

УДК 543.424.2

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПИРРОЛА В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФОКИСЛОТНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ¹

© 2019 г. О. Л. Грибкова^а, *, В. А. Кабанова^а, А. А. Некрасов^а

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: oxgribkova@gmail.com

Поступила в редакцию 31.01.2019 г.

После доработки 25.04.2019 г.

Принята к публикации 20.05.2019 г.

Проведено сравнительное исследование электрохимической полимеризации пиррола в присутствии солевых и кислотных форм гибкоцепных сульфокислотных полиэлектролитов. Электрохимическими и спектральными методами контроля хода синтеза показано, что электросинтез полипиррола в присутствии полиэлектролитов протекает с большими скоростями и при меньших концентрациях мономера, чем в водных растворах с неорганическими анионами. Обнаружено, что при использовании H^+ -формы полиэлектролитов скорость полимеризации пиррола выше чем в соответствующих Na^+ -солях. Так же были изучены электрохимические, спектроэлектрохимические свойства в видимой и ближней ИК-областях и морфология полученных гибридных пленок полипиррола.

Ключевые слова: проводящие полимеры, полипиррол, полиэлектролиты, электрохимическая полимеризация, спектроэлектрохимия, атомно-силовая микроскопия

DOI: 10.1134/S0424857019110069

ВВЕДЕНИЕ

Полипиррол (ПП) является одним из наиболее широко изучаемых проводящих полимеров благодаря высокой проводимости и стабильности в проводящей форме. Он обладает уникальным сочетанием физико-химических, электрохимических и оптических характеристик, которые делают его перспективным для использования в химических и биологических сенсорах, в качестве электродных материалов в аккумуляторах и конденсаторах, электрохромных устройствах, материалов для антикоррозионной защиты, “искусственных мускулов” и т.д. [1].

Основными методами синтеза ПП являются химическая и электрохимическая полимеризация пиррола. Метод электрохимического синтеза пленок проводящих полимеров удобен тем, что на металлических и оптически прозрачных подложках с проводящим слоем происходит формирование равномерных слоев без примесей окислителя. Их толщину и морфологию можно регулировать изменением количества электричества, затраченного на электрохимический синтез. Таким образом, методика электрохимической по-

лимеризации одновременно решает задачу синтеза полимера и нанесения его в виде тонкой пленки на проводящие подложки.

На электросинтез ПП влияют режимы его проведения, а так же состав электрополимеризационной среды (растворитель, фоновый электролит, концентрация мономера, pH) [2]. ПП получают электрохимически как в органических так и в водных растворах. В литературе отмечается, что электросинтез ПП в водных растворах приводит к получению более пористых пленок [3], при этом электрополимеризация пиррола в режиме циклирования потенциала начинается при менее положительных потенциалах, чем в ацетонитриле [3], и протекает с большей скоростью [4]. При использовании объемных полимерных анионов наблюдается увеличение скорости синтеза ПП [5]. Предполагается, что они легче адсорбируются на поверхности электрода, что ускоряет первую стадию электрополимеризации. Кроме этого объемные органические анионы повышают стабильность пленок ПП и их термическую устойчивость [5]. Полимерный анион включается в состав полимерной пленки и не может быть полностью выведен из нее при дедопировании [6, 7].

При электрополимеризации пиррола в основном использовали солевые формы таких поли-

¹Статья посвящена 80-летию юбилею профессора В.В. Малова, внесшего большой вклад в развитие ряда современных направлений в электрохимии.

Таблица 1. pH растворов синтеза и электрохимические параметры, наблюдаемые при различных режимах электрополимеризации пиррола. $E_{\text{ПД}}$ – потенциал начала окисления мономера в первом цикле ПД-режима, $T_{\text{ПС}}$ – продолжительность индукционного периода при ПС-синтезе, $E_{\text{ГС}}$ – потенциал синтеза в ГС-режиме

	pH	$E_{\text{ПД}}$, В	$E_{\text{ГС}}$, В	$T_{\text{ПС}}$, с
ПССК	2.3	0.65	0.64	43
ПССNa	4.1	0.69	0.65	67
ПАМПСК	2.4	0.66	0.65	48
ПАМПСNa	4.2	0.71	0.65	112
ПАМПСNa	5.5	0.76	0.77	160
H ₂ SO ₄	1.9	0.7	0.71	300
Na ₂ SO ₄	5.5	0.8	Рост	820
Пиррол/Na ₂ SO ₄ = 0.05 М/0.1 М	6.0	0.76	0.6	121

электролитов, как поливинилсульфонат [7], полистиролсульфонат [5–9], и кислотную форму поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоната [10]. При этом о различиях в характере синтеза ПП в присутствии разных (кислотной или солевой) форм полиэлектролита упоминалось только в [6]. Следует отметить, что большинство исследований было проведено при достаточно высоких концентрациях мономера (0.1–0.05 М). Только в работах [11, 12] для электросинтеза ПП в водных растворах с неорганическими анионами было изучено влияние концентрации мономера на полимеризацию пиррола.

Таким образом, проведенные до настоящего времени исследования в основном ограничиваются констатацией факта возможности проведения электросинтеза ПП в присутствии полиэлектролитов и не рассматривают влияние их химического строения и природы противоиона на характер синтеза и свойства пленок ПП.

В настоящей работе было проведено сравнительное исследование электрохимической полимеризации пиррола из водных растворов гибкоцепных полимерных сульфокислотных электролитов различной структуры, а также изучено влияние природы компенсирующего противоиона полиэлектролита на электрохимический синтез и свойства образующегося ПП. Процесс электросинтеза ПП был изучен методом *in situ* спектроскопии в УФ-видимой и ближней ИК-областях спектра с одновременным контролем электрохимических параметров синтеза. Впервые были исследованы спектроэлектрохимические свойства пленок ПП, полученных в присутствии полиэлектролитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПП получали электрохимической полимеризацией пиррола в водных растворах сульфокислотных полиэлектролитов: поли-(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой) кислоты (ПАМПСК),

полистиролсульфокислоты (ПССК) и их солей. ПАМПСК использовали фирмы “Aldrich”, 15% водный раствор, $M_w \approx 2 \times 10^6$. Натриевую соль ПАМПСК (ПАМПСNa) получали нейтрализацией поликислоты эквимольным водным раствором NaOH. ПССNa – “Aldrich”, 25%-ный водный раствор, $M_w \approx 1 \times 10^6$. Из Na⁺- в H⁺-форму ПССК переводили на ионообменной колонке, заполненной катионитом КУ-2-8ЧС. Все используемые полиэлектролиты очищали диализом относительно воды (целлюлозная мембрана Zellu-Trans, MWCO 8000–10000).

Пиррол перегоняли в атмосфере аргона, использовали свежеперегнанный продукт. Растворы полиэлектролитов требуемой концентрации готовили за день до синтеза. Растворение пиррола проводили при интенсивном перемешивании в течение 2 ч.

pH реакционных растворов (табл. 1) измеряли с помощью pH-метра ОР-208/1 (Radelkis). Полимеризацию пиррола проводили в трехэлектродной ячейке, в качестве противоиода использовали платиновую фольгу, электрода сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод (н. х. с. э.). Все потенциалы в настоящей работе представлены относительно данного электрода.

Электроосаждение пленок ПП проводили в потенциостатическом (0.65 В), гальваностатическом (100 мкА/см²) и потенциодинамическом (в диапазоне –0.8–0.8 В при скорости развертки 50 мВ/с) режимах на электроде SnO₂–стекло, площадью 2 см². Молярное отношение пиррол/сульфокислотные группы всегда поддерживали равным 1 молекуле пиррола на 2 сульфокислотные группы полиэлектролита. Концентрацию пиррола варьировали от 0.0025 до 0.015 М. Для сравнения также была проведена электрохимическая полимеризация пиррола в водных растворах, содержащих 0.01 М пиррола и 0.02 М серной кислоты или сульфата натрия, а также 0.05 М пиррола и 0.1 М сульфата натрия. Заряд, затраченный

на синтез пленок ПП, составлял 50 мКл/см². Пленки после синтеза промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Толщина пленок ПП, полученного в присутствии полиэлектролитов, составляла 140 ± 10 и 80 ± 10 нм для ПП, полученного в неорганических электролитах. Для измерения толщины пленок использовали микроинтерферометр МИИ-4 (ЛОМО).

В процессе полимеризации пиррола проводили регистрацию электрохимических данных с одновременной регистрацией спектров оптического поглощения. Задание и регистрацию электрохимических параметров синтеза осуществляли с помощью потенциостата/гальваностата НА-501G (Hokuto Denko Ltd.) и цифрового запоминающего осциллографа Nicolet 2090 (Nicolet Inc.). Спектры оптического поглощения в процессе синтеза ПП (350–950 нм), а также последующие спектроскопические исследования полученных пленок в водном растворе 0.1 М NaClO₄ проводили с помощью скоростного сканирующего однолучевого спектрофотометра Avantes 2048. Электронные спектры поглощения в ближней УФ-видимой-ближней ИК-области спектра регистрировали на двулучевом спектрофотометре “Shimadzu UV-3101PC”.

Атомную силовую микроскопию (АСМ) пленок ПП, полученных в гальваностатическом режиме в присутствии различных электролитов, проводили на АСМ-микроскопе Enviroscope с контроллером Nanoscope V (Bruker) в полуконтактном режиме. Шероховатость пленок оценивали как среднеквадратическое отклонение неровностей профиля поверхности по кадру (5 × 5 мкм). Кадры снимали в разных частях пленки и усредняли.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическая полимеризация

В литературе в основном представлены данные по электрополимеризации пиррола при достаточно высоких концентрациях как мономера, так и электролита, в том числе и для полиэлектролитов [5–10]. Для выявления роли полиэлектролита при синтезе ПП нами были проведены исследования влияния концентрации мономера на скорость и характер синтеза при постоянном мольном соотношении мономер/сульфокислотные группы (1/2). На рис. 1а видно, что при достаточно низких концентрациях пиррола (0.015 М) по сравнению с работами [5–10] (0.1–0.05 М) потенциостатический (ПС) синтез ПП в присутствии ПАМПСК идет с высокой скоростью и имеет автокаталитический характер. При уменьшении концентрации мономера до 0.005 М величина тока электрополимеризации значительно снижается. В случае гальваностатического (ГС) синтеза (рис. 1б) при концентрациях мономера

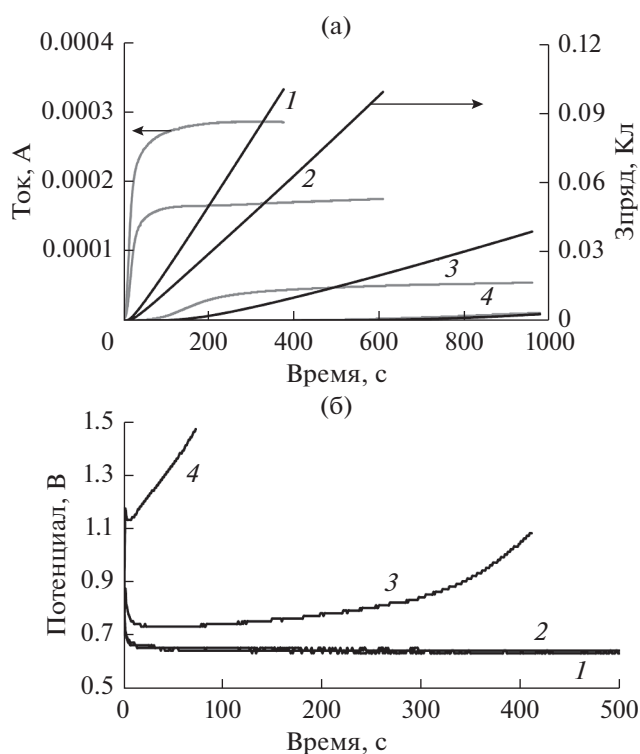


Рис. 1. Кинетические кривые заряда и тока (а) при ПС (0.65 В) и потенциала (б) при ГС-синтезах ПП в водных растворах ПАМПСК с различной концентрацией пиррола: 1 – 0.015 М, 2 – 0.01 М, 3 – 0.005 М, 4 – 0.0025 М. Молярное отношение пиррол/сульфокислотные группы поликислоты составляло 1 : 2 моль/г-экв.

0.015 и 0.01 М полимеризация протекает при одинаковых потенциалах, а с уменьшением концентрации до 0.005 М потенциал синтеза со временем начинает расти, что приводит к переокислению получаемого полимера. Поэтому, дальнейшие исследования были проведены при концентрации пиррола 0.01 М.

Для выявления влияния химического строения поликислоты и ее противоиона электрохимические синтезы ПП были проведены в водных растворах гибкоцепных поликислот ПССК и ПАМПСК и их Na⁺-солей, а также, для сравнения, в растворах H₂SO₄ и Na₂SO₄. На рис. 2 представлены циклические вольт-амперные (ЦВ) кривые, полученные при синтезе ПП в присутствии ПССК в потенциодинамическом (ПД) режиме в диапазоне от –0.8 до 0.8 В. Они имеют вид, который характерен для ЦВ-кривых ПД синтеза ПП в водной среде [3], и практически не зависит от химического строения поликислоты. Из табл. 1 видно, что потенциалы начала окисления мономера, определенные из 1 цикла ПД-синтеза, примерно одинаковы для синтеза в присутствии ПАМПСК и ПССК, но немного выше в присутствии их солей.

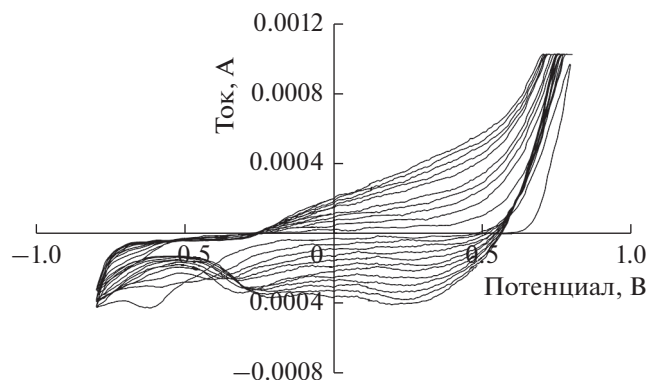


Рис. 2. ЦВ-кривые, зарегистрированные при ПД синтезе ПП в водном растворе ПССК. Скорость развертки потенциала – 50 мВ/с.

В случае ПС-синтеза видно (рис. 3а), что продолжительность индукционного периода (расчитанного из кинетических кривых изменения заряда) полимеризации пиррола (рис. 3а), отвечающего стадии димеризации катион-радикалов [12], зависит как от химического строения полиэлектролита, так и от природы его противоиона (табл. 1). При использовании полимерных кислот электрохимическая полимеризация пиррола начинается раньше (рис. 3б, кривые 1, 2) и протекает быстрее, чем в присутствии их солей (рис. 3б, кривые 1*, 2*). При этом в присутствии ПССК синтез ПП в ПС режиме идет при большем токе, чем в ПАМПСК (рис. 3б, кривые 1, 2). Наиболее длительный индукционный период наблюдается в присутствии натриевой соли ПАМПСК (рис. 3а). При ГС-синтезе (рис. 3в) полимеризация пиррола протекает при одинаковых потенциалах в присутствии как ПССК, так и ПАМПСК и их солей.

Рост потенциала окисления пиррола и длительности индукционного периода электросинтеза ПП в солевых формах полиэлектролитов, т.е. в средах с высокими рН, коррелирует с данными работы [13], где была показана роль ионов H^+ и протонирования пиррола в процессе его электрополимеризации. Действительно при большей степени нейтрализации ПАМПСК (до рН 5.5) ПС-синтез идет еще медленнее, а ГС-синтез – при более высоком потенциале (табл. 1).

Необходимо отметить, что при проведении электрополимеризации ПП в серной кислоте при тех же условиях и концентрациях наблюдается значительное замедление синтеза (рис. 3а, 3б). При этом, потенциал окисления мономера остается примерно таким же, как и в полиэлектролитах, а индукционный период ПС-синтеза увеличивается в 2–6 раз. Потенциал ГС-синтеза в серной кислоте немного выше чем в полиэлектролитах. ПС-полимеризация пиррола в присутствии Na_2SO_4 при тех же концентрациях реагентов так же имеет

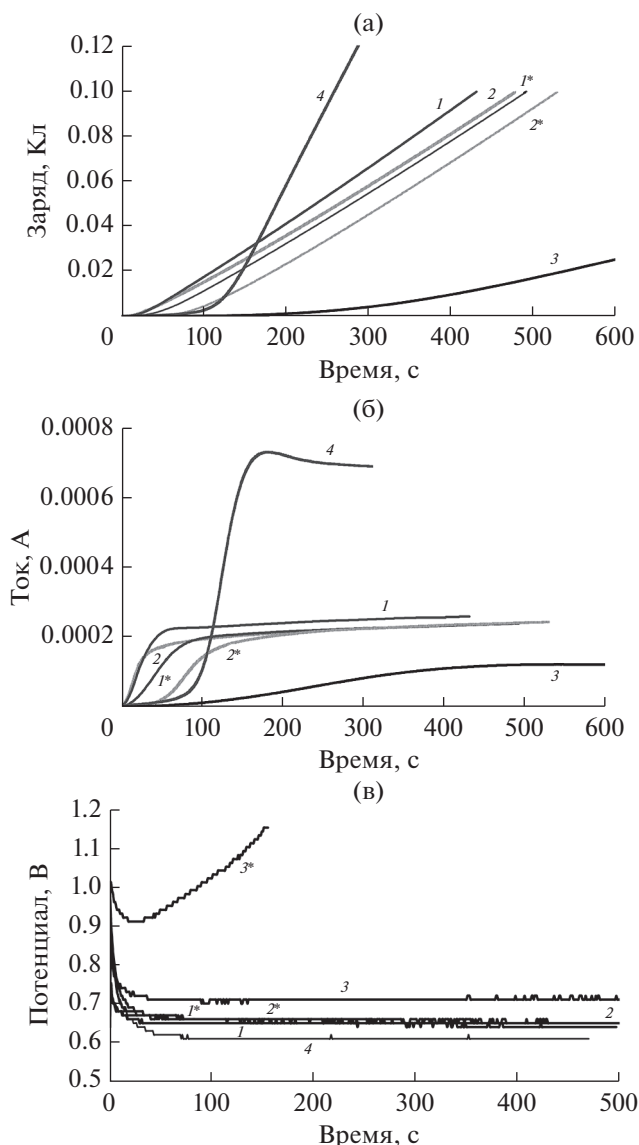


Рис. 3. Кинетические кривые заряда (а), тока (б) при ПС синтезе (0.65 В) и потенциала (в) при ГС (100 мкА/см²) синтезе ПП в водных растворах ПССК (1), ПССNa (1*), ПАМПСК (2), ПАМПСNa (2*), H_2SO_4 (3), Na_2SO_4 (3*) и Na_2SO_4 (0.1 М) (4).

автокаталитический характер, но протекает намного медленнее и с гораздо более длительным индукционным периодом, чем в полимерных электролитах и серной кислоте (табл. 1). В ГС-режиме наблюдается рост потенциала (рис. 3в), а потенциал окисления мономера в первом цикле ПД-синтеза в присутствии Na_2SO_4 (0.8 В) выше, чем потенциалы в присутствии полиэлектролитов (табл. 1). При увеличении концентрации мономера и Na_2SO_4 в 5 раз потенциал окисления мономера снижается и ПС-электросинтез ПП идет с высокой скоростью, а ГС-синтез – при более низком потенциале.

Таким образом, использование полимерных электролитов для полимеризации пиррола приводит к ускорению электрохимического синтеза и возможности использовать меньшие концентрации реагентов. Кроме того, получаемые пленки ПП высоко однородны и имеют хорошую адгезию к подложке. Необходимо отметить, что пленки ПП, полученные в H_2SO_4 и Na_2SO_4 , менее однородны и после спектроскопических исследований, связанных с изменением объема пленки при изменении потенциала, отслаивались от электрода.

Обобщая наши данные по синтезу проводящих полимеров (полианилина и поли-3,4-этилендиоксифена (ПЭДОТ)) в среде полиэлектролитов [14, 15], можно сказать, что в случае ПП использование полиэлектролитов при электрополимеризации пиррола также способствует локальному упорядочению положительно заряженных катион-радикалов вблизи отрицательно заряженных сульфокислотных групп, что приводит к ускорению полимеризации в этих условиях и образованию пленок лучшего качества.

На рис. 4 приведены спектры оптического поглощения, зарегистрированные в процессе ГС-синтеза пленок ПП. В случае солевых форм полиэлектролитов, H_2SO_4 и Na_2SO_4 (0.1 М) наблюдался монотонный рост оптического поглощения с достаточно выраженным максимумом на длине волны 730 нм, которое соответствует биполярной форме ПП [16, 17] (рис. 4а). В случае кислотных форм полиэлектролитов наблюдается более широкая полоса поглощения, уходящая в ближнюю ИК-область (рис. 4б). Более того, для пленок ПП, синтезируемых в присутствии кислотных форм, более четко виден рост поглощения в области 500 нм, которое соответствует катион-радикалам ПП [17], а при полимеризации в солевой форме полиэлектролита это поглощение, по видимому, смещается в коротковолновую область. Авторы [13] также наблюдали сдвиг поглощения катион-радикалов в область около 400 нм при увеличении рН раствора синтеза, при этом проводимость получаемых пленок ПП уменьшалась.

На рис. 5 представлены спектры оптического поглощения сухих пленок ПП, синтезированных в ГС-режиме. Необходимо отметить, что при одних и тех же условиях и заряде, затраченном на их получение (50 мКл/см^2), пленки полученные в серной кислоте имеют меньшую толщину и поглощение на спектре. Это может говорить о меньшем выходе ПП в данных условиях. Видно, что в случае использования кислотных форм полиэлектролитов наблюдается широкая полоса поглощения, уходящая в ближнюю ИК-область, что свидетельствует о том, что пленки находятся в полностью окисленной (биполярной) форме [17]. На спектрах ПП, полученного в присутствии

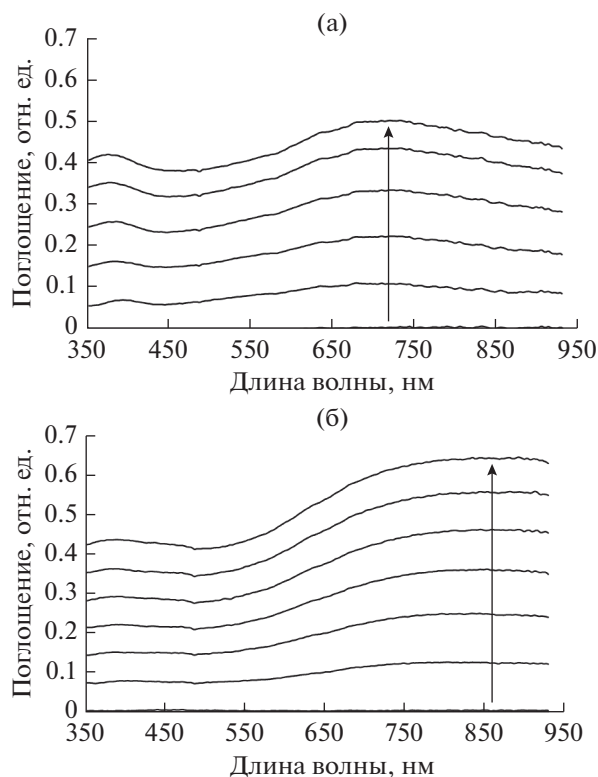


Рис. 4. Электронные спектры поглощения пленок ПП, образующихся на рабочем электроде в процессе ГС-синтеза при 100 мкА/см^2 в водных растворах ПАМПСNa (а), ПАМПСК (б).

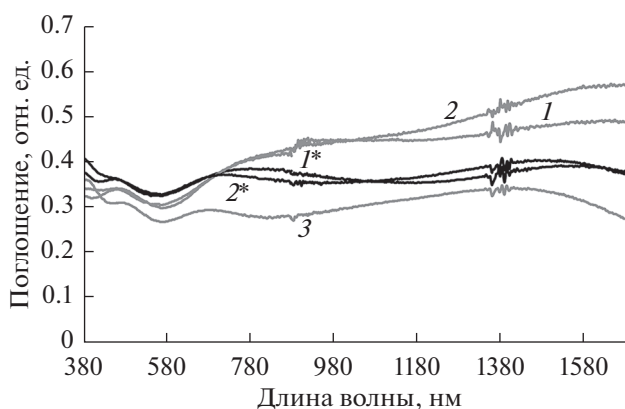


Рис. 5. Оптические спектры в УФ-видимой-ближней ИК-областях пленок ПП, синтезированных в присутствии ПССК (1), ПССNa (1*), ПАМПСК (2), ПАМПСNa (1*), H_2SO_4 (3).

солевых форм полиэлектролитов и H_2SO_4 , видно смещение поглощения в коротковолновую область и меньшее поглощение в ИК-области. Уменьшение содержания в ПП биполяронов может привести к снижению проводимости пленок.

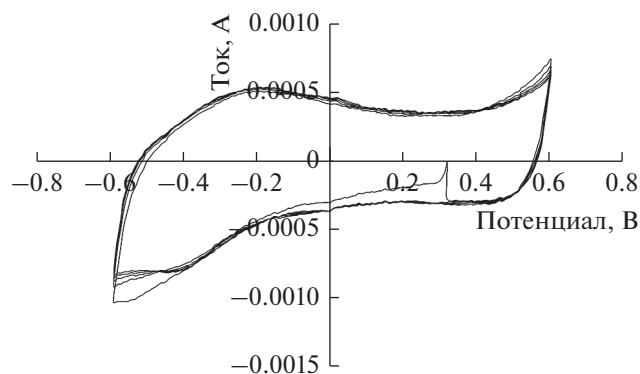


Рис. 6. ЦВ-кривые пленки ПП, полученной в присутствии ПССК. Водный раствор 0.1 М NaClO₄, скорость развертки потенциала – 50 мВ/с.

Спектроэлектрохимия

Полученные таким образом гибридные пленки полипиррола были охарактеризованы в безмономерном водном растворе NaClO₄. Перед спектроэлектрохимическими измерениями пленки ПП предварительно циклировали в водном растворе 0.1 М NaClO₄ в диапазоне потенциалов от –0.6 до 0.6 В до получения стабильной ЦВ-кривой. Характерная для всех исследованных пленок ПП ЦВ-кривая представлена на рис. 6.

Влияние рН среды синтеза, т.е. природы противоиона полиэлектролита, отражается также и на спектроэлектрохимических свойствах полученных пленок ПП. На рис. 7 представлены спектры пленок ПП, синтезированных в присутствии кислотной и солевой форм полистиролсульфоната, при различных фиксированных потенциалах. Следует отметить, что спектры имеют форму, характерную для пленок ПП, полученных в неорганических электролитах [17]. При низких потенциалах наблюдается полоса около 400 нм, обуслов-

Таблица 2. Положения максимума полосы поглощения восстановленной формы ПП и изобестических точек, соответствующих переходам восстановленной формы в поляронную (и.т.1) и поляронной в биполяронную (и.т.2)

Полиэлектролит	Восстановленная форма ПП, нм	и.т.1, нм	и.т.2, нм
ПССК	404	474	590
ПССNa	397	467	555
ПАМПСК	404	495	582
ПАМПСNa	394	476	516
H ₂ SO ₄	375	466	480
Na ₂ SO ₄ (0.1 М)	360	458	466

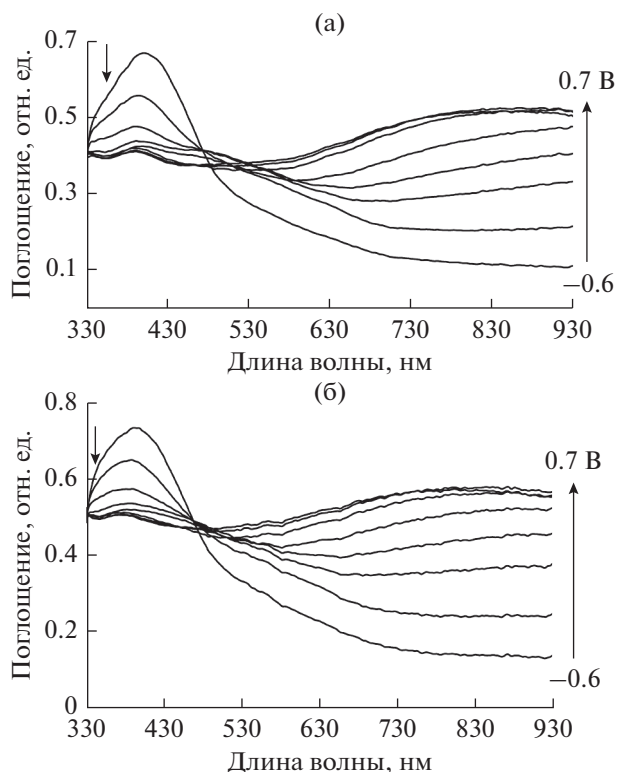
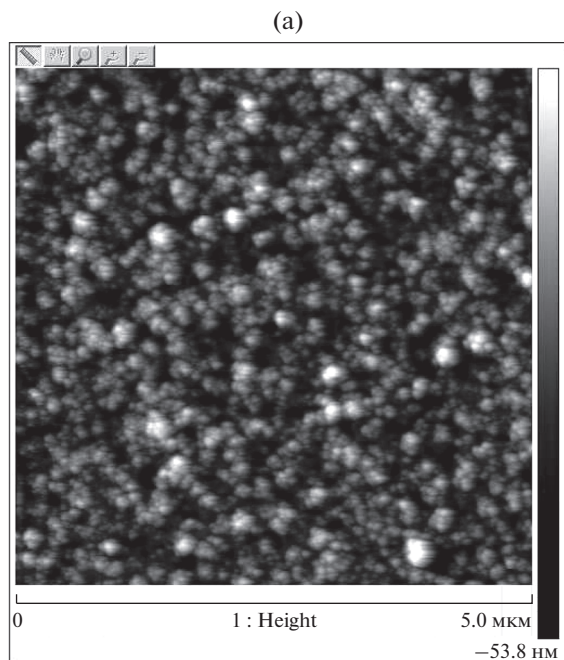


Рис. 7. Электронные спектры поглощения пленок ПП-ПССК (а) и ПП-ПССNa (б) при различных фиксированных потенциалах в водном растворе 0.1 М NaClO₄.

ленная π – π^* -переходами, которая характеризует восстановленную форму ПП. При увеличении потенциала (окисление) интенсивность данной полосы снижается, при этом одновременно формируется слабая полоса поглощения около 500 нм, которую приписывают катион-радикалам (поляроннам), и происходит увеличение поглощения в области 800 нм (биполяронная форма) [16, 17]. Поглощение поляронов слабо выражено в случае ПП, полученного в кислотной форме полиэлектролита. В случае же использования полиэлектролита в солевой форме этой полосы не наблюдается, хотя при этом для всех пленок ПП видны изобестические точки, говорящие о переходе восстановленной формы в поляронную (и.т.1) и поляронной в биполяронную (и.т.2). Возможно, отсутствие видимого пика поглощения поляронов связано с его сдвигом в коротковолновую область спектра [17]. Действительно из табл. 2 видно, что для пленок ПП, полученных в присутствии натриевых форм, максимумы поглощения восстановленной формы сдвинуты в коротковолновую область на 9–10 нм, а положение изобестических точек на 20–30 нм. Аналогичные различия проявляются для пленок ПП, полученных в присутствии ПАМПСК и ПАМПСNa. Бо-

Морфология



(б)

Полиэлектролит	Шероховатость, нм
ПССК	21.2
ПССNa	19.3
ПАМПСК	24.6
ПАМПСNa	17.7
H ₂ SO ₄	18.4
Na ₂ SO ₄	17.7

Рис. 8. АСМ-изображение пленки ПП, полученной в присутствии ПССК (а) и таблица шероховатости пленок ПП, полученных в различных электролитах (б).

более выраженный пик катион-радикалов для ПП, синтезированного в присутствии кислотных форм полиэлектролитов, может быть связан с наличием в объеме пленки обособленных областей с различной степенью протонирования за счет присутствия в них захваченных молекул поликислоты, протоны которых не способны обмениваться с электролитом при циклах допирования/дедопирования. Однако данное предположение требует дополнительной экспериментальной проверки структурными методами (например, *in situ* спектроскопия комбинационного рассеяния). Кроме того, в литературе не раз упоминалось о гетерогенной структуре проводящих полимеров и, в частности, ПП. В работе [18] методом резистивной микроскопии (conductive-AFM) показано существование в пленках ПП областей с различной проводимостью, которая определяется различной степенью допирования этих областей.

Полученные пленки ПП были охарактеризованы методом атомно-силовой микроскопии (рис. 8). Однако, существенных отличий морфологии поверхности не было обнаружено. Поверхность пленок имела глобулярную регулярную структуру, характерную для ПП [6, 18]. Шероховатость пленок ПП, полученных в присутствии кислотных форм полиэлектролитов, немного выше, чем в солевых формах. Это может быть связано с более высокой скоростью синтеза в первом случае.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами проведено сравнительное исследование электрохимической полимеризации пиррола в присутствии солевых и кислотных форм гибкоцепных сульфокислотных полиэлектролитов. Электрохимическими методами в сочетании с мониторингом процесса методом *in situ* спектроскопии в УФ-видимой и ближней ИК-областях спектра показано, что использование полимерных электролитов при электрохимической полимеризации пиррола приводит к ускорению синтеза и возможности использовать меньшие концентрации реагентов по сравнению с электросинтезом в электролитах с неорганическими анионами. Установлено, что в присутствии кислотных форм полиэлектролитов формируются пленки ПП с более высокими скоростями, имеют большую шероховатость поверхности и имеют спектроэлектрохимические свойства, характерные для пленок ПП, полученных в электролитах с неорганическими анионами. Спектры пленок ПП, синтезированные в присутствии кислотных форм полиэлектролитов, демонстрируют более выраженный пик катион-радикалов в области около 500 нм, что может быть связано с наличием в объеме пленки обособленных областей, содержащих захваченные молекулы поликислоты, протоны которых не способны покидать пленку при циклах допирования/дедопирования. Однако, данное предположение требует дополнительной экспериментальной проверки, что будет предметом дальнейших исследований.

БЛАГОДАРНОСТИ

Спектральные исследования и АСМ-измерения поверхности выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-53-18009 Болг_а) и Минобрнауки Рос-

сии (разработка методики электросинтеза полипиррола в присутствии полиэлектролитов).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Handbook of Conducting Polymers*. 3rd ed. Conjugated Polymers. Processing and Applications/Ed. by T.A. Skotheim, J.R. Reynolds. London, New York: Taylor & Francis Group, 2007.
2. Верницкая, Т.В., Ефимов, О.Н. Полипиррол как представитель класса проводящих полимеров (синтез, свойства, приложения). *Успехи химии*. 1997. Т. 66. № 5. С. 489. [Vernitskaya, T.V. and Efimov, O.N., Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications, *Russ. Chem. Rev.*, 1997, vol. 66, no. 5, p. 443.]
3. Ko, J. M., Rhee, H. W., Park, S.-M., and Kim, C. Y., Morphology and Electrochemical Properties of Polypyrrole Films Prepared in Aqueous and Nonaqueous Solvents, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137, no. 3, p. 905.
4. Lim, J.Y., Paik, W., and Yeo, I.-H., A Study on Ion Transports and Growth of Conducting Polypyrrole with Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, *Synth. Met.*, 1995, vol. 69, p. 451.
5. Kupila, E.-L. and Kankare, J., Electropolymerization of pyrrole: effects of pH and anions on the conductivity and growth kinetics of polypyrrole, *Synth. Met.*, 1993, vol. 55, p. 1402.
6. Qu, L.-T., Shi, G.-Q., Liu, C., Yuan, J.-Y., and Qian, W.-B., Preparation, characterization and electrochemical properties of polypyrrole-polystyrene sulfonic acid composite film, *Chinese J. Polymer Sci.*, 2005, vol. 23, no. 1, p. 37.
7. Shimidzu, T., Ohtani, A., Iyoda, T., and Honda, K., Charge-controllable polypyrrole/polyelectrolyte composite membranes Part II. Effect of incorporated anion size, *J. Electroanal. Chem.*, 1987, vol. 224, p. 123.
8. Mamma, T., Ken, N., Osaka, T., Kondo, N., and Nakamura, S., Electrochemical Properties of a Polypyrrole/Polystyrenesulfonate Composite Film and Its Application to Rechargeable Lithium Battery Cathodes, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, vol. 141, no. 9, p. 2326.
9. Prezyna, L.A., Qiu, Y.-J., Reynolds, J.R., and Wnek, G.E., Interaction of Cationic Polypeptides with Electroactive Polypyrrole/Poly(styrenesulfonate) and Poly(N-methylpyrrole) / Poly(styrenesulfonate) Films, *Macromolecules*, 1991, vol. 24, p. 5283.
10. Ignatova, M., Labaye, D., Lenoir, S., Strivay, D., Jerome, R., and Jerome, C., Immobilization of Silver in Polypyrrole/Polyanion Composite Coatings: Preparation, Characterization, and Antibacterial Activity, *Langmuir*, 2003, vol. 19, p. 8971.
11. Asavapiriyant, S., Chandler, G.K., Gunawardena, G.A., and Pletcher, D., The electrodeposition of polypyrrole films from aqueous solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, vol. 117, p. 229.
12. Qiu, Y.-J. and Reynolds, J.R., Electrochemically Initiated Chain Polymerization of Pyrrole in Aqueous Media, *J. Polymer Sci.: Part A Polymer Chem.*, 1992, vol. 30, p. 1315.
13. Qian, R., Pei, Q., and Huang, Z., The role of H⁺ ions in the electrochemical polymerization of pyrrole, *Makromol. Chem.*, 1991, vol. 192, p. 1263.
14. Gribkova, O.L., Nekrasov, A.A., Ivanov, V.F., Zolotovskiy, V.I., and Vannikov, A.V., Templating effect of polymeric sulfonic acids on electropolymerization of aniline, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 122, p. 150.
15. Якобсон, О.Д., Грибкова, О.Л., Некрасов, А.А., Ванников, А.В. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. № 12. С. 1333. [Jakobson, O.D., Gribkova, O.L., Nekrasov, A.A., and Vannikov, A.V., The Effect of Counterion in Polymer Sulfonates on the Synthesis and Properties of Poly-3,4-ethylenedioxythiophene, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, no. 12, p. 1191.]
16. Breads, J.L., Scott, J.C., Yakushi, K., and Street, G.B., Polarons and bipolarons in polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spectrum upon doping, *Phys. Rev. B*, 1983 vol. 30, p. 1023.
17. Arjomandi, J., Shah, A.-H. A., Bilal, S., Hoang, H.V., and Holze, R., In situ Raman and UV-vis spectroscopic studies of polypyrrole and poly(pyrrole-2,6-dimethyl- β -cyclodextrin), *Spectrochim. Acta Part A*, 2011, vol. 78, p. 1.
18. Lee, H.J. and Park, S.-M., Electrochemistry of Conductive Polymers. 30. Nanoscale Measurements of Doping Distributions and Current-Voltage Characteristics of Electrochemically Deposited Polypyrrole Films, *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 108, p. 1590.