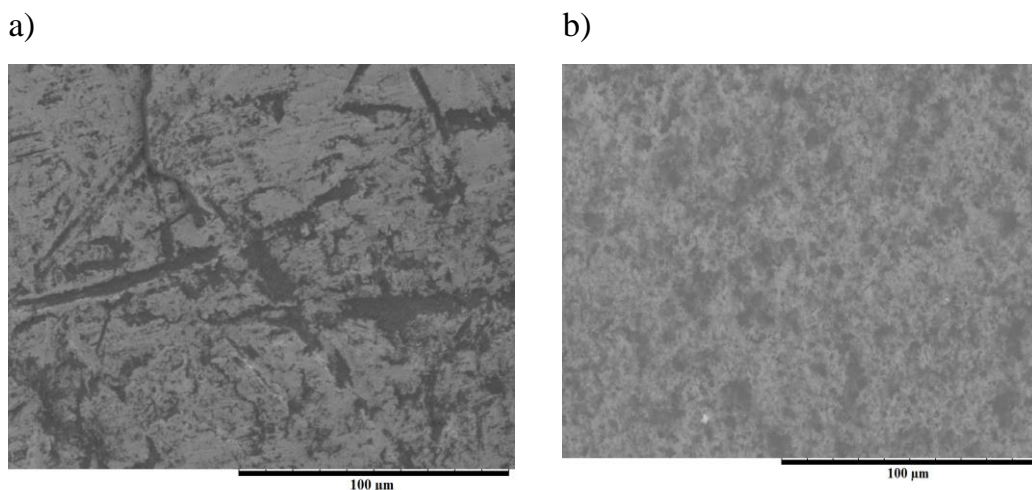
sritį. Ši smailė atitinka anilino elektrooksidacijos procesą. 4 ciklo metu (42 pav., 4 kreivė) potencialas lygus 0,37 V, o 10 ciklo metu (42 pav., 10 kreivė) potencialas siekia 0,77 V. Tokio proceso metu žemesniame potencialo lygyje jokių kitų smailių nestebima. Palyginus ciklines voltamperogramas gautas ant Pt elektrodo, ši smailė yra pasislinkusi į teigiamą potencialo pusę per 0,4 V. Nestebima ir antra smailė anodinėje dalyje prie 0,8 V, kuri būdinga polianilino sluoksnio formavimuisi ant Pt arba kitų inertiškų elektrodų. Reikia pažymėti, kad anodinės srovės vertės perėjusios maksimumą nenukrenta iki nulio ir tai įrodo, jog net ir esant teigiamesniems potencialams dar vyksta anodinė elektrooksidacija. Skleidžiant potencialą į katodinę pusę (42 pav.), stebimos dvi katodinės srovės smailės ties 0,03 ir -0,51 V, atitinkančios PANI redukcijos procesą. Vėlgi, jeigu palyginsime su Pt elektrodu ( $E_{as}$  apie 0.2 V), šios smailės yra pasislinkusios į žemesnių potencialų sritį. Vykdam šį eksperimentą buvo pastebėta, kad proceso metu keičiasi elektrodo spalva. Esant teigiamoms potencialo vertėms, elektrodo paviršius tampa mėlynos spalvos, o neigiamų potencialų srityje elektrodas įgyja šviesiai žalią spalvą.



**42 pav.** Polianilino ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant švaraus titano elektrodo 0,5 M  $H_2SO_4$  + 0,05 M anilino tirpale. Potencialo skleidimo greitis 50 mV/s.

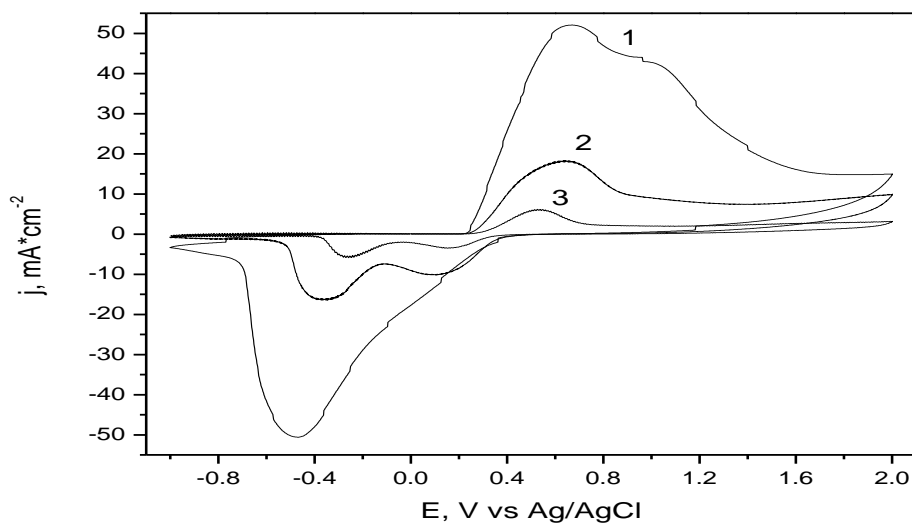


Palyginus su gautais rezultatais ant pieštukinio grafito elektrodo (19 pav.) o t. p. ir su atliktais eksperimentais ant Au elektrodo matome, kad CV kreivė gauta ant Ti elektrodo anodinėje dalyje neturi antros smailės, kuri priklauso PANI oksidaciniam procesui (t.y. iš LEB formos pereina į EM formą). Taip pat turime skirtingus potencialo skleidimo intervalus, tačiau smailė ties 0,77 V parodo, kad ant Ti elektrodo paviršiaus formuojasi PANI sluoksnis (prie šio potencialo EM oksiduojasi iki PG). Dar vienas įrodymas, kad ant Ti elektrodo paviršiaus vyksta anilino elektrocheminė polimerizacija, tai yra spalvos pasikeitimas elektrodo paviršiuje. Toks reiškinis nebuvo stebimas naudojant 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpalą. ANI elektrocheminės polimerizacijos metu keičiasi ne tik PANI struktūra, bet taip pat ir polimero spalva. Visiškai redukuota PANI forma – LEB gali būti šviesiai geltonos spalvos, proceso metu tokios spalvos nebuvo pastebėta, galbūt dėl to kad šis perėjimas į LEB formą įvyksta labai greitai. Kai turime pusiau oksiduotą PANI formą – EM gali būti žalios spalvos, t.y. susidaro laidūs elektros srovei medžiaga, tą mes galime stebėti ir ant Ti elektrodo esant neigiamiems potencialams. Visiškai oksiduota PANI forma – PG, kuri gali būti mėlynos arba violetinės spalvos, šią spalvą ant elektrodo paviršiaus matome esant teigiamiesiems potencialams [105, 106]. Taip pat titano elektrodas po elektrocheminės polimerizacijos buvo padengtas PANI mėlynos spalvos sluoksniais. Tam, kad galutinai įsitikinti, ar tikrai ant Ti paviršiaus formuojasi PANI sluoksnis, tiriamųjų elektrodų paviršiaus morfologija buvo ištirta SEM metodu. Kaip matome (43 pav., a)) titano elektrodo paviršiaus reljefas nėra lygus, o turi įbrėžimų. Po anilino elektrocheminės polimerizacijos elektrodo paviršius pasidengia tolygiai puriu PANI sluoksniu (43 pav., b)). Panašų vaizdą galime pamatyti ir ant pieštukinio grafito elektrodo, esant toms pačioms elektrocheminės polimerizacijos sąlygoms (26 pav., anilino koncentracija 0,05 M).



**43 pav.** SEM vaizdai: a) nepadengto PANI sluoksniu titano elektrodo paviršius; b) elektrochemiškai padengto PANI sluoksniu titano elektrodo paviršius.

Darbo metu buvo nustatyta, kad didelę įtaką PANI formavimuisi ant elektrodo paviršiaus turi potencialo skleidimo greitis. Anilino elektropolimerizacijos priklausomybė nuo potencialo skleidimo greičio ant titano elektrodo pateikta 44 paveiksle. Gauti rezultatai parodė, kad didinant potencialo skleidimo greitį nuo 20 iki 100 mV/s ANI elektrocheminės polimerizacijos metu srovės reikšmės mažėja nuo 52 iki 5 mA/cm<sup>2</sup>. Kai potencialo skleidimo greitis maksimalus (100 mV/s), anodinėje dalyje vyrauja viena smailė, kurios padėtis yra pasislenkusi į neigiamesnių potencialų pusę lyginant su smailėmis nustatytomis esant mažesniems potencialo skleidimo greičiams. Be to, didinant potencialo skleidimo greitį, sumažėja ir smailės maksimumą atitinkanti potencialo reikšmė. Katodinėje dalyje matomos dvi smailės, esant 100 ir 50 mV/s potencialo skleidimo greičiui, o sumažinus potencialo skleidimo greitį iki 20 mV/s stebime tik vieną katodinės srovės smailę. Mažinant potencialo skleidimo greitį, katodinės srovės smailių maksimumą atitinkančios potencialų vertės slenkasi į neigiamesnių potencialų pusę.



**44 pav.** Polianilino ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant titano elektrodo 0,5 M  $H_2SO_4$  + 0,05 M anilino tirpale, esant skirtingiems potencialo skleidimo greičiams (mV/s): 1 – 20; 2 – 50; 3 – 100.

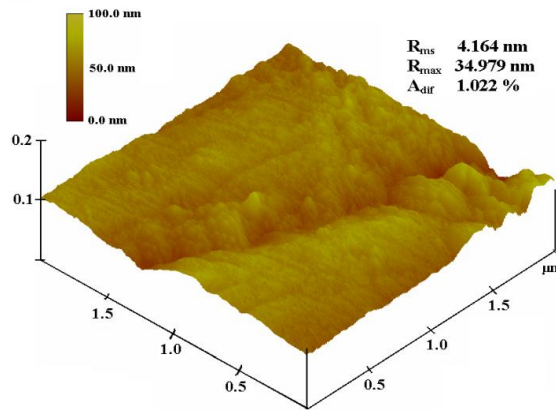
Apibendrinant gautus rezultatus, galima teigti, kad anilino elektrocheminė polimerizacija gali vykti ant titano elektrodo paviršiaus, nežiūrint to, kad potencialo skleidimo intervalas yra žymiai didesnis negu ant pieštukinio grafito arba inertinių metalų elektrodo.

### 3.3.1 Anoduotų Ti elektrodo tyrimas AJM metodu

Kadanigi titanas yra chemiškai aktyvus metalas, siekiant apsaugoti elektrodą nuo aplinkos (deguonies ir vandens) poveikio, grynas titano elektrodas buvo padengiamas plona titano dioksido plėvelė. Šio paviršinio sluoksnio storis yra nekontroliuojamas, todėl skirtingų rūšių elektrodai buvo ruošiami galvanostatiškai 0,5 M  $H_2SO_4$  tirpale esant skirtingiems proceso laikams. Tokiu būdu buvo paruošti 4 skirtingi elektrodai, kurių  $TiO_2$  sluoksnio storis atitinkamai 50, 100, 500, 1000 nm.

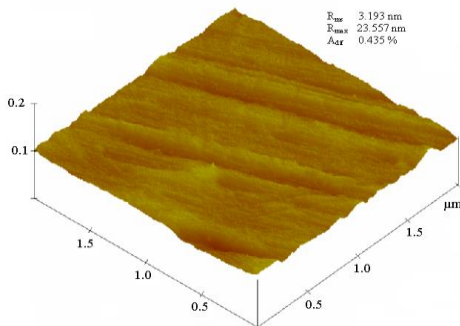
Detaliam  $TiO_2$  sluoksnio dangų kokybės įvertimui buvo nustatomas jų paviršiaus reljefas, naudojant atominės jėgos mikroskopijos metodą (AJM). Šio eksperimento dėka atsiranda galimybė palyginti gryno titano (45 pav.) ir

anoduoto titano su skirtingais titano dioksido storiais (46 pav.) paviršių šiurkštumus.

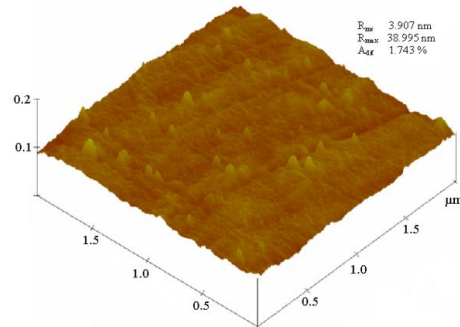


45 pav. Titano elektrodo paviršiaus reljefas, nustatytas AJM.

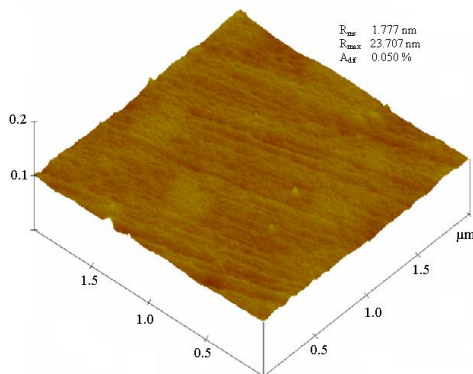
a) 50 nm



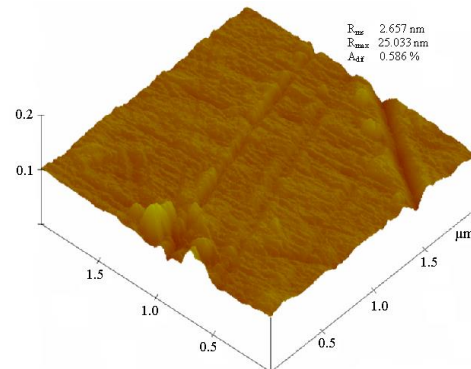
b) 100 nm



c) 500 nm



d) 1000 nm



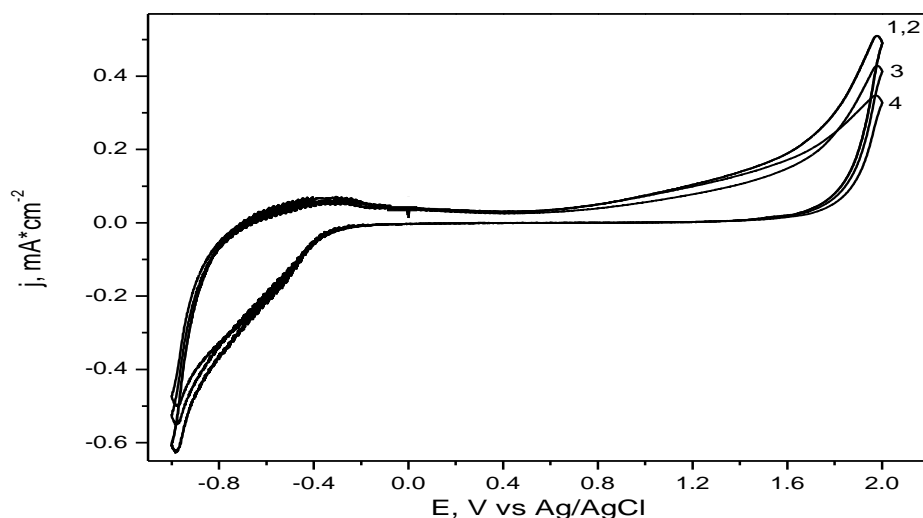
46 pav. Titano dioksido elektrodų paviršiaus reljefas, nustatytas AJM:

a) 50 nm; b) 100 nm; c) 500 nm; d) 1000 nm

Iš gautų rezultatų matyti, kad tikrasis Ti elektrodo paviršiaus plotas, atsižvelgiant į šiurkštumo parametrus ( $R_{ms} = 4,1$  nm), yra didesnis, negu elektrochemiškai oksiduotų Ti elektrodų ( $R_{ms} = 1,7 \div 3,9$  nm). Tačiau palyginus priklausomybes tarp  $TiO_2$  sluoksnio storio ir paviršiaus šiurkštumo parametrų tendencija nėra labai aiški. Vis dėlto galima teigti, kad didinat  $TiO_2$  sluoksnio storį elektrodo paviršius tampa labiau homogeniškas. Tokiu būdu, reikėtų tikėtis, kad ant skirtingą  $TiO_2$  sluoksnio storį turinčių Ti elektrodų vykstančių elektrocheminių procesų greičiai bus skirtingi.

### **3.3.3 $TiO_2$ elektrodų panaudojimas ANI elektrocheminei polimerizacijai**

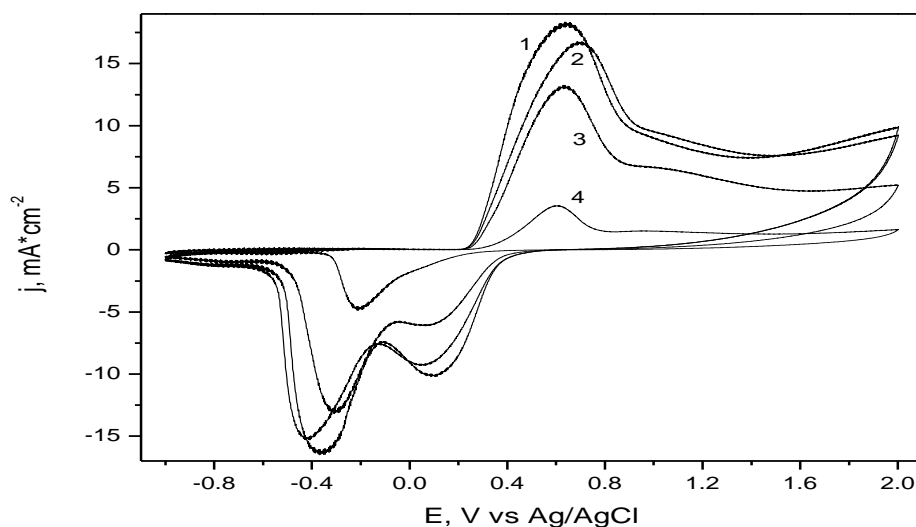
Prieš pradėdant anilino elektrocheminę polimerizaciją ant  $TiO_2$  elektrodų, buvo užrašomos ciklinės voltamperinės kreivės 0,5 M  $H_2SO_4$  tirpale, tam kad patikrinti ar nevyksta oksidaciniai/redukciniai procesai elektrodo paviršiuje (47 pav.). Iš gautų rezultatų galima teigti, kad konkrečių redokso procesų nėra stebima visame potencialo skleidimo intervale nuo -1 iki 2 V, išskyrus nežymų foninės srovės tankio augimą potencialo skleidimo intervalo galuose. Palyginus su gautais rezultatais ant švaraus titano elektrodo (41 pav.) matome, kad srovės tankis mažėja atitinkamai didėjant  $Ti_2O$  sluoksnio storiui. Tai gali būti susiję su titano paviršinio sluoksnio suardymu, t.y. kuo ilgesnis oksidavimo proceso laikas, tuo labiau pažeidžiamas Ti paviršius ir oksidacinis procesas įsiskverbia giliau.



**47 pav.** Ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant elektrochemiškai oksiduotų titano elektrodų 0,5 M  $H_2SO_4$  tirpale. Potencialo skleidimo greitis 50 mV/s.  $TiO_2$  sluoksnio storis (nm): 1, 2 – 50 ir 100 nm, 3 – 500 nm; 4 – 1000 nm.

Ant skirtingų titano dioksido sluoksnių storių polianilinas buvo formuojamas 0,5 M  $H_2SO_4$  ir 0,05 M anilino tirpale, cikliška skleidžiant elektrodo potencialą nuo -1 V ÷ 2 V.

Kaip matyti iš gautų rezultatų (48 pav.), vykstant anilino elektrocheminei polimerizacijai ant skirtingo storio  $TiO_2$  elektrodų vyrauja ta pati tendencija, kaip ir ant gryno titano elektrodo. Anodinėje dalyje vyrauja viena smailė 0,6 ÷ 0,75 V intervale. Srovės tankis mažėja didėjant titano dioksido sluoksnio storiui. Kai turime 50 nm  $TiO_2$  elektrodą srovės tankis siekia 17,7 mA/cm<sup>2</sup> ties 0,75 V. Tačiau kai  $TiO_2$  sluoksnis siekia 1000 nm, srovės tankis sumažėja iki 0,26 mA/cm<sup>2</sup>. Katodinėje dalyje stebimos dvi ryškios smailės ties 0,12 ir -0,23 V, išskyrus 1000 nm  $TiO_2$  elektrodą (48 pav., 4 kreivė). Vykstant anilino elektrocheminę polimerizaciją ant 1000 nm  $TiO_2$  elektrodo, buvo pastebėta, kad katodinėje dalyje vyrauja viena smailė (-4,8 mA/cm<sup>2</sup>) ties neigiamu potencialu -0,22 V.

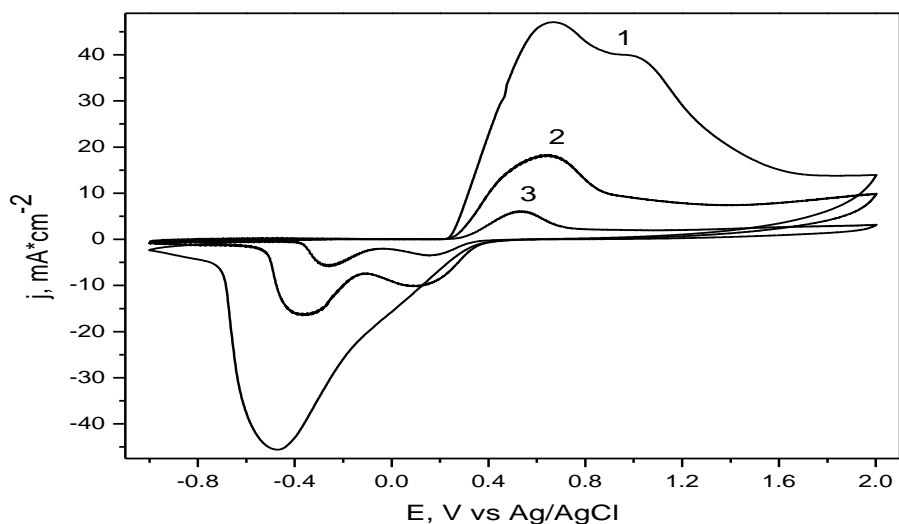


**48 pav.** Polianilino ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant elektrochemiškai oksiduotų titano elektrodų 0,5 M  $H_2SO_4$  + 0,05 M anilino tirpale. Potencialo skleidimo greitis 50 mV/s.  $TiO_2$  sluoksnio storis (nm): 1 – 50; 2 – 100 nm, 3 – 500 nm; 4 – 1000 nm.

Apibendrinant gautus rezultatus, buvo pastebėta, kad kuo didesnis  $TiO_2$  sluoksnio storis, tuo anilino elektrocheminė polimerizacija vyksta sunkiau. Tačiau PANI sluoksnio formavimosi greitis turėtų priklausyti nuo potencialo skleidimo greičio. Todėl buvo nuspręsta patikrinti, kaip formuojasi PANI sluoksnis esant 20; 50 ir 100 mV/s potencialo skleidimo greičiams, ant elektrochemiškai suformuotų skirtingų storių  $TiO_2$  elektrodų.

Kaip matome iš gautų rezultatų (49 pav.), vykstant anilino elektrocheminei polimerizacijai ant 50 nm storio titano dioksido elektrodo skleidiant potencialą 20 mV/s greičiu (49 pav., 1 kreivė), anodinėje dalyje yra stebimos dvi smailės ties 0,68 V ir 1 V. Katodinėje dalyje vyrauja viena smailė ties -0,48 V. Didinant potencialo skleidimo greitį iki 100 mV/s (49 pav., 3 kreivė), stebima atvirkštinė tendencija. Anodinėje dalyje pradėda vyravti viena smailė ties 0,51 V, o šios smailės padėtis didėjant potencialo skleidimo greičiui pasislenka į neigiamą potencialo sritį ir srovės reikšmė sumžėja iki 5 mA/cm<sup>2</sup>. Tačiau katodinėje dalyje vykstant redukcijos procesui atsiranda dvi smailės ties

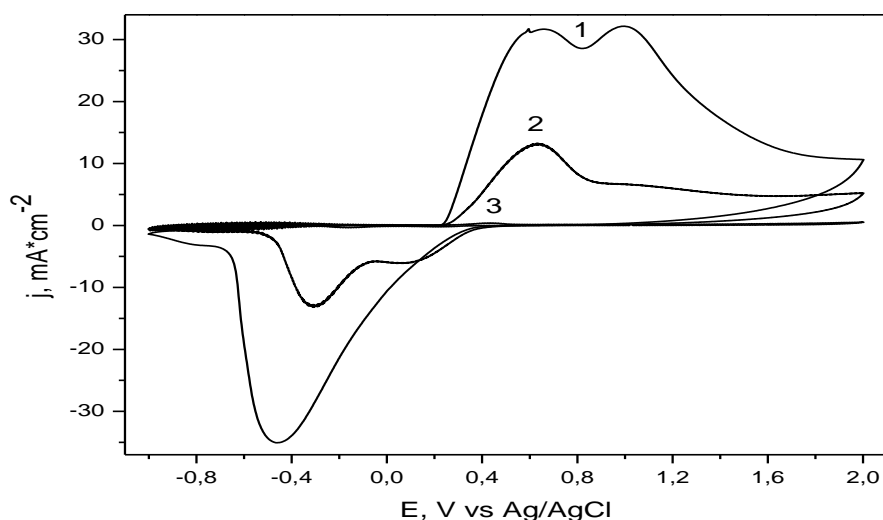
0,11 ir -0,27 V, kurios pasislenka į teigiamesnių potencialų pusę didinant potencialo skleidimo greitį.



**49 pav.** Polianilino ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant 50 nm sluoksnio storio titano dioksido elektrodo 0,5 M  $H_2SO_4$  + 0,05 M anilino tirpale, esant skirtingiems potencialo skleidimo greičiams (mV/s): 1 – 20; 2 – 50; 3 – 100.

Panašias tendencijas galima pamatyti ir ant 100; 500 ir 1000 nm titano dioksido elektrodų (50; 51; 52 pav.). Palyginus rezultatus, gautus ant 50 ir 100 nm  $TiO_2$  elektrodų (49 ir 50 pav.), buvo pastebėta, kad CV kreivės forma yra vienoda abiejų elektrodų atveju jei parenkamas tas pats potencialo skleidimo greitis. Svarbu tai, kad didėjant  $TiO_2$  sluoksnio storiui, srovės tankis atitinkamai mažėja.

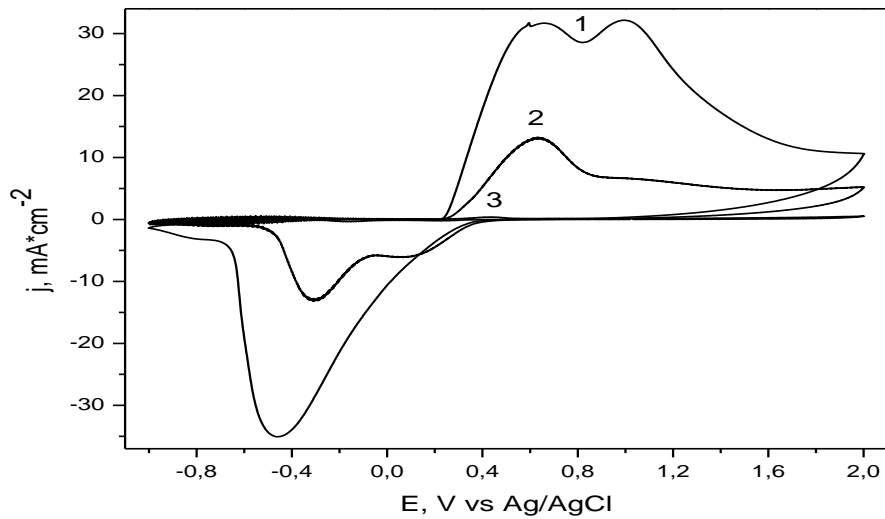




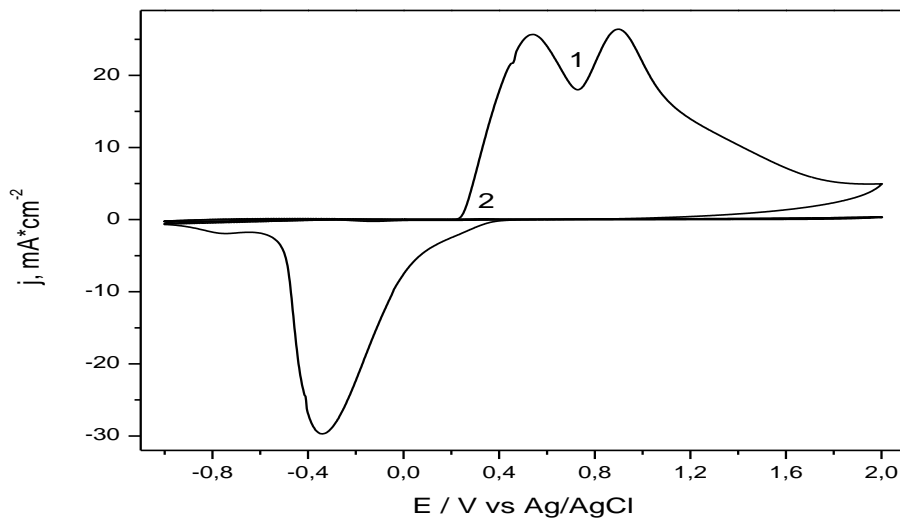
**50 pav.** Polianilino ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant 100 nm sluoksnio storio titano dioksido elektrodo 0,5 M  $H_2SO_4$  + 0,05 M anilino tirpale, esant skirtingiems potencialo skleidimo greičiams (mV/s): 1 – 20; 2 – 50; 3 – 100.

Nagrinėjant ANI elektropolimerizaciją ant 500 nm  $TiO_2$  storio elektrodo (50 pav.), matome, kad skleidžiant potencialą 20 mV/s greičiu anodinėje dalyje labiau išryškėja dvi smailės ties 0,53 ir 0,98 V (51 pav., 1 kreivė). Tačiau didinant potencialo skleidimo greitį iki 100 mV/s (51 pav., 3 kreivė), srovės tankio reikšmės tampa labai mažos, beveik priartėja prie nulinės vertės.

Iš (52 pav.) matome, kad esant 1000 nm  $TiO_2$  sluoksnio storiui anilino elektrocheminė polimerizacija vyksta, kai skleidžiamo potencialo greitis lygus 20 mV/s (52 pav., 1 kreivė). Anodinėje dalyje dar labiau išryškėja dvi smailės ties 0,54 ir 0,90 V. Katodinėje dalyje vyrauja viena ryški smailė ties -0,33 V. Didinant potencialo skleidimo greitį srovės tankis mažėja.

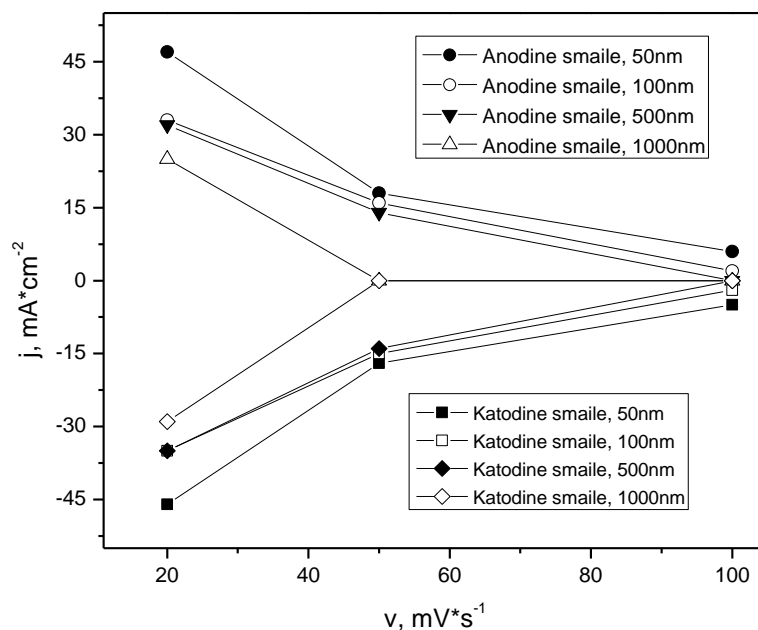


**51 pav.** Polianilino ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant 500 nm sluoksnio storio titano dioksido elektrodo 0,5 M  $H_2SO_4$  + 0,05 M anilino tirpale, esant skirtingiems potencialo skleidimo greičiams (mV/s): 1 – 20; 2 – 50; 3 – 100.



**52 pav.** Polianilino ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant 1000 nm sluoksnio storio titano dioksido elektrodo 0,5 M  $H_2SO_4$  + 0,05 M anilino tirpale, esant skirtingiems potencialo skleidimo greičiams (mV/s): 1 – 20; 2 – 50.

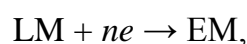
Nagrinėjant anilino formavimosi priklausomybę nuo skleidžiamo potencialo greičio ir nuo  $\text{TiO}_2$  sluoksnio storio, buvo pastebėta, kad kuo mažesnis skleidimo greitis, tuo smailių aukštis (srovės tankis) yra didesnis. Šią tendenciją galima būtų paaiškinti tuo, kad kuo mažesnis potencialo skleidimo greitis tuo anilino elektrocheminė polimerizacija vyksta lėčiau ir jos metu daugiau susidaro aktyvios medžiagos. Ryškiausias pastebėjimas, kad srovės tankio reikšmės mažėja didėjant potencialo skleidimo greičiui gali paaiškinti 53 pav. Šiame paveiksle yra pateiktos anodinių ir katodinių srovių maksimumų priklausomybės nuo potencialo skleidimo greičio naudojant skirtingų  $\text{TiO}_2$  storių elektrodus (49, 50, 51 ir 52 pav.). Esant ploniems  $\text{TiO}_2$  sluoksniams (50 arba 100 nm) smailių srovės tankio reikšmės sumažėja 10 – 15 % didinant potencialo skleidimo greitį nuo 20 iki 100 mV/s. Kai turime storesnį  $\text{TiO}_2$  sluoksnį (1000 nm), abi smailės beveik išnyksta didinant potencialo greitį nuo 20 iki 50 mV/s ir iki pat 100 mV/s. Toks srovės tankio augimas mažėjant potencialo skleidimo greičiui (53 pav.) reikalauja papildomų paaiškinimų.



**53 pav.** Anodinių ir katodinių srovių maksimumų priklausomybės nuo potencialo skleidimo greičio, nustatytos naudojant PANI modifikuotus Ti elektrodus padengtus skirtingo storio  $\text{TiO}_2$  sluoksniais.

Pirmiausia, toks efektas buvo aprašytas M.H.Pournaghi-Azar ir kiti [107] darbe, kuriame autoriai tyrė anilino elektrocheminę polimerizaciją naudojant aliuminio elektrodą. Buvo nustatyta, kad esant potencialo skleidimo greičiui ( $v$ ) ne daugiau kaip 50 mV/s stebimas anodinės srovės piko tiesiškas didėjimas, didėjant  $v$ . Toks reiškinys galimas dėl paviršiuje besijungiančios redokso poros. Tuo tarpu, kai  $v$  viršija 50 mV/s anodinės srovės smailės palaipsniui pradeda mažėti. Pagal autorius tai gali vykti dėl pasyvaus (nelaidaus)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sluoksnio aliuminio paviršiuje, kuris neleidžia vykti greitam elektronų perdavimui tarp foninio elektrodo ir polianilino sluoksnio [107]. Šis paaiškinimas gali būti pritaikytas ir titano elektrodui, kuris yra padengtas puslaidininkio arba izoliuojančiu  $\text{TiO}_2$  sluoksniu. Antra vertus, sekant šį modelį, sunku suprasti, kodėl smailių aukštis priklauso nuo potencialo skleidimo greičio, kai pasyvaus sluoksnio elektrinis laidumas nuo to nepriklauso.

Antrasis paaiškinimas šiame darbe gautiems rezultatams ant Ti ir skirtingų  $\text{TiO}_2$  elektrodų, gali būti susietas su elektrokatalizės procesais, vykstančiais ant  $\text{TiO}_2$  paviršiaus. Vykstančios reakcijos schema apima elektrocheminį oksidavimą redukuotos polianilino formos LM į pusiau oksiduotą formą EM:



ir katalizinį LM regeneravimą, kuris vyksta esant katalizatoriui, pavyzdžiui,  $\text{TiO}_2$  (Kat):



Pagal šią schemą katalitinės ir nekatalitinės srovės smailių santykis išreiškiamas lygtimi [108]:

$$\frac{i_{\text{Kat}}}{i_p} = \frac{k^{1/2}[\text{Kat}]^{1/2}}{0.446a^{1/2}} \quad (10)$$

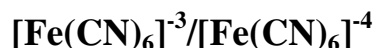
kur  $k$  - katalitinės reakcijos greičio konstantą,  $[Kat]$  - pradinė katalizatoriaus koncentracija,  $a$  - potencialo skleidimo greičio ( $v$ ) funkcija:

$$a = \frac{nFv}{RT} \quad (11)$$

Nors ši priklausomybė, išvesta homogeninės katalitinės reakcijos atvejui, ir negali būti tiesiogiai taikoma mūsų tirtai sistemai, vis dėlto galime matyti, kad katalitinės ir nekatalitinės srovės smailių santykis, o tuo pačiu ir anodinės srovės smailių aukštis turi mažėti didėjant  $v$ .

Trečiasis paaiškinimas gali būti siejamas su specifine polianilino redokso transformacija. Elektrooksiduojant polianilino formą LM rūgščiame tirpale, gali atsirasti tirpalo anijonų polimerų plėvelė. Dėl  $TiO_2$  sluoksnio porėtos struktūros atsiranda tirpalo anijonų difuzija į polianiliną. Taigi, anijonai negali prasiskverbti į polianilino plėvelę esant greitam anodiniam potencialo skleidimui. Tuo tarpu, lėtai skleidžiant potencialą, palengvinamas anijonų judėjimas, todėl ir pasiekiami didesni srovės smailių maksimumai.

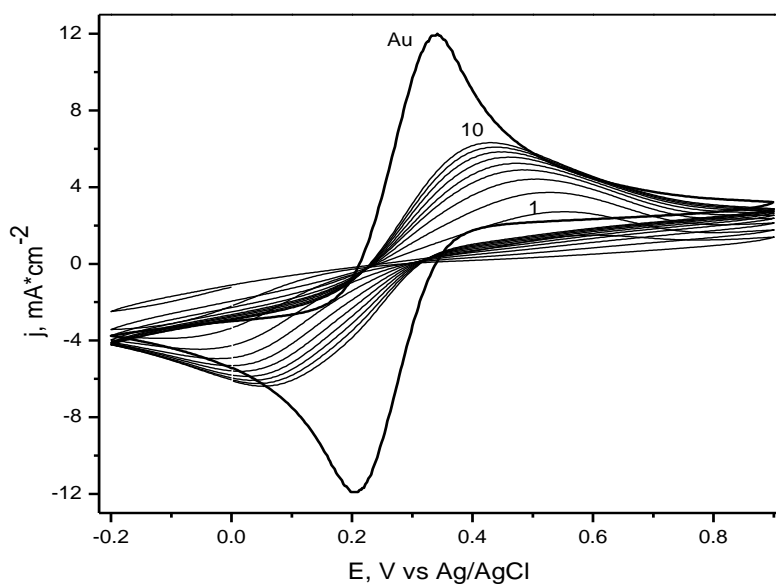
### 3.4 PANI sluoksnio įtaka elektrocheminiai sistemai



Polianilino sluoksnis ant Au elektrodo paviršiaus buvo formuojamas 0,5 M  $HClO_4$  rūgštyje ir 0,05 M anilino turinčiame tirpale cikliška skleidžiant elektrodo potencialą 0,0 V ÷ 1,05 V ribose, potencialo skleidimo greitis 50 mV/s. Šie parametrai buvo parinkti pagal G. Batrūno ir jo grupės atliktus eksperimentus ant Au paviršiaus elektrodo [109]. Perchloro rūgštis buvo parinkta todėl, kad vykdant anilino elektrocheminę polimerizaciją juos metu susidaro kompaktiška ir labiau priglundusi PANI plėvelė prie elektrodo paviršiaus, tai patvirtina ir gauti rezultatai ant pieštukinio grafito elektrodo.

Naudojant ciklinės voltamperometrijos metodą buvo bandoma bent kokybiškai ištirti besiformuojančios polianilino plėvelės įtaką elektrocheminės sistemos  $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$  oksidacijos/redukcijos greičiui, priklausomai

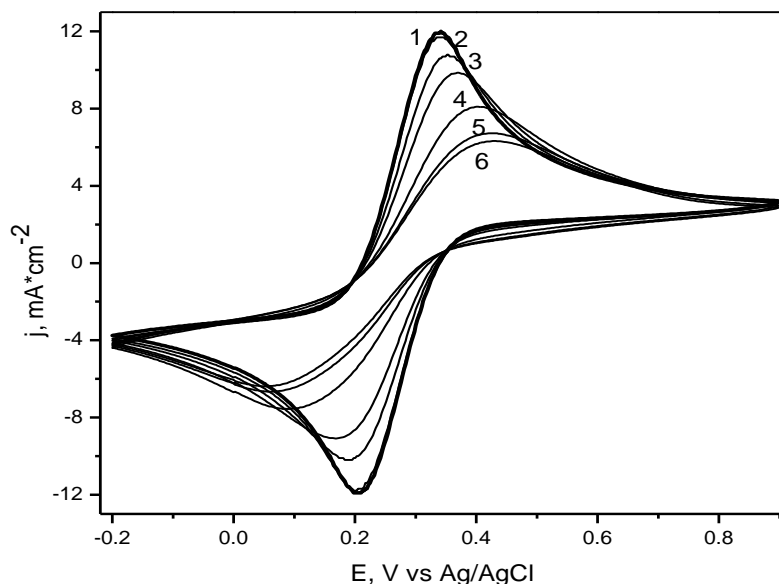
nuo elektropolimerizacijos trukmės bei įvertinant susidariusios plėvelės stabilumą. Labiausiai domino Au paviršius su skirtingais polianilino sluoksnio storiais, todėl tyrimams buvo pasirinktos šešios skirtingos elektropolimerizacijos serijos: 1 – 2 ciklai; 2 – 7 ciklai; 3 – 17; 4 – 27; 5 – 37; 6 – 47 potencialo keitimo ciklai. Au elektrodo su modifikuotų PANI sluoksnių tyrimai buvo atliekami perkėlus paruoštus elektrodus į neutralų  $K_3[Fe(CN)_6]$  +  $K_4[Fe(CN)_6]$  tirpalą. Kaip yra žinoma iš literatūros, neutralioje terpėje polianilinas tampa izoliatoriumi, todėl geležies kompleksų oksidacija/redukcija vyksta tik polimeru nepadengtose aukso paviršiaus vietose. Cikliška keičiant elektrodo potencialą, srovių tankiai ant padengtų polianilinu elektrodų yra mažesni, nei švaraus Au elektrodo atveju. Tokių priklausomybių pavyzdys (6 serija) pateiktas 54 paveiksle.



**54 pav.** Ciklinės voltamperometrinės priklausomybės ant elektriškai nelaidžiu polianilinu padengto (6 serija) Au elektrodo. Tirpalo sudėtis: 0,04 M  $K_3[Fe(CN)_6]$ , 0,04 M  $K_4[Fe(CN)_6]$ , 0,5 M  $KHCO_3$ . Pastorinta linija – polimeru nepadengto Au paviršius. CV pateiktos didėjančia tvarka nuo 1 iki 10. Potencialo skleidimo greitis 0,1 V/s.

Kaip matyti iš nustatytų ciklinių voltamperometrinių priklausomybių, kiekvieno vėlesnio ciklo metu teka vis didesnės srovės. Kadangi bendras polianilino kiekis elektrodo paviršiuje nekinta, reiškia, kad cikliškai keičiant potencialą kinta plėvelės struktūra. Srovės didėjimas rodo mažėjantį elektrodo paviršiaus blokavimo laipsnį, t.y. pradžioje buvusi gana kompaktiškai prigludusi prie paviršiaus plėvelė (54 pav., 1 kreivė), vėliau yra “pašiaušiama”. Nepadengto polianilino Au paviršiaus atveju nustatytų srovės tankių pasiekti nepavyksta, nes po 10 – 20 ciklų voltamperinės priklausomybės nustoja keistis. Nutraukus ciklinį potencialo keitimą, per kelias valandas atsistato pradinis paviršiaus būvis – vėl galima atkartoti pirmąją kreivę. Tai dar kartą įrodo, jog eksperimento metu polianilino kiekis nekito.

Toks srovės padidėjimas gali pasireikšti, kai vyksta polimero legiravimas tirpalo anijonais. Šis procesas pasireiškia, kai PANI oksidavimo metu susidariusiu teigiamų jonų kompensavimui polimero grandinėje iš tirpalo į polimero matricą įterpiami neigiami jonai.



**55 pav.** Ciklinės voltamperinės priklausomybės ant polianilinu padengto Au elektrodo. Skaitmenys prie kreivių rodo elektropolimerizacijos serijos numerį.

55 paveiksle pateiktos visų šešių elektropolimerizacijos serijų, bei nepadengto polianilinu Au elektrodo dešimtojo ciklo voltamperinės priklausomybės. Iš gautų rezultatų matyti, kad 1 elektropolimerizacijos serijos kreivė paklaidos ribose sutampa su nustatyta ant nepadengto polianilinu Au elektrodo voltamperine priklausomybe, o visose kitose srovės tankiai nuosekliai mažėja. Tai rodo, kad didėjant elektrodo paviršiuje polimero kiekiui, plėvelėje vis mažėja jos defektų (porų).

Siekdami bent kiek standartizuoti gaunamus rezultatus, aukso padengimo polianilinu serijos numerį pakeitėme susidariusio polimero kiekiu (išreikštu  $\text{mC}/\text{cm}^2$ ). 55 pav. pateiktos ciklinės voltamperinės kreivės, nustatytos ant Au elektrodo paviršiaus polianilino plėvelės formavimo metu.

Kiekvieno iš keturių srovės maksimumų (tiek oksidacinių, tiek ir redukcinių) įremintas plotas ( $\text{mC}/\text{cm}^2$ ) yra tiesiog proporcingas susidariusio polianilino kiekiui. Dėl geresnio duomenų atsikartojamumo, srovės integravimui buvo pasirinktas katodinis maksimumas tarp 0 ir 0,4 V. Skaitmeninio integravimo metodu buvo nustatyta, kad mūsų naudotos elektropolimerizacijos serijos atitinka skirtingus susintetinto polianilino kiekius (1 lent. polianilino kiekis išreikštas reakcijoje dalivavusio anilino molekulių kiekiu).

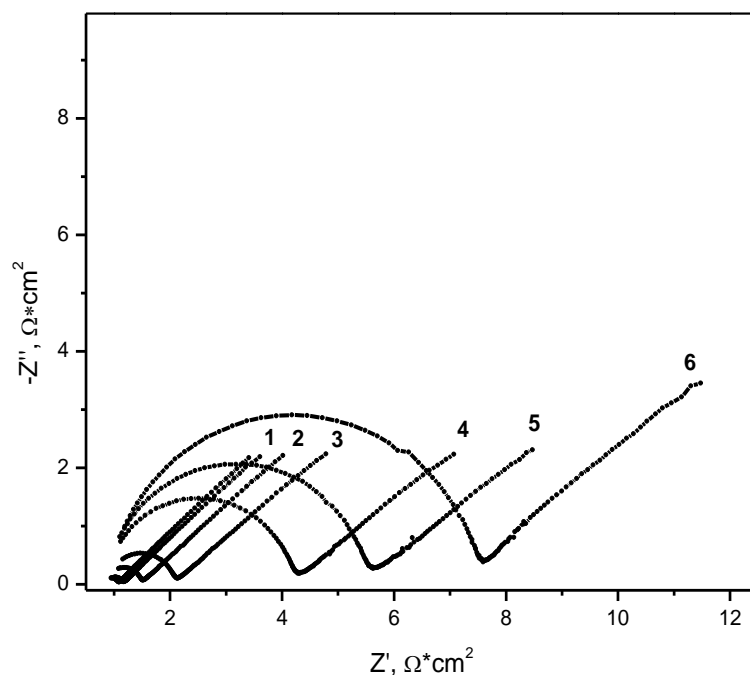
### 1 lentelė

Elektropolimerizacijos serijos Nr.	Polianilino oksidacijos Krūvis, $\text{mC}/\text{cm}^2$	Polianilino kiekis $\text{nmol}/\text{cm}^2$ , ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )
1	1,60	0.0556 (6.03)
2	2,79	0.115 (10.5)
3	4,55	0.188 (17.1)
4	6,71	0.277 (25.2)
5	8,47	0.350 (31.9)
6	11,20	0.463 (42.1)

Kiekybiniam elektrodo paviršiaus blokavimo polianilinu parametru ( $\theta$  ir  $a$ ) nustatymui ciklinės voltamperometrijos metodas nėra patogus, todėl tolimesniam tyrimui naudojome EIS metodą. Po kiekvienos 55 pav.

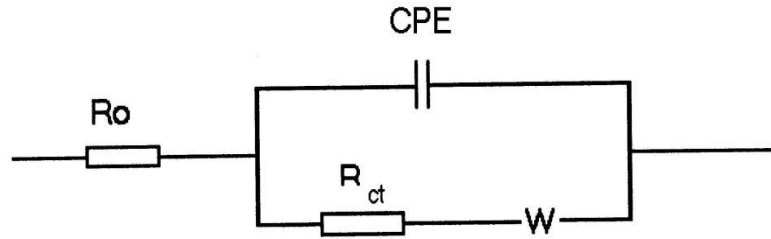


pavaizduotos ciklinės voltamperinės priklausomybės nustatymo, elektrodo potencialo kitimas buvo stabdomas, kai  $E = 0,257 \text{ V } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$  pusiausvyrinis potencialas mūsų tirpale. Po to, palaukus 30 s buvo nustatomas impedanso spektras  $0,1 \div 12000 \text{ Hz}$  srityje, logaritmiškai skirstant 120 kintamosios srovės dažnio verčių.



**56 pav.** Elektrocheminio impedanso spektrai, nustatyti ant polianilinu padengto Au elektrodo. Skaitmenys prie kreivių rodo elektropolimerizacijos serijos numerį. Tirpalo sudėtis:  $0,04 \text{ M } \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $0,04 \text{ M } \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $0,5 \text{ M } \text{KHCO}_3$ .

Eksperimentiškai nustatyti elektrocheminio impedanso spektrai (56 pav.) buvo analizuojami naudojantis modeliu, pavaizduotu ekvivalentinėje scheme (57 pav.).



**57 pav.**  $R_0$  – nekompensuota tirpalo varža; CPE – pastovios fazės elementas;  $R_{ct}$  – krūvio pernešimo varža ir  $W$  – Varburgo (difuzijos) impedansas.

Kadangi tiriamojo elektrodo paviršius nėra homogeniškas, dvigubo elektros sluoksnio talpa nebūtinai gali būti modeliuojama idealiu kondensatoriumi. Analizuojant impedanso spektrus,  $C_D$  buvo pakeista į pastoviosios fazės elementą CPE, kurio impedansas  $Z_{CPE}$  gali būti išreikštas:

$$Z_{CPE} = A^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (12)$$

Čia  $A$  – pastovios fazės elemento proporcingumo faktorius, kurio fizikinė prasmė yra suvidurkinta dvigubo elektros sluoksnio talpa skirtingose elektrodo vietose, o  $n$  – eksponentinis rodiklis, charakterizuojantis fazės postūmį. Jeigu  $n = 1$ ,  $Z_{CPE}$  sutaps su dvigubo elektros sluoksnio impedansu:

$$Z_{CPE} = (C_D j\omega)^{-1} \quad (13)$$

Kai  $n < 1$ , nukrypimas rodo talpos neatitikimą idealiam kondensatoriui. Ribose  $0,8 \leq n \leq 1$  dvigubo elektros sluoksnio talpos fizikinė prasmė dar nesikeičia, tačiau esant didesniems nukrypimams būtina keisti procesą modeliuojančią ekvivalentinę schemą.

Difuzijos impedansą dalinai blokuoto elektrodo paviršiaus atveju aprašo (5) ir (6) lygtys. Viso impedanso spektro matematinis modeliavimas tampa gana komplikuoju. Siekdami supaprastinti užduotį, spektrų analizę padalinome į dvi dalis. Pradžioje analizavome santykinai aukštadažnę (1500 ÷ 12000 Hz) impedanso spektrų sritį. Šiuo atveju (12) ir (13) lygtims galios  $1_j/\omega \ll 1$  ir jas galėsime supaprastinti:

$$Z' = \frac{RT}{nFj_0(1-\Theta)} + \frac{W}{(1-\Theta)\omega^{1/2}} \quad (14)$$

$$Z'' = -\frac{W_0}{(1-\Theta)\omega^{1/2}} \quad (15)$$

Čia  $W_0$  – įprastinė elektrocheminės sistemos Varburgo konstanta. Pasinaudojus ekvivalentine schema (57 pav.) bei krūvio pernešimo ir difuzijos impedansus aprašančias (14) ir (15) lygtis iš eksperimentiškai nustatytų spektrų (56 pav.) aukštadažnių sričių buvo rasti parametrai:  $R_0$ ,  $C_D$  ir  $R_{ct}$ . Priėmę, kad nepadengto polimeru aukso paviršius yra visiškai aktyvus, iš  $R_{ct}$  santykių randame paviršiaus blokavimo laipsnius visose elektropolimerizacijos serijose (2 lentelė).

## 2 lentelė

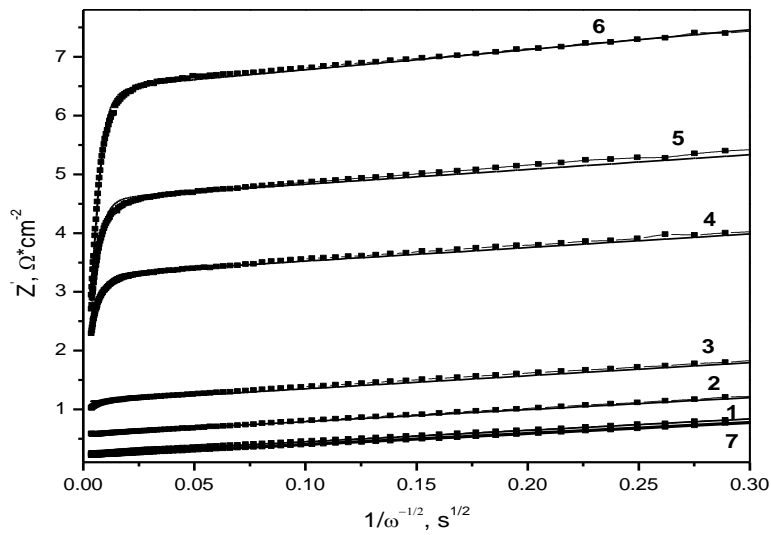
	Au	1	2	3	4	5	6
$R_0, \Omega$	0,85	0,90	0,90	0,92	0,88	0,87	0,90
$C_D, \mu\text{F}/\text{cm}^2$	65,3	55,6	32,9	22,3	14,8	13,4	10,5
n	1,0	1,0	1,0	0,97	0,95	0,94	0,92
$R_{ct}, \Omega \text{ cm}^2$	0,214	0,241	0,557	1,11	3,15	4,47	6,52
$1-\Theta$	1,0	0,89	0,39	0,19	0,068	0,048	0,033

Iš apskaičiuotų elektrocheminio impedanso ekvivalentinės schemos parametrų matyti, kad paviršiaus nehomogeniškumas santykinai mažai iškraipo dvigubo elektros sluoksnio talpos fizikinę prasmę: visais atvejais  $n > 0,9$ . Antruoju matematinio impedanso spektrų apdorojimo etapu buvo iš eksperimentiškai nustatytų  $Z'$  ir  $Z''$  dažniųjų priklausomybių atimti  $R_0$  ir  $C_D$  (2 lentelė) indėlių. Gauti rezultatai pateikti 58 pav. (impedanso reali komponentė) ir 59 pav. (impedanso menama komponentė). Iš šių duomenų pagal (4) – (6) lygtis buvo apskaičiuoti likę polianilino plėvelės parametrai: nepadengtų

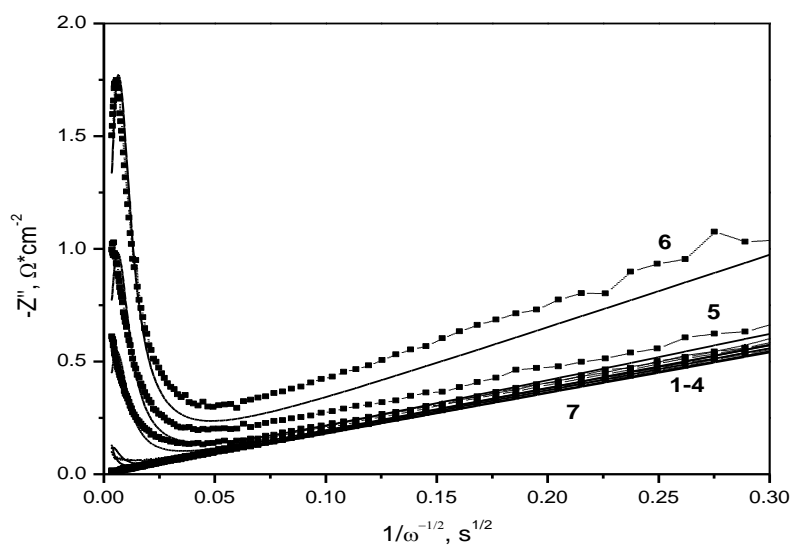
polimero plėvele sausių vidutinis spindulys ( $a$ ) ir vidutinis atstumas tarp sausių ( $d$ ). Skaičiavimų rezultatai pateikti 3 lentelėje.

**3 lentelė**

	Au	1	2	3	4	5	6
$\Theta$	0	0,11	0,61	0,81	0,932	0,952	0,967
a, nm	-	-	14,7	25,3	85,5	100	105
d, nm	-	-	47,5	115	656	922	1160



**58 pav.** Elektrocheminio impedanso realios komponentės (be  $R_0$  ir  $C_D$ ) priklausomybės nuo dažnio. Skaitmenys prie kreivių rodo elektropolimerizacijos serijos numerį, 7 – švarus (be polianilino) Au elektrodas.



**59 pav.** Elektrocheminio impedanso menamos komponentės (be  $R_0$  ir  $C_D$ ) priklausomybės nuo dažnio. Skaitmenys prie kreivių rodo elektropolimerizacijos serijos numerį, 7 – švarus (be polianilino) Au elektrodas.

Pirmojoje serijoje dėl pernelyg mažo blokavimo laipsnio ir, galbūt, labai mažų aktyvios salelės matmenų nepavyko pagal (4) – (6) lygtis nustatyti ieškomų parametrų iš difuzijos impedanso pokyčio. Kitų elektropolimerizacijos serijų metu suformuoti paviršiai buvo pakankamai tiksliai aprašyti. Tiesa, gauti rezultatai yra mažiausiai netikėti: didėjant paviršiaus blokavimo laipsniui, aktyvių (nepadengtų polianilinu) salelių matmenys didėja. Kartu didėja ir vidutiniai atstumai tarp salelių, t.y. mažėja polianilinu nepadengtų vietų skaičius. Vienareikšmiškai paaiškinti tokio rezultato mes negalime. Kadangi naudota metodika įgalina nustatyti tik vidutines aktyvių salelių spindulio vertes, gali būti, kad „didžiosios“ (~ 100 nm) salelės egzistavo visą laiką, tačiau 2 – 3 serijose jos maskuojamos daug didesniu mažų salelių skaičiumi. Didėjant paviršiaus užpildymo polimeru laipsniui ( $\Theta$ ), pirmiausiai pasidengia mažesnės salelės ir formaliai gaunasi, kad vidutinis aktyvios salelės spindulys auga.

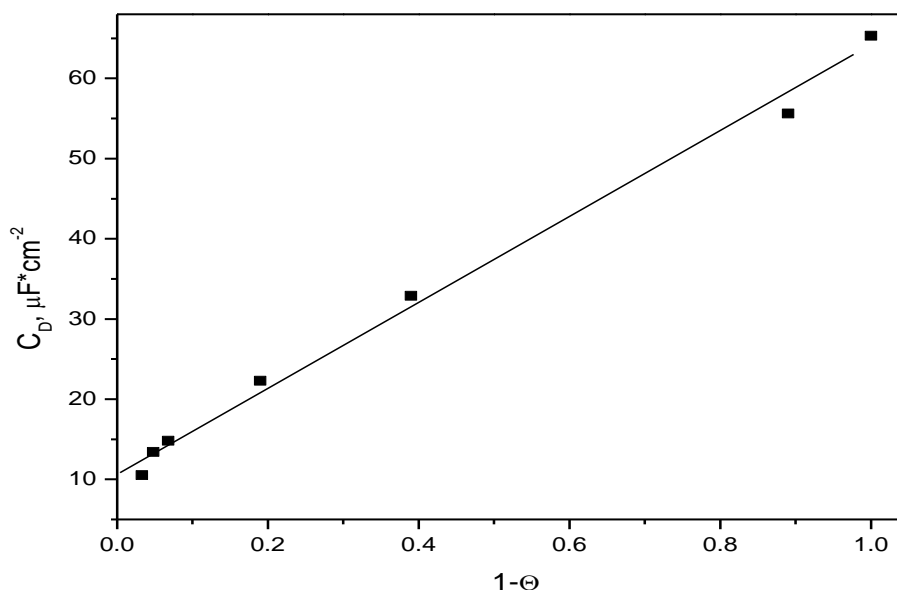
Analizuojant aukštadažnę elektrocheminio impedanso spektrų sritį (2 lentelė), buvo pastebėta, kad pastoviosios fazės elementas (CPE) visiškai nedaug nukrypsta nuo idealaus kondensatoriaus. Tai leidžia tikėtis, kad aktyvaus ( $C_D^{Au}$ ) ir padengto polianilinu ( $C_D^P$ ) paviršių dvigubo elektros sluoksnių talpos įtakoja viena kitą nežymiai. Tuomet, atsižvelgiant į jų užimamo paviršiaus ploto dalį, bendrai elektrodo dvigubo sluoksnių talpai turėtų galioti:

$$C_D = C_D^{Au} (1-\Theta) + C_D^P \Theta \quad (16)$$

Po nesudėtingų matematinių pertvarkymų šia lygtį galime perrašyti:

$$C_D = C_D^P + (C_D^{Au} - C_D^P) (1-\Theta) \quad (17)$$

Iš gautos išraiškos akivaizdu, kad koordinatėse  $C_D - (1 - \Theta)$  turėtų būti tiesinė priklausomybė, o ekstrapoliacija link  $1 - \Theta = 0$ , atkirs dvigubo elektros sluoksnių talpą polianilinu padengtose elektrodo paviršiaus srityse. Tai patvirtina ir mūsų gauti rezultatai (60 pav.). Talpa tiesiškai kinta nuo švaraus auksinio ( $C_D = 65 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) iki visiškai padengto polianilinu ( $C_D = 10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) paviršiaus. Nustatyta tiesinė priklausomybė kartu patvirtina, kad elektrocheminė impedanso spektrų analizei buvo pasirinktas teisingas modelis (ekvivalentinė schema), o apskaičiuoti jo parametrai atitinka tikrovę.



**60 pav.** Tiriamojo elektrodo dvigubo elektros sluoksnio talpos priklausomybė nuo Au paviršiaus padengimo polianilinu laipsnio.

Apibendrinant gautus rezultatus, galima teigti kad didinant anilino elektropolimerizacijos ciklų skaičių, didėja Au paviršiaus užpildymo polianilinu laipsnis, kartu mažėjant nepadengtų salelių skaičiui. Cikliška keičiant elektrodo potencialą keičiasi polimero plėvelės struktūra, kuri nutraukus potencialo skleidimą per kelias valandas atsistato. Didėjant paviršiaus užpildymo polimeru laipsniui, dvigubo elektros sluoksnio talpa tiesiškai mažėja nuo  $65 \mu F/cm^2$  ( $\Theta = 0$ ) iki  $10 \mu F/cm^2$  ( $\Theta = 1$ ).

## IŠVADOS

1. Vykdamt anilino elektrocheminę polimerizaciją ant pieštukinio grafito elektrodo tiek sieros rūgšties tiek perchloro rūgšties tirpale, gaunama danga yra pusiau oksiduotos PANI forma – emeraldinas.
2. Naudojant ciklines voltamperometrijos metodą, polianilino medžiaga buvo nusodinta 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale nuosėdų pavidalų, prieš tai pieštukinio grafito elektrodo modifikavus PANI sluoksniu. AJM tyrimai parodė, kad nusodinta PANI medžiaga yra lazdelės formos, kurios aukštis svyruoja nuo 50 iki 60 nm, o ilgys – nuo 30 iki 100 nm.
3. Anilino elektrocheminė polimerizacija gali vykti ant titano ir elektrochemiškai anoduoto titano elektrodų paviršiaus, nežiūrint į tai, kad potencialo skleidimo intervalas yra žymiai didesnis, negu ant pieštukinio grafito arba inertinių elektrodų. PANI dangą pavyko gauti naudojant H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpalą.
4. Elektrochemiškai nusodintas PANI sluoksnis ant Ti ir TiO<sub>2</sub> yra mėlynos spalvos t.y. visiškai oksiduota PANI forma – pernigranilinas.
5. Kuo didesnis TiO<sub>2</sub> sluoksnio storis, tuo anilino elektrocheminė polimerizacija vyksta sunkiau.
6. Cikliškai keičiant elektrodo potencialą keičiasi polimero plėvelės struktūra, kuri nutraukus potencialo skleidimą per kelias valandas atsistato.
7. Didėjant susidariusio polianilino kiekiui aukso paviršiuje nuo 0,056 iki 0,46 nmol/cm<sup>2</sup>, paviršiaus padengimo polimeru laipsnis didėja nuo 11 iki 96,7 %. Vidutinis aktyvių (nepadengtų polimeru) salelių spindulys kinta nuo ~10 iki ~100 nm, o vidutinis atstumas tarp jų: nuo ~0,05 iki 1,1 μm. Dvigubojo elektros sluoksnio talpa neutralioje terpėje tiesiškai mažėja nuo 65 (Θ = 0) iki 10 (Θ = 1) μF/cm<sup>2</sup>.



# PASKELBTŲ DARBŲ SĄRAŠAS

## Moksliniai straipsniai:

1. **B. Rakovska**, A. Valiūnienė, A. Malinauskas, V. Kubilius, R. Valiūnas. Electrochemical formation of polyaniline on Ti and electrochemically oxidized Ti electrodes. *Chemija*. 2012:Vol.23:No.1:12-17 (pacituotas – 1)
2. J. Vienožinskis, **B. Rakovska**, R. Unsys, G. Baltrūnas. Polianilino plėvelės struktūros kitimai aukso elektrodo paviršiuje. *Cheminė Technologija*. 2007: (3):26-30;

## Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės:

1. **B. Rakovska**, A. Malinauskas, A. Valiūnienė, H. Cesiulis. Electrochemical formation of polyaniline on Ti and electrochemically oxidized Ti electrodes. 220<sup>th</sup> ECS Meeting & Electrochemical Energy Summit in Boston, Massachusetts, USA, October 9-14 (2011).
2. **B. Rakovska**, A. Malinauskas, A. Valiūnienė. The electrochemical polymerization of aniline on titanium and titanium dioxide coatings. 10-oji Lietuvos Chemikų tarptautinė konferencija “Chemija 2011”; Vilnius, Lithuania, October 14-15 (2011)
3. **B. Rakovska**, G. Baltrūnas. Polianilino plėvelės stabilumo kitimai Au elektrodo paviršiuje. Conference “Chemistry and Technology of Inorganic Compounds”. Kaunas, Lithuania, April 22, (2009) 55-56;
4. J. Vienožinskis, **B. Rakovska**, R. Unsys, G. Baltrūnas. „Polianilino plėvelės struktūros kitimai aukso elektrodo paviršiuje“. Conference “Chemistry and Technology of Inorganic Compounds”. Kaunas, Lithuania, April 21-22, (2007) 78–80;

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Ziadan K. M., Saadonb W. T., *Energy Procedia* 2012 (19):71 – 79.
2. Lua H., Zhou Y., Vongehra S., Hua K., Meng X., *Synthetic Metals*, 2011 (161):1368 – 1376.
3. Kumar S.A., Meenakshi K.S., Sankaranarayanan T.S.N., Srikanth S., *Progress in Organic Coatings*, 2008 (62):285 – 292.
4. Zhong L., Zhu H., Hu J., Xiao S., Gan F., *Electrochimica Acta*, 2006 (51):5494 – 5501.
5. Cases F., Huerta F., Garces P., Morallon E., Vazquez J.L., *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2001 (501):186 – 192.
6. Albuquerque de J.E., Mattoso L.H.C., Faria R.M., Masters J.G., MacDiarmid A.G., *Synthetic Metals* 2004 (146):1 – 10.
7. Shinde V. P., Patil P. P., *Electrochimica Acta* 2012 (78):483 – 494.
8. Lam J. W. Y., Tang B.Z., *Acc. Chem.res.*, 2005 (38):745
9. Tarasevich M. R., Orlov S. B., Shkolnikov E. I., *The electrochemistry of polymers* a. o. – M.: Nauka publ., 1990., p.: 3-8.
10. Sinford Ed. R. G.. *Electrochemical science and technology of polimers / L.: Elsevier*, 1987., p.: 340.
11. Дамье В. Н., Рысухин Н. Ф. Производство первичных химических источников тока. М.: Высш. Шк., 1975, p.: 287.
12. Багоцкий В. С., Скундин Ф. М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981, p.: 360.
13. Tarasevich M. K. // *Comprehensive treatise of electrochemistry / Ed. S. Strinivasan et al. N. Y.; L.: Plenum press*, 1985, p.: 231 – 295.
14. MacDiarmid A. G., Mammone R. J., Krawczyk J. R., Porter S. J., *Mol. Cryst. And Liquid Cryst.*, 1984 (Vol. 105, N 1/4):89 – 107.
15. Alcacer Ed. L., *Conducting polymers special applications: Proc. Workshop, Sintra, Portugal, 1986 / Dordrecht: Reidel*, 1987. p.: 220.
16. *Electronic properties of polymers and related compounds: Proc. Of the Intern. Winter school, Kirchberg, Tirol, Febr. 23 – Mar. 1, 1985 / Ed. H. Kuzmuny et al. B. Etc.: Springer*, 1985. Vol. XI. 354 p.
17. Osaka T., Komaba S., Momma T.I, **CONDUCTIVE POLYMERS: ELECTROPLATING OF ORGANIC FILMS**, John Wiley & Sons, Inc., 2010.
18. Chiang C. K., Fincher C. R., Jr., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Louis E. J., Gau S. C., Macdiarmid A. G., *Phys. Rev. Letters*, 1977 (39):1098.
19. Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K., Heeger A. J., *Chem. Commun.*, 1977:578.
20. Nigrey P. J., MacDiarmid A. G., Heeger A. J., *Chem. Commun.*, 1979 (96):594,
21. Heeger A. J., *Reviews of Modern Physics.*, 2001 (73):681.
22. Malinauskas A., *Polymer*, 2001 (vol. 42, iss. 9):3957 – 3972.
23. Letheby H., *J. Chem. Soc.*, 1862 (15):161 – 163.

24. Shimano J. Y., MacDiarmid A. G., *Synth. Met.*, 2001 (123):251 – 262.
25. Skotheim T. A., Elsenbaumer R. L., Reynold J., *Handbook of conducting polymers*, Marcel Dekker, New York, 1998.
26. Epstein A. J., Ginder J. M., Zuo F., Bigelow R. W., Woo H., Tanner D. B., Richter A. F., Huang W., MacDiarmid G. A., *Synth. Met.*, 1987 (18):303 – 309.
27. Li D., Huang, Kaner R. B., *Acc. Chem. Res.*, 2009 (42):135 – 145.
28. MacDiarmid G., Chiang J. C., Richter A. F., Epstein A. J., *Synth. Met.*, 1987 (18):285.
- 29 MacDiarmid G., Chiang J. C., Richter A. F., Somasiri N. L. D., Epstein A. J., in: L. Alcacer (Ed.), *Conducting Polymers*, Reidel, Dordrecht, 1987, p. 105.
30. MacDiarmid G., Epstein A. J., Discuss F., *Chem. Soc.* 1989 (88):317.
31. Kalaji M., Nyholm L., Peter L. M., *J. Electroanal. Chem.*, 1991 (313):271 – 289.
32. Gök A., Sarı B., Talu M., *Synthetic Metals* 2004 (142):41 – 48.
33. Tanaka J., Mashita N., Mizoguchi K., Kume K., *Synth. Met.*, 1989 (29):175 – 184.
34. Wallace G. G., Spinks G. M., Kane – Maguire L. A. P., Teasdale P. R., *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems*, CRC Press , London, 2009.
35. Abdiryim T., Gang Z. X., Jamal R., *Materials Chemistry and Physics*, 2005 (vol. 90, iss. 2-3): 367 – 372.
36. Deng H., Van Berkel G. J., *Analytical Chemistry*, 1999 (vol. 71, iss. 19):4284 – 4293.
- 37 Park S. M. , in: Nalwa H. S. (Ed.), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, vol 3, Wiley, New York, 1997, p. 428.
- 38 Slim C., Ktari N., Cakara D., Kanoufi F., C., *J. Electroanalytical Chemistry*, 2008 (vol. 612, iss. 1):53 – 62.
- 39 Nicolas D. D., Poncin E. F., *Anal. Chim. Acta.*, 2003 (475):1 – 15.
40. Rahman M., Kumar A., Su-Park D., Y. Shim, *Sens.*, 2008 (8):118 – 141.
41. Genz O., Lohrengel M. M., Schultze J. W., *Electrochim. Acta* 1994 (39):179.
42. Zotti G., Cattarin S., Comisso N., *J. Electroanal. Chem.*, 1988 (239):387.
43. Dalmolin C., Canobre S. C., Biaggio S. R., Rocha – Filho R. C., Bocchi N., *J. Electroanal. Chem.*, 2005 (578):9.
44. Malinauskas A., Malinauskienė J., *Chemija* 2005 (16(1)):7.
45. A. Malinauskas, R. Holze, *J. Appl. Polim. Sci.*, 1999 (73):287-293.
46. Malinauskas A., *Synthetic Metals*, 2001 (123):349 – 354.
47. S Brahim., Wilson A. M., Narinesingh D., Iwuoha E., Guiseppi-Elie A., *Microchim. Acta*, 2003 (143):123 – 137.
48. Schrebler J R., Gomez H., Cordova R., Gassa L. M., Vilche J. R., *Synthetic Metals*, 1998 (93):187.
49. Prasad K. R., Munichandraiah N., *Synthetic Metals* 2001 (123):459 – 468.
50. Chen W. C., Wen T. C., Gopalan A., *Synthetic Metals*, 2002 (128):179.
51. Andrade G. de T., Aguirre M. J., Biaggio S. R., *Electrochim. Acta*, 1998 (44):63 – 642.
52. Matveeva E.S., Gimenez C. F., M. J. Gonzales-Tejera, *Synthetic Metals*, 2001 (123):117 – 123.

53. Lang G., Ujvari M., Rokob T. A., Inzelt G., *Electrochim. Acta*, 2005 (51):1680 – 1694.
54. Lang G., Ujvari M., Inzelt G., *Electrochim. Acta*, 2001 (46):4159.
55. Mondal S. K., Rajendra Prasad K., Munichandraiah N., *Synthetic Metals*, 2005 (148):275 – 286.
56. Duic Lj., Grigic S., *Electrochimica Acta*, 2001 (46):2795 – 2803.
57. Gabrielli J. C., Keddani M., Nadi N., Perrot H., *J. Electroanal. Chem.* 2000 (485):101 – 113.
58. Venancio C., Costa C. A. R., Machado S. A. S., Motheo A. J., *Electrochem. Com.*, 2001 (3):229 – 233.
59. M. Grzeszczuk, P. Poks, *J. Electroanal. Chem.* 387 (1995) 79.
60. Bberg K. R., Paasch G., Dunsch L., Ludwig S., *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1998 (443):49.
61. K. H. Lubert, L. Dunsch, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 813.
62. J. R. Schreiber, H. Gomez, R. Cordova, L.M. Gassa, J.R. Vilche, *Synth. Met.* 93 (1998) 187.
63. T. Takei, Y. Yonesaki, N. Kumada, N. Kinomura, *Langmuir*, 2008, 24 (16), pp 8554-8560
64. M. Matsumura, T. Ohno, S. Saito, M. Ochi, Photocatalytic Electron and Proton Pumping across Conducting Polymer Films Loaded with Semiconductors Particles, *Chem. Mater.*, 1996, 8 (7), pp 1370-1374
65. Nekrasov A., Ivanov V. F., Vannikov A. V., *Electrochimica Acta* 2001 (46):3301 – 3307.
66. N. V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchova, J. Prokeš, M. Omastova, *European polymer journal* 43 (2007) 2331-2341.
67. Lei Zhang, Shaojun Dong, *J. Elektroanal. Chem.* 568 (2004) 189-194.
68. L. Marcinauskas. Amorfinių anglies dangų formavimas iš acetileno ir sočiųjų angliavandenilių panaudojant elektros lanką. Kauno technologijos universitetas, 2006.
69. J. Emsley. "Titanium". *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*. Oxford, England, UK: Oxford University Press, 2001.
70. Matthew J., Donachie M., *Titanium: A Technical Guide*. ASM International 2000, p.11 – 255.
71. Diebold U. *Surface science reports* 2003 (48):53 – 229.
72. Carp O., Huisman C. L., Reller A., *Progress in Solid State Chemistry* 2004 (32):33 – 177.
73. Uberuaga B. P., Bai X. M., *J. Phys.: Condens. Matter*, 2011 (23):435004
74. Jagminas A., Recent advances in titania porous materials growth through microaiaic oxidation. In: F. Columbus (Ed) *Nanoporms Materials: Types, properties and uses*. Nova Sci. New York. 2010.
75. Gony D., Grimes C. A., Varghese O. K., Hu W., Singh R. S., *Chem Z., Dikey E. C., J. Mater. Resp.* 2001 (16):3331.

76. M. Paulose, K. Shankar, O. K. Varghese, G. K. Mor, C. A. Grimes, *Nanotechnology* 2006 (17):1448.
77. H. E. Prakasam, O. K. Varghese, M. Paulose, G. K. Mor, C. A. Grimes, *Nanotechnology* 2006 (17):4291.
78. Paulose M., Varghese O. K., Mor G. K., Grimes C. A., Ong K. G., *Nanotechnology* 2006 (17):402.
79. Grimes C. A., Mor G. K., *TiO<sub>2</sub> nanotube arrays*. Springer, London, New York, 2010 p.: 379.
80. Chicov A., Tsuchiya H., Macar J. M., Schmuki P., *Electrochem. Commun.*, 2005 (7):50917.
81. Mor G. K., Varghese O. K., Paulose M., Shankar K., Grimes C. A., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2006 (90):2075.
82. Shankar K., Mor G. K., Prakasam H. E., Yoriya S., Paulose M., Varghese O. K., Grimes C. A., *Nanotechnology* 2007 (18):06570.
83. Paulose M., Shankar K., Yoriya S., Prakasam H. E., Varghese O. K., Mor G. K., Latempa T. J., Fitzgerald A., Grimes C. A., *J. Phys. Chem.* 2006 (B):16184.
84. Chen X, Schriver M, Suen T, Mao S. S., *Thin Solid Films* 2007(515):8511–8514.
85. Allam N. K., Grimes C. A., *J Phys Chem* 2007 (C 111):13028–13032.
86. Allam N.K., Shankar K., Grimes C. A., *J Mat Chem* 2008 (18):2341–2348.
87. Cho D. L., Min H., Kim J. H., Cha G. S., Kim G. S., Kim B. H., Ohk S. H., *J. Ind. Eng. Chem.*, 2007 (Vol. 13, No. 3):434-437.
88. Wu C., Hong S., Hwang F., Lai L., Lin T., Liu D. *Thin Solid Films* 2011 (520):320 – 327.
89. Gueshi T., Tokuda K., Matsuda H., *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1978 (89):247.
90. Gueshi T., Tokuda K., Matsuda H., *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1979 (101):29.
91. Gueshi T., Tokuda K., Matsuda H., *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1979 (102):41.
92. Hitzig J., *Das dynamische Verhalten partiell blockierter Metallionenelektroden, am Beispiel des Ag/Ag<sup>+</sup> - System*. Dissertation, Karlsruhe (BRD), 1984.
93. Hitzig J., Titz J., Juttner K., Lorenz W. J., Schmidt E., *Electrochimica Acta* 1984 (29):287.
94. Schmidt E., Hitzig J., Titz J., Juttner K., Lorenz W. J., *Electrochimica Acta* 1986 (31):1041.
95. Deslouis C., Gabrielli C., Keddou M., Khalil A., Rasset R., Tribollet B., Zidoune M., *Electrochimica Acta* 1997 (42):1219.
96. Stieble M., *Impedanzspektroskopische Untersuchungen spezifischer Grenzflächeneffekte im Redoxsystem Pt/ Hexacyanoferrat (II / III)*. Dissertation, Karlsruhe (BRD), 1989.
97. Mickevičius D., *Cheminės analizės metodai 2*. Vilnius 1999 p. 130 - 170.
98. Bard A. J., Faulkner L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* John Wiley & Sons. Inc, 2001.

99. Binnig G., Quate C.F, Gerber C. *Phys. Rev. Lett.* 1986;(56):930–33.
100. Stuart B. H., *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*, 2004
101. Milčius D. *Nanotechnologijos alternatyvaus kuro energetikoje: laboratoriniai darbai, mokomoji knyga; VšĮ Šiaulių universiteto leidykla* 2007.
102. Niaura G., *Raman Spectroscopy in Analysis of Biomolecules, Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2008
103. Q. Qin, J. Tao, Y. Yang, *Synthetic Metals* 2010 (160):1167 – 1172.
104. Duic Lj., Grigic S., *Electrochimica Acta* 2001 (46):2795 – 2803
105. Molapo K. M., Ndagili P. M., Ajayi R. F., Mbambisa G., Mailu S. M., Njomo N., Masikini M., Baker P., Iwuoha E. I., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012 (7):11859 - 11875
106. Chiang J. C., MacDiarmid A. G., *Synthetic Metals* 1986 (13):193 – 205.
107. Pournaghi – Azar M. H., B. Habibi, *Electrochimica Acta* 2007 (52):4222.
108. Galus Z., *Fundamentals of electrochemical analysis, Chapter 10*, Halsted Press, 1976.
109. Baltrūnas G., Valiūnienė A., Vienožinskis J., Gaidamauskas E., Jankauskas T., *Journal of Applied Electrochemistry* 2008 (38):1519 – 1526