

Полипиррол как представитель класса проводящих полимеров (синтез, свойства, приложения)

Т.В.Верницкая, О.Н.Ефимов

*Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской области, факс (096) 515–3588*

Рассмотрены синтез, свойства и приложения полипиррола (ПП) как представителя класса проводящих полимеров. Обсуждены химический и электрохимический способы синтеза ПП и его пленок, влияние условий синтеза на свойства полученного полимера. Сопоставлены механизмы электрохимической полимеризации пиррола. Приведены физико-механические характеристики полимера, данные о его морфологии и структуре. Обсужден механизм переноса заряда в ПП в рамках модели существования квазиравновесных концентраций поляронов и биполяронов. Описаны способы модификации электрохимических свойств ПП — синтез ПП из производных пиррола с соответствующими электроактивными группами и введение в ПП электроактивных анионов-допантов, — а также их влияние на электрохимические свойства пленок ПП. Приведены примеры использования ПП и рассмотрены перспективы его применения в различных областях.

Библиография — 254 ссылки.

Оглавление

- I. Введение
- II. Методы синтеза полипиррола
- III. Механизм электрохимического синтеза полипиррола
- IV. Физико-механические свойства полипиррола
- V. Природа электронной проводимости полипиррола
- VI. Электрохимические свойства полипиррола
- VII. Модификация свойств пленок полипиррола
- VIII. Перспективы применения полипиррола

I. Введение

Еще 20 лет назад исследователи имели дело главным образом с полимерными диэлектриками или с полупроводниками, которые могли быть переведены в проводящее состояние только в результате кардинального изменения их строения. Такое изменение достигалось, например, нагреванием до температур, при которых происходят пиролиз и частичная графитизация полимера. Однако открытие в 1977 г. высокой проводимости допированного полиацетилена^{1–4} стимулировало работы по синтезу и исследованию различных сопряженных полимеров. В результате появился обширный класс полимерных проводников. Типичными представителями этого класса являются полипарафенилен,⁵ полипиррол,⁶ политиофен⁷ и его 3-метоксипроизводное,⁸ полианилин⁹. Общим свойством структуры проводящих полимеров является полисопряжение π -связей основной цепи (в случае полианилина это справедливо только для допированного полимера).

Т.В.Верницкая. Младший научный сотрудник лаборатории металлокомплексного электролиза ИХФ РАН.

Область научных интересов: проводящие полимеры, полипиррол.

О.Н.Ефимов. Кандидат химических наук, заведующий отделом кинетики и катализа того же института.

Область научных интересов: проводящие полимеры, химические источники тока, металлокомплексный электролиз.

Дата поступления 1 июля 1996 г.

Проводящие полимеры, относящиеся к так называемому классу «синтетических металлов», — это полисопряженные полимеры, которые обладают электрическими, электронными, магнитными и оптическими свойствами металлов, но сохраняют механические свойства обычных полимеров. Технологические способы переработки проводящих полимеров такие же, как традиционных полимеров. Они приобретают высокую проводимость в результате введения небольших концентраций допанта в матрицу исходных полисопряженных полимеров (допирования) с проводимостью от 10^{-10} до 10^{-5} См·см⁻¹, при этом получают материалы с металлической или полупроводниковой проводимостью от 1 до 10^5 См·см⁻¹.

Допирование осуществляют путем химического либо электрохимического окисления (p -допирования) или восстановления (n -допирования) полимера. Вследствие этих процессов полимерные цепи приобретают соответственно положительные или отрицательные заряды.¹⁰ Электронейтральность полимера в целом сохраняется за счет внедрения в полимерную матрицу из раствора электролита допантов — ионов противоположного знака. Допирование является обратимым. В результате дедопирования (удаления допанта) можно получить полимер с исходной структурой. Регулируя уровень допирования, можно менять электропроводность полимеров в широком диапазоне и получать различные формы полимера — от непроводящей или полупроводящей (в дедопированном состоянии) до высокопроводящей (в глубокодопированном состоянии).

Новые полимерные системы привлекают специалистов из различных областей науки и техники в связи с их возможным

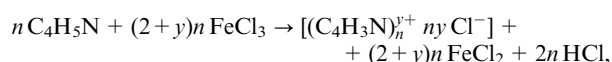
использованием в качестве электродных материалов для накопителей энергии (аккумуляторов и конденсаторов), электрокатализаторов и биосенсоров на их основе, материалов для фотолюминесценции, электролюминесценции, «искусственных мускулов», газоразделения, антикоррозионной защиты, электромагнитных экранов, микролитографии, электрофотографии и т.д.¹¹ Кроме того, представляют большой интерес возможности электрохимического синтеза проводящих полимеров и электрохимических способов управления их свойствами. К настоящему времени в зарубежной литературе опубликовано огромное количество статей и ряд монографий, в которых рассмотрены проводящие полимеры. В отечественной литературе обобщающих публикаций в этой области недостаточно. Данный обзор посвящен полипирролу — типичному представителю класса проводящих полимеров, на примере которого можно продемонстрировать характерные черты этого класса.

II. Методы синтеза полипиррола

1. Химический синтез

Среди различных проводящих полимеров ПП и его производные представляют особый интерес благодаря высокой проводимости, стабильности в окисленном состоянии, интересным редокс-свойствам. Привлекают также простота их синтеза и доступность исходных мономеров.

Химический способ получения ПП имеет давнюю историю.¹² Полипиррол в виде черного порошка получают путем окисления мономера в присутствии окислителей. В качестве окислителей широко используются водная или безводная соль FeCl_3 ,^{12–15} другие соли трехвалентного железа или двухвалентной меди.^{16–19} Сообщалось также о применении таких окислителей, как галогены и органические акцепторы электронов.^{20, 21} На выход и проводимость полученного ПП влияют многие факторы — выбор растворителя и окислителя, начальное молярное соотношение между пирролом и окислителем, время и температура полимеризации. Согласно данным работы¹³, оптимальное отношение концентраций реагентов $\text{Fe(III)}/\text{мономер}$ составляет 2,4, выход ПП в этом случае близок к 100%. Уменьшение времени полимеризации и понижение ее температуры (до 0–5°C) приводит к увеличению электропроводности ПП.¹⁸ Среди образцов ПП, синтезированных окислением мономера FeCl_3 в среде различных растворителей (воде, спирте, бензоле, тетрагидрофуране, хлороформе, ацетоне, ацетонитриле (АН), диметилформамиде),¹⁴ наивысшей электропроводностью обладает ПП, полимеризованный из раствора метанола (190 $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$). Управляя окислительным потенциалом реакционной среды (изменяя соотношение FeCl_3 и FeCl_2 ,¹⁴ а также используя бинарный растворитель АН/метанол²²), удалось увеличить электропроводность ПП до 220 $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ в первом случае и до 328 $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ — во втором. При окислении ПП в присутствии FeCl_3 полимер допируется ионами Cl^- , и реакция может быть выражена следующим стехиометрическим уравнением:^{12, 14}



где y — степень окисления (допирования) ПП.

В ранних работах степень окисления ПП определялась по отношению Cl/N по данным элементного анализа. Величина Cl/N варьировалась от 0,21 (см.¹²) до 0,34 (см.^{13, 14}). В работе¹⁹ отношение Cl/N для ПП, полученного из водного раствора, совпадало с приведенной выше величиной (0,33) и значительно превышало ее для полимера, синтезированного из метанола и АН. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) было установлено, что хлор существует в полимере в трех состояниях — ионном, ковалентном и промежуточном, близком к состоянию хлорид-ионов в

хлоридах металлов (включая FeCl_3 и FeCl_2). В работе¹² отмечалось, что при обработке ПП раствором FeCl_3 /нитрометан в полимер могут внедряться железосодержащие анионы FeCl_4^- . Не исключено, что промежуточное состояние хлора в ПП относится к хлоридам железа.¹⁹ Несмотря на большое количество внедренного хлора, только значение Cl/N , равное 0,25, соответствует величине y (25% окисленных мономерных звеньев). Значит, данных элементного анализа недостаточно для определения степени окисления ПП.

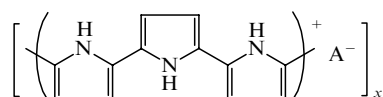
Проводимость и стабильность порошка ПП, синтезированного химическим способом, удалось значительно улучшить, однако его переработка в пленку или покрытие на другом материале представляла большие трудности. Эта проблема была решена с помощью метода осаждения ПП из газовой фазы с использованием в качестве окислителя FeCl_3 .^{23–25} Данный метод позволил получать свободную пленку или покрытие ПП с хорошими механическими свойствами на подложках любой геометрической формы. Улучшить механические свойства порошка ПП позволило также изготовление композитов на его основе, в частности с полиэтиленоксидом.^{23, 26, 27}

С использованием метода химической окислительной полимеризации был разработан способ послойного осаждения пленок ПП и полианилина (ПАн).²⁸ Авторы утверждают, что полученные таким образом полимеры более упорядочены структурно и имеют большую кристалличность, чем синтезированные электрохимическим методом.

2. Электрохимический синтез

Электрохимическая полимеризация имеет ряд преимуществ перед химической. Во-первых, продуктом реакции является электроактивная пленка на поверхности электрода, обладающая высокой электропроводностью. Во-вторых, выход по току близок к 100%, что позволяет получать пленку нужной массы и толщины. И, наконец, в-третьих, свойства полимерной пленки можно контролировать в процессе ее синтеза. В 1968 г. электролизом водного раствора пиррола в присутствии серной кислоты Даль Олио с сотр.²⁹ получил ПП с проводимостью 8 $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ в виде порошкообразного осадка на электроде. В 1979 г. Диаз с сотр.^{6, 30} электролизом водных растворов пиррола получил полимер в виде гибких пленок с проводимостью 100 $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$. В конце 70-х годов метод электрохимического синтеза стал использоваться для получения ПП и других проводящих полимеров. Пленки ПП образуются в допированной (проводящей) форме, их можно перевести путем электрохимического восстановления в нейтральную (непроводящую) форму.

Электрополимеризация (ЭП) пиррола и других проводящих полимеров существенно отличается от иных реакций полимеризации, в том числе от электрохимически индуцируемых реакций полимеризации.³¹ При анодном окислении, в результате которого образуется проводящий полимер, стехиометрический коэффициент электрохимической реакции меняется от 2,07 до 2,6 $\text{Ф} \cdot \text{моль}^{-1}$ мономера.^{32, 33} Непосредственно на полимеризацию как таковую расходуется только 2 $\text{Ф} \cdot \text{моль}^{-1}$, а дополнительный заряд идет на окисление (допирование) полимерной пленки. Так как потенциал, необходимый для окисления мономера, всегда значительно выше потенциала окисления уже существующего полимера, два процесса — образование полимера и его окисление — происходят одновременно и сопровождаются внедрением противоиона в полимерную матрицу. Структура образующегося ПП может быть описана формулой³⁴



где A^- — анион.

Степень допирования ПП (количество анионов на повторяющееся звено) в зависимости от природы аниона и условий синтеза колеблется от 0.1 до 0.5. Установлено, что выключение тока при электрохимическом синтезе ПП сопровождается мгновенным прекращением роста цепи полимера, а его масса прямо пропорциональна количеству пропущенного электричества.^{35–37}

Электрополимеризацию пиррола проводят как в водных, так и в неводных средах — АН, пропиленкарбонате (ПК), дихлорметане и др.^{32, 38–41} Однако с увеличением нуклеофильности растворителя рост пленки резко замедляется из-за взаимодействия растворителя с первичными продуктами окисления мономера. Пленка не образуется в таких нуклеофильных апротонных растворителях, как диметилформамид, диметилсульфоксид, гексаметиловый фосфамид, если нуклеофильность растворителя не будет ослаблена добавлением протонной кислоты.⁴² Кроме того, в этих растворителях на ЭП могут оказывать влияние побочные процессы, протекающие на пленке. Например, авторами работы⁴³ была получена толстая пленка ПП из раствора NaClO_4 в диметилформамиде. При этом отмечалось, что скорость ЭП увеличивалась при уменьшении температуры. Данный факт объяснялся снижением вклада побочной реакции пассивации полимерной пленки, приводящей к снижению электропроводности. Скорость ЭП росла при увеличении в электролите концентрации анионов ClO_4^- , которые являются ингибиторами реакций пассивации.

По широко распространенной методике Диаза³⁰ применяют раствор АН с добавкой 1% воды, что приводит к улучшению свойств пленки (адгезии к подложке, однородности). Пленки ПП более высокого качества получены при 2%-ном содержании воды в растворе АН.⁴⁴ Высокое содержание воды в электролите (свыше 20%) приводит к ухудшению свойств пленок: уменьшаются прочность на разрыв, электропроводность.

Основным материалом рабочего электрода при электрохимическом синтезе проводящих полимеров служат коррозионно-устойчивые материалы, стабильные при высоких анодных потенциалах: Pt, Au, Pd, Rh, Ir,^{38, 39, 41} проводящее стекло $\text{In}_2\text{O}_3\text{—SnO}_2$,^{45–47} углеродные материалы (графит, стеклоуглерод).^{39, 40, 48} Сообщается о синтезе проводящих полимеров на Al,^{41, 49, 50} Ta,^{41, 51, 52} Fe, Cu, Ti, Ni, Cr, Nb, нержавеющей стали^{41, 53}. Показано,⁴¹ что природа металлической подложки практически не влияет на кинетику синтеза ПП. Исключение составляют металлы Ta, Ti, Nb, Al, на поведение которых сильно влияет наличие оксидных пленок между металлом и ПП. По мнению авторов работы⁵⁴, ПП выполняет функцию защитного покрытия на танталовой подложке. В качестве электродов используются также такие полупроводниковые материалы, как Ge, GaAs,⁵⁵ CdS,^{56, 57} CdSe,⁵⁷ легированный TiO_2 ,⁵⁸ на которых ЭП проводится в условиях дополнительного освещения.

Для получения воспроизводимых результатов необходима тщательная подготовка поверхности электрода перед экспериментом, а также использование чистых реагентов.^{39, 55} Пленки полимеров высокого качества обычно получают в трехэлектродных ячейках с разделенными диафрагмой пространствами рабочего и вспомогательного электродов. Перемешивание раствора электролита затрудняет осаждение полимера как на чистом, так и на покрытом пленкой ПП электроде.^{39, 59} Перед экспериментом рекомендуется продувкой азотом или аргоном удалить кислород из раствора электролита, так как пленки, синтезированные в присутствии растворенного кислорода, имеют худшие характеристики.⁶⁰

При традиционной ЭП пиррола пленка растет в виде покрытия на аноде, погруженном в раствор электролита. Авторы работы⁶¹, используя плавающий на поверхности электролита платиновый электрод, получили тонкую однородную пленку на поверхности раствора, растущую вдоль

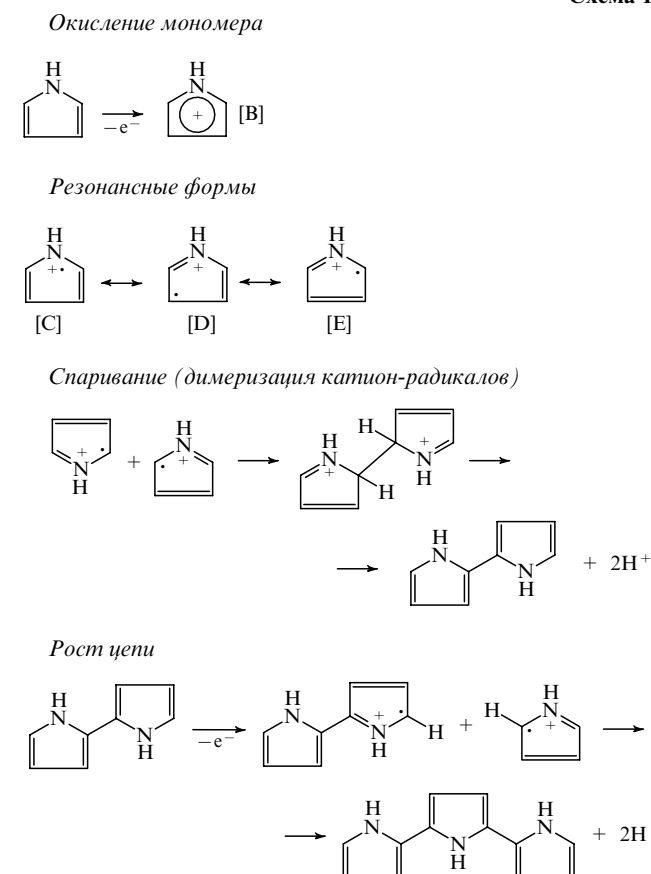
границы раздела жидкость—газ от электрода к стенкам ячейки. По свойствам и структуре она отличается от пленки ПП, синтезированной обычным способом. Предполагается, что образующийся полимер имеет разветвленную (возможно, трехмерно-сшитую) структуру.

Электрополимеризацию пиррола можно проводить в различных режимах: потенциостатическом,^{32, 62} гальваностатическом,^{35, 40, 63} потенциодинамическом^{36, 64} и импульсном.⁶⁵ Физико-механические свойства пленок, их морфология и электрохимическое поведение зависят от условий получения, природы растворителя, pH электролита, чистоты и концентрации мономера, природы и концентрации фонового электролита.^{32, 36, 42, 62, 66–68}

III. Механизм электрохимического синтеза полипиррола

Реакция окисления пиррола до ПП необратима. Механизм реакции изучался многими исследователями достаточно широко,^{33, 37–39, 41, 44, 45, 59, 64, 68–81} тем не менее полной ясности в этом вопросе пока нет. Из предложенных механизмов реакции два представляют наибольший интерес. Один из них — механизм окислительного спаривания молекул мономера (схема 1).³⁷ Первым этапом является окисление молекул мономера на электроде с образованием катион-радикала (В). Катион-радикал имеет самую большую спиновую плотность в α -положении,⁶⁹ следовательно, из трех возможных резонансных форм С, D и E форма E является наиболее стабильной. Катион-радикалы димеризуются (стадия, определяющая скорость реакции^{37, 64, 81}) и теряют два протона. Димер в силу большего сопряжения в данных экспериментальных условиях окисляется до катион-радикала легче, чем мономер. Рост цепи протекает через добавление нового катион-радикала мономера к катион-радикалу олигомера. Однако некоторые авторы считают, что димеризация

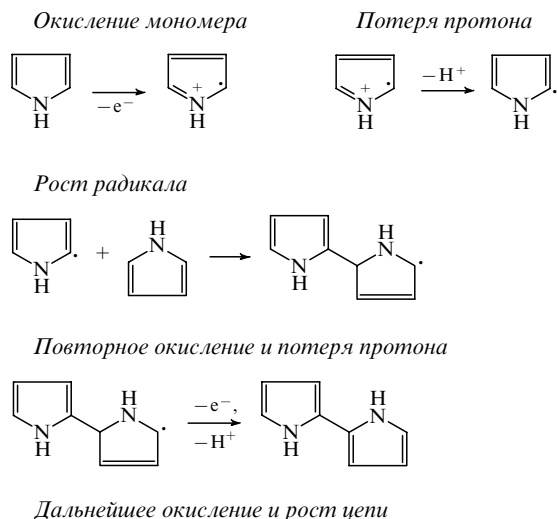
Схема 1



катион-радикалов невозможна из-за сильного кулоновского отталкивания между ними.^{38, 39, 45}

Другой механизм окисления пиррола — цепная радикальная полимеризация (схема 2).^{38, 45} Согласно этой схеме, вслед за образованием катион-радикала на электроде происходит потеря протона и атака радикала на нейтральную молекулу мономера. После повторного окисления димерного радикала и потери протона следуют ее дальнейшее окисление и рост цепи. Показано, что при окислении пиррола происходит высвобождение протонов.⁷²

Схема 2



Результаты кинетических изотопных экспериментов и экспериментов с радикальными ловушками⁷⁰ свидетельствуют о том, что схема 1 представляется наиболее вероятной. Согласно схеме 2, любой свободнорадикальный инициатор способен вызывать полимеризацию мономера. В действительности этого не наблюдается. Кроме того, основываясь на схеме 2, нельзя объяснить наблюдаемый экспериментально факт, что полимер растет только в том случае, когда окисление мономера происходит одновременно с окислением полимера (потенциал окисления димера и олигомеров пиррола ниже потенциала окисления мономера).

Димер пиррола был обнаружен в электролите.^{71, 72} Спектроэлектрохимические исследования показали,⁶⁴ что катион-радикалы и дикатионы бипиррола являются первичными частицами, наблюдаемыми на ранних стадиях электролиза. Хроноамперометрическим методом с двухступенчатым изменением потенциала (на ультрамикроэлектродах) было показано,⁷⁷ что ЭП пиррола протекает именно по механизму окислительного спаривания, а димеризация двух катион-радикалов является стадией, определяющей кинетику ЭП. Время жизни катион-радикала пиррола составляет ~20 мкс.⁷⁷ При помощи исследований на вращающемся электроде кольцо–диск вычислена константа скорости образования катион-радикалов пиррола,⁸² диапазон ее изменения составляет от 10^7 до 10^8 моль⁻¹·л·с⁻¹.

Стабильность катион-радикала — важный фактор процесса ЭП. Катион-радикалы со средней стабильностью обладают химической селективностью в отношении радикального спаривания при образовании полимерной пленки. Более стабильные катион-радикалы диффундируют от поверхности электрода, что приводит к образованию растворимых олигомеров. Менее стабильные катионы реакционноспособнее, они реагируют с растворителем и другими нуклеофилами вблизи электрода. Поэтому ЭП пиррола в присутствии высоконуклеофильных анионов (галогенидов, гидроксидов, цианидов, ацетатов) приводит к уменьшению выхода полимера и его молекулярной массы и образованию растворимых продуктов.⁸³ Выход полимера и его электро-

проводность увеличиваются с ростом донорного числа растворителя, которое отражает силу взаимодействия между растворителем и катион-радикалом, в следующем ряду: нитрометан < нитробензол < бензонитрил < АН < ПК.⁸⁴ В растворителе с большим донорным числом (АН, ПК) катион-радикал реагирует избирательно с мономером в α -положении, что приводит к образованию высокоструктурированного полимера.

В ранних работах^{37, 38} предполагалось, что перед окислением нейтральная молекула мономера адсорбируется на поверхности электрода. Однако более поздние исследования, основанные на использовании вращающегося электрода кольцо–диск и дифференциальной эллипсометрии, показали, что первым шагом при осаждении полимера является его полимеризация в растворе, а нуклеация ПП на поверхности электрода происходит после того, как олигомерная цепь достигнет определенной длины, при которой она становится нерастворимой.^{39, 74}

По вопросу о росте зародышей проводящих полимеров в литературе нет единого мнения. Многими исследователями^{38, 75, 82} этот процесс рассматривается как нуклеация и рост полимерного покрытия, аналогичный электрохимическому осаждению металлов. Такую аналогию подтверждает наблюдаемая на циклических вольтамперограммах петля нуклеации^{38, 74, 75} и увеличение тока на кривой $I-t$ во время потенциостатических экспериментов.^{27, 38, 44, 75} Механизм данных электрохимических явлений (особенно увеличение тока на кривой $I-t$) подразумевает увеличение электроактивной поверхности электрода. Как сообщалось в работах^{27, 38, 76}, добавление мономера пиррола к концу полимерной цепи не влечет за собой увеличение электроактивной поверхности полимера на электроде, и означает одномомерный рост полимера; при этом происходит рост дендритов на электроде вдоль направления поля. Эксперименты на микроэлектродах диаметром 10 мкм позволили сделать вывод,⁵⁹ что рост полимера, приводящий к разрастанию зародышей, обусловлен не добавлением мономера к полимерной цепи, а главным образом осаждением олигомеров на вершины уже образовавшихся зародышей. Здесь, как и в случае осаждения металла, мономеры и олигомеры пиррола из раствора легче окисляются на поверхности полимера, чем на электроде.

Обнаружено два участка тафелевской зависимости тока синтеза ПП от потенциала.^{45, 78} Перегиб графика $\lg I-E$ свидетельствует о последовательном изменении механизма реакции в зависимости от природы поверхности электрода. На первом участке окисление пиррола на электроде приводит к нуклеации полимера на платине (порядок электрохимической реакции по пирролу равен 1). После того, как электрод полностью покрывается полимерной пленкой, одновременно меняются наклон прямой и порядок реакции по пирролу (последний равен 0.5); рост пленки контролируется электрохимическим процессом на полимере. Порядок реакции на втором участке совпадает с порядками реакции, полученными методами кулонометрии и микрогравиметрии *ex situ*.^{64, 79} В ранних электрохимических исследованиях, которые касались начальной стадии электросинтеза, был определен первый порядок реакции окисления мономера на платине по пирролу.^{39, 41, 80} Порядок реакции по пирролу, равный 0.5 (на больших глубинах протекания реакции), может означать, что рост полимера происходит фрактально.⁸⁵

Скорость ЭП и выход полимера существенно увеличиваются при добавлении 2,2'-бипиррола в электролит во время синтеза ПП.⁸⁶ Добавление 2,2'-бипиррола позволяет уменьшить индукционный период, связанный со стадией димеризации катион-радикалов.

Увеличение скорости ЭП пиррола наблюдается и в присутствии небольшого количества воды в растворе АН,^{68, 81} так как в этом случае уменьшается электростатическое отталкивание двух гидратированных катион-радикалов пир-

рола. При введении в электролит бромид-ионов отмечается электрокаталитическое ускорение ЭП пиррола.⁶⁸ Электрополимеризация пиррола в присутствии микроколичеств хлоридных солей трехвалентного железа и двухвалентной меди протекает значительно быстрее.⁸⁷

В потенциодинамическом режиме из водных растворов ЭП начинается при меньших потенциалах, чем из АН (0.35 по сравнению с 0.65 В относительно Ag/AgCl).^{36,88} При этом пленка в воде растет быстрее, чем в АН (больше прирост массы с каждым циклом). На основании измерения анодного заряда, пошедшего на ЭП, было сделано предположение о линейном росте пленки в зависимости от количества циклов. Методом электрохимических кварцевых микровесов (ЭКМ) было установлено,⁸⁸ что в обоих электролитах на начальной стадии ЭП пленки ПП растут нелинейно, а впоследствии — с постоянной скоростью.

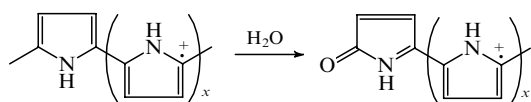
На скорость ЭП влияет вид аниона электролита.^{41,62,88} Например, пленка ПП/полистиролсульфонат растет значительно быстрее, чем пленка ПП/Cl⁻. Предполагается,⁶² что большие анионы легче адсорбируются на поверхности электрода, что ускоряет первую стадию ЭП. В табл. 1 приведены параметры ЭП пиррола в присутствии различных электролитов.⁶²

Таблица 1. Влияние природы органического аниона на скорость ЭП пиррола и свойства пленки.⁶²

Анион электролита	Проводимость, См · см ⁻¹	Скорость роста, нм · с ⁻¹	Выход ПП, см ³ · мКл ⁻¹
Додecilсульфат	15.3	25.6	1.3
Толуолсульфонат	9.8	20.1	1.0
Додecilбензол-сульфонат	4.7	23.8	1.2
Поли(<i>n</i> -стирол-сульфонат)	7.3	7.9	0.4

Предложен механизм электросинтеза ПП из водных растворов,⁴¹ согласно которому ЭП протекает с участием комплекса пиррола с анионом и протоном. Существование такого комплекса показано методом ИК-спектроскопии. В работе⁸⁹ предполагается, что активной частицей является протонированный пиррол.

При ЭП пиррола в присутствии воды наряду с описанной выше реакцией димеризации катион-радикалов пиррола (см. схему 1) может происходить побочная реакция катион-радикалов с водой с образованием нежелательных электрохимически неактивных продуктов^{90,91}



Образующийся при этом полимер имеет более короткую длину цепи и, следовательно, худшие физико-механические и электрические свойства по сравнению с ПП, выращенным из АН.

IV. Физико-механические свойства полипиррола

Пленки ПП толщиной до 1 мкм имеют различные спектральные характеристики в зависимости от условий синтеза и степени окисления ПП: с увеличением степени окисления происходит изменение цвета пленки от желтого к синему и затем к черному.^{32,92} Пленки имеют хорошую адгезию к подложке, но при толщинах более 10 мкм относительно легко от нее отделяются.^{34,93} Адгезия зависит от ряда факторов, в том числе от природы, шероховатости, гидро-

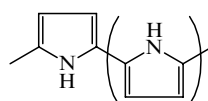
фобности поверхности подложки, используемого растворителя.^{39,53,94}

Стабильность пленок ПП в допированной форме на воздухе довольно высокая, деструкция наблюдается при температурах выше 150–300°C (в зависимости от анион-допанта).^{6,34,93,95,96} Термическая деструкция ПП начинается с потери или разложения допанта.⁹⁷ Последующее депротонирование (или дальнейшая потеря допанта) при высоких температурах всегда сопровождается образованием в полимере иминоподобной структуры. Термическая стабильность пленок, полученных ЭП, улучшается после их обработки в H₂SO₄, Na₂SO₄ и NaHSO₄; при этом морфологических изменений не наблюдается.⁹⁸ Пленки восстановленного (непродвоящего) ПП достаточно стабильны при хранении в отсутствие кислорода и нестабильны на воздухе: прозрачно-желтые в исходном состоянии они быстро темнеют, их проводимость повышается до 0.01 См · см⁻¹, необратимо теряется способность к окислительно-восстановительному переходу.^{32,94,99}

Пленки, полученные электроосаждением в присутствии неорганических анионов, довольно хрупкие. Механические свойства обычно лучше у пленок с большими органическими анионами.^{42,66,100} Для пленок ПП с различными анион-допантами прочность на разрыв находится в диапазоне от 8 до 100 МПа, разрывное удлинение 2–8%, модуль Юнга 0.4–4 ГПа.^{42,100,101} Значительно увеличить разрывное удлинение (до 70%) удается при синтезе ПП при пониженных температурах.¹⁰¹ По данным авторов работы¹⁰², эластичность свежесинтезированных пленок, содержащих растворитель, выше — разрывное удлинение достигает 60%. В статьях^{35,103} сообщается об обратимой абсорбции растворителя (вода, АН) и паров воды из воздуха.

Исследования методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии позволяют сделать вывод, что пленки ПП плотные, не имеют пустот.^{6,32,67} Эффективная площадь электрода, покрытого ПП, измеренная методами импедансометрии и малоуглового нейтронного рассеяния, в 40–50 раз, а методом сканирующей электронной микроскопии — в 2.2 раза больше площади чистого платинового электрода.¹⁰⁴ Последним методом невозможно оценить микропористость. Микроструктура и пористость полимера зависят от размера анион-допанта.¹⁰⁵ Так, плотность пленок ПП/ClO₄ равна 1.52, пленок ПП/толуолсульфонат 1.37 г · см⁻³ (см.¹⁰⁶). Пленки, полученные из водных растворов, более пористые и, следовательно, менее плотные, чем выращенные из АН.^{36,107} На микрофотографиях поверхность таких пленок ПП напоминает цветную капусту.^{32,35} Поверхность пленок, выращенных из неводных сред, и пленок с большими органическими анионами выглядит более гладкой.^{36,62,107,108}

Полипиррол имеет аморфную структуру и дает обычно только диффузионное рассеяние рентгеновских лучей.^{6,101} Работы по дифракции электронов показывают, что в аморфной массе ПП присутствуют кристаллические области (до 15% от общего объема).⁶⁶ На основании совокупности экспериментальных данных предполагается, что кристаллические области ПП имеют моноклинную решетку, ориентация пиррольных колец такая, что атомы азота соседних колец находятся на противоположных сторонах полимерной цепи



Результаты ИК- (см.¹⁰⁹), ЯМР-спектроскопии,^{109,110} анализа продуктов деструктивного окисления ПП (см.¹¹¹) позволяют сделать заключение, что происходит α-α'-соединение пиррольных колец. Это подтверждается и тем, что -замещенные производные пиррола при окислении не образуют поли-

мер.⁴² Расчеты свидетельствуют об образовании некоторого количества связей через β -положения.⁹⁵ Электрополимеризация мономера с метильными заместителями в положениях 3 и 4 приводит к образованию полимера с большей проводимостью и более регулярной структурой, так как спаривание в этих положениях блокируется.¹¹²

Цепи ПП планарны и организуются в слои, лежащие параллельно поверхности пленки, с расстоянием между ними 0.341 нм.¹¹³ Алкильные заместители в ПП не влияют на планарность цепей.¹¹⁴ Ориентации цепей ПП в плоскостях нет. Анионы-допанты находятся в плоскости слоев между цепями ПП (см.¹¹⁵). Методом РФЭС показано,¹¹⁶ что электростатическое взаимодействие между окисленными полимерными цепями ПП и анионами-допантами (ClO_4^- , поливинилсульфонат) осуществляется через гетероциклические кольца, а не через гетероатомы кольца. Сэндвичевая структура образуется и в случае ПП с алкилсульфатами и алкилсульфонатами.¹¹⁷ Показано,¹¹⁸ что анионы PF_6^- сохраняют свою структуру в полимерной матрице ПП, в то время как для аниона FeCl_4^- наблюдается сильное искажение тетраэдрической структуры, вызванное образованием водородных связей.^{119, 120} Имеются также свидетельства сильного взаимодействия между заряженными цепями ПП и анионами додецилсульфата.¹²¹

Данные электронной дифракции указывают на упорядоченность полимерных цепей.¹²² Исследования проводимости, обусловленной как быстрым движением носителей заряда вдоль полимерной цепи, так и быстрым обменом между полимерными цепями, также указывают на то, что полимерные цепи упорядочены определенным образом.¹⁰⁹ Степень упорядоченности полимера сильно сказывается на его проводимости.¹²³ Рентгеноструктурный анализ показал, что пленки ПП с многовалентными анионами более упорядочены, чем пленки с одновалентными анионами.¹¹⁹

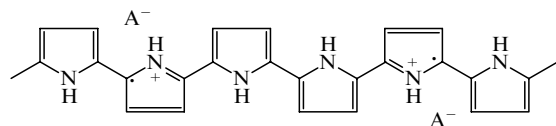
Многочисленные исследования химического строения ПП свидетельствуют о том, что его элементный состав можно отразить формулой $\text{C}_4\text{H}_3\text{NA}_{0.3}$, где А — анион, в присутствии которого велось электроосаждение.^{6, 32, 34, 93} Обычно содержание углерода и водорода в полимере выше, часто присутствует кислород. Причины избытка однозначно не выяснены, но обнаружено, что в полимере находятся вода или другой растворитель,^{35, 103} и что ПП химически реагирует с кислородом воздуха.^{6, 32, 40, 94} Полипиррол нерастворим в органических растворителях, поэтому определение его молекулярной массы сопряжено с большими сложностями.

V. Природа электронной проводимости полипиррола

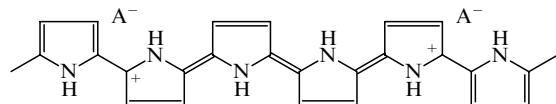
Интерес к изучению электронных свойств полисопряженных полимеров повысился после выхода в 1964 г. работы Литтла,¹²⁴ в которой была предсказана возможность появления сверхпроводимости в одномерных структурах.

Нейтральный (недопированный) ПП является диэлектриком с шириной запрещенной зоны 4 эВ.¹²⁵ При окислении (допировании) π -электроны удаляются с верхних уровней валентной зоны, при этом происходит сдвиг граничных (высшего занятого и низшего вакантного) π -уровней в сторону меньших энергий. Щель между граничными уровнями (запрещенная зона) уменьшается (ее значение ≤ 2.5 эВ), полимер становится полупроводником.

В механизме проводимости пленок ПП особый интерес представляет перенос электрического заряда. Носителями заряда являются полярон и биполярон, образующиеся при допировании полимера.^{126, 127} В химическом отношении образование полярона соответствует образованию катион-радикала

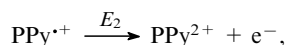
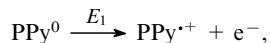


а биполярона — образованию дикатиона



Полярон и биполярон в ПП охватывают три-четыре звена полимерной цепи.¹²⁸

Разделение положительных зарядов по цепи в биполяронной структуре определяет энергию системы. Чем дальше друг от друга положительные заряды, тем менее стабильна система, так как содержит больше не очень стабильных хиноидных колец. Расчет энергий образования полярона и биполярона показал, что для образования последнего требуется на 0.45 эВ меньше, чем для образования двух поляронов.^{126, 127} Данный факт позволил заключить, что основным носителем заряда в ПП является биполярон.^{129, 130} Это предположение нашло подтверждение в некоторых экспериментальных работах по исследованию спектров оптического поглощения^{131, 132} и ЭПР.^{133, 134} Метод ЭПР широко применяется для изучения допирования ПП, поскольку он позволяет определить концентрацию спинов, приписываемых образованию поляронов ($S = \pm 1/2$). Биполяроны, не имеющие спина ($S = 0$), этим методом не обнаруживаются. Авторы работы¹³⁴ обосновывают существование только бесспиновых носителей заряда тем, что не было обнаружено корреляции между проводимостью и концентрацией спинов в полимере. В работах^{135, 136} экспериментальные результаты описывались в рамках модели существования квазиравновесных концентраций поляронов и биполяронов, образующихся в результате двухстадийного редокс-процесса



где E_1 и E_2 — квазистандартные потенциалы образования поляронов ($\text{PPy}^{\bullet+}$) и биполяронов (PPy^{2+}).

Результаты работ^{135, 136} хорошо согласуются с данными по проводимости, опубликованными в статье¹³⁷, в которой изучалось изменение проводимости ПП в зависимости от парциального заряда на мономерное звено пиррола. Хорошее соответствие между увеличением проводимости ПП и концентрацией поляронов иллюстрирует рис. 1. Когда величина проводимости выходит на плато, концентрация поляронов падает, что объясняется образованием биполяронов. Бесспорное соответствие между концентрацией поляронов и проводимостью при низких уровнях допирования опровергло ранние предположения^{133, 134} о существовании только бесспиновой проводимости в ПП. Спектроэлектрохимическим методом было установлено,¹³⁸ что поляроны являются стабильными структурами в ПП и ПАН и их максимальная концентрация равна соответственно 80 и 90% при 50%-ном обратимом заряде. Последующее изучение ПП,¹³⁹ основанное на измерениях методом импеданса *in situ*, показало, что поляроны и биполяроны дают одинаковый вклад в проводимость как носители с одинаковой подвижностью. В более поздней работе¹⁴⁰ делается вывод, что в ПП полярон является партнером биполярона, и предполагается, что перескок электрона происходит легче между

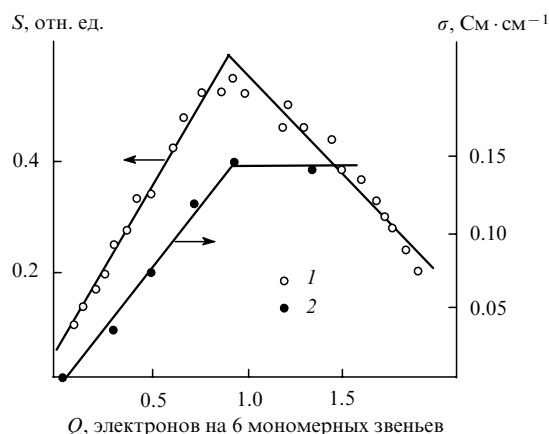


Рис. 1. Зависимость концентрации спинов 135 (1) и проводимости 137 (2) от внедренного заряда (Q).

поляроном и биполяроном, чем между нейтральным фрагментом цепи и поляроном, так как в первом случае одинаковая планарность подразумевает более низкую конформационную энергию активации. Аналогичные результаты были получены и для ПАН.¹⁴¹

В работе¹⁴² для измерения количества поляронов и биполяронов при окислении и восстановлении ПП использовались методы ЭПР и лазерного электроотражения. Показано, что равновесное количество поляронов в ПП возрастало при увеличении потенциала от 0 до 200 мВ, и уменьшалось при $E > 200$ мВ благодаря образованию биполяронов.

Проводящие полимеры являются не одномерными, а квазиодномерными проводниками. Особый интерес представляют процессы межцепного взаимодействия и проводимости. Отмечается,¹⁴³ что допант не только компенсирует заряд свободных носителей, но и увеличивает вероятность межцепного переноса носителей вследствие сильного перекрытия атомных орбиталей допанта с π -орбиталями атомов углерода. Поскольку полимерные цепи располагаются параллельно поверхности электрода, проводимость вдоль поверхности пленки ($s_{||}$) больше, чем проводимость перпендикулярно этой поверхности ($s_{\perp}$). В первом случае меньше межцепных перескоков. Величина анизотропии проводимости ($s_{||}/s_{\perp}$) составила 360.¹⁴⁴

Лучшая ориентация полимерных цепей (более регулярная структура), а, следовательно, и большая проводимость пленок достигаются при низких температурах синтеза.^{100, 101, 112} Так, проводимость пленок ПП, выращенных в среде ПК, при -20°C равна $300 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а при $+20^{\circ}\text{C}$ составляет $97 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (см.¹⁰¹). За счет ориентационной вытяжки полимерных цепей в условиях низкотемпературного электросинтеза была достигнута рекордно высокая для ПП проводимость — $3000 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (см.¹⁴⁵).

Зависимость электропроводности от температуры описывается уравнением

$$\lg \sigma = A + BT^{-1/(n+1)},$$

где $n = 1; 2; 3$.

Такая зависимость типична для прыжкового механизма проводимости с переменной длиной прыжка.¹⁴⁶ С понижением температуры электропроводность падает (что характерно для полупроводников). Однако есть сообщения (см., например,¹⁴⁷) и о росте электропроводности (что характерно уже для металлов).

Электропроводность проводящих полимеров сильно колеблется в зависимости от условий их получения. Основное изменение электропроводности происходит, как правило, в начале допирования, дальнейший же рост незначителен.^{100, 148}

Проводимость пленок ПП изменяется на несколько порядков в зависимости от аниона, используемого при синтезе (табл. 2). При этом изменение природы растворителя меняет порядок следования анионов в ряду электропроводности. Как правило, пленки ПП, выращенные из АН, более электропроводны, чем синтезированные в водных электролитах. Объясняется это большей длиной сопряжения полимера в первом случае и лучшим контактом с металлическим электродом.³⁶ Отмечается,¹⁴⁹ что электропроводность в большинстве случаев выше для аниона с меньшей нуклеофильностью. Электрополимеризация пленок ПП из водных растворов в присутствии больших органических анионов (толуолсульфоната, додецилбензолсульфоната, додецилсульфата) приводит к улучшению их качества и увеличению проводимости по сравнению с пленками ПП/ Cl^- и ПП/ ClO_4^- (см.^{62, 108, 149}).

Таблица 2. Электропроводность пленок ПП, полученных из водных электролитов и АН.^{42, 93, 149}

Анион-допант	Электропроводность, $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	
	водный раствор	АН
BF_4^- (фторборат)	2–2.5	30–100
ClO_4^- (перхлорат)	5–6.5	60–200
AsF_6^- (гексафторарсенат)	2.4–2.8	30–100
HSO_4^- (бисульфат)	3.5	0.3
CF_3SO_3^- (трифлат)	3.4	0.3–1.0
CF_3COO^- (трифторацетат)	1.0–1.3	12
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ (тозилат)	89–121	20–105

В то же время при обмене анионов в ПП на другие анионы из электролита электропроводность ПП почти не меняется: структура полимерной матрицы ПП после замещения аниона изменяется, но не настолько, чтобы изменить высоту барьера и частоту перескоков.^{40, 150} Для пленок, выращенных изначально с данным анионом, наоборот, структура полимерной матрицы значительно меняется в зависимости от природы допанта, поэтому проводимость зависит от вида аниона.

Влияние pH электролита на электропроводность пленок ПП изучалось в работах^{38, 62, 117, 149} (рис. 2). В щелочных средах образуются тонкие непроводящие пленки.³⁸ Электропроводность проходит через максимум при потенциале синтеза 0.6 В (отн. нас.к.э.) в водном электролите¹⁰⁰ (рис. 3), соответственно наблюдается максимум и на зависимости электропроводности от плотности тока.^{117, 151} Электрополимеризация пленок ПП при плотностях тока больше $5 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ приводит к снижению электропроводности пленок как с органическими, так и с неорганическими анионами.¹⁰⁸

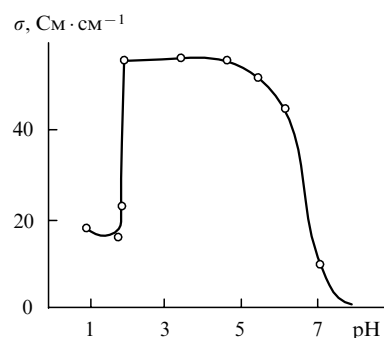


Рис. 2. Зависимость электропроводности ПП от pH электролита.¹¹⁷

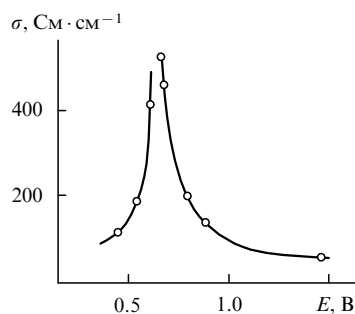


Рис. 3. Зависимость электропроводности пленок ПП от потенциала электроосаждения (относительно нас. к. э.) при синтезе из водного раствора 0.25 моль · л⁻¹ пиррола + 0.8 моль · л⁻¹ тозилата натрия.¹⁰⁰

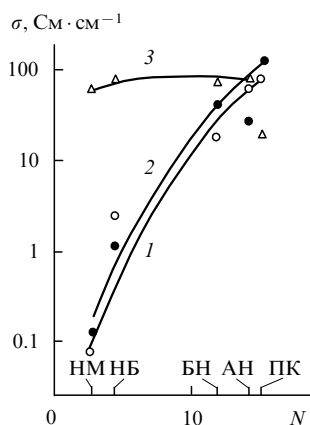


Рис. 4. Зависимость электропроводности пленок ПП, полученных в присутствии ClO_4^- (1), BF_4^- (2), тозилат-анионов (3) от донорного числа растворителей (N).⁸⁴

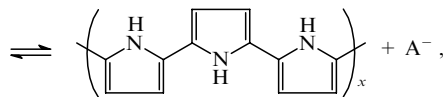
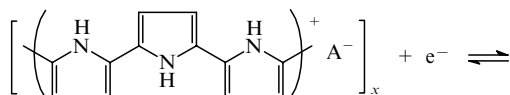
Растворитель: нитрометан (НМ), нитробензол (НБ), бензонитрил (БН), ацетонитрил (АН), пропиленкарбонат (ПК).

Структура пленок ПП с анионами ClO_4^- , BF_4^- и их проводимость зависят от вида растворителя. Для пленок, допированных анионами с сильной основностью (высоким значением pK_a),⁸⁴ такой зависимости нет (рис. 4).

При хранении проводящих пленок ПП на воздухе наблюдается уменьшение их проводимости.¹⁵¹ Электропроводность пленок с большими органическими анионами снижается значительно медленнее. Так, электрические свойства пленки ПП/додецилбензолсульфонат не меняются при хранении на воздухе в течение 6 месяцев.¹⁴⁹

VI. Электрохимические свойства полипиррола

Как показали первые электрохимические исследования, ПП достаточно стабилен и может быть использован в качестве неметаллического электродного материала.^{30, 93, 152} При этом необходимо учитывать его собственную окислительно-восстановительную реакцию, соответствующую процессам допирования и дедопирования, что впервые было показано Диазом с сотр.^{32, 93, 153} На основании электронного баланса и элементного состава было предложено следующее уравнение этой реакции:



где A^- — анион.

Положительный заряд окисленных сегментов цепей ПП нейтрализуется анионами электролита, внедряющимися в полимерную матрицу и переходящими обратно в раствор при восстановлении ПП. Для изучения процессов окисления и восстановления проводящих полимеров широко используется метод циклической вольтамперометрии (ЦВА), когда потенциал линейно возрастает до заданной величины, а затем возвращается до своего первоначального значения.^{32, 38, 88, 91, 107, 154–158} Типичная вольтамперограмма (ВА) пленки ПП приведена на рис. 5. Анодный пик на ВА связан с окислением ПП, катодный — с его переходом в нейтральную форму, согласно приведенному выше уравнению. Максимумам пиков на ВА соответствуют области максимальной плотности поляронов в ПП.¹⁵⁹ При циклировании пленки ПП до потенциалов менее -0.8 В токи практически нулевые, и вплоть до -2.3 В (в растворе АН) никаких максимумов больше не наблюдается, так как в этой области потенциалов нейтральная пленка имеет низкую проводимость. При анодных потенциалах выше $0.8–1.0$ В начинается необратимое окисление ПП, что приводит к потере электроактивности и снижению электропроводности пленок.^{32, 35, 91, 160} Реакция окисления–восстановления ПП обратима; пленка может циклироваться многократно в выбранной области потенциалов (так называемое окно стабильности), в которой не протекают побочные химические реакции, приводящие к ее деградации.^{32, 35, 54, 107, 161}

Характерной чертой ВА в случае анодного окисления пленок ПП является крутая анодная волна в начале допирования, за которой следует пологое плато. При обратной развертке потенциала в конце емкостного плато появляется катодная волна со сдвигом потенциала относительно анодной. Значение тока катодного пика обычно меньше значения тока анодного пика (при этом площади анодной и катодной частей ВА равны). Такое поведение не характерно для обычных редокс-активных пленок. Теория предсказывает, что тонкие редокс-активные пленки должны иметь симметричные и зеркальные катодную и анодную волны с одинаковыми потенциалами и токами пиков.¹⁶² Однако на ВА пленок проводящих полимеров даже высокого качества обычно

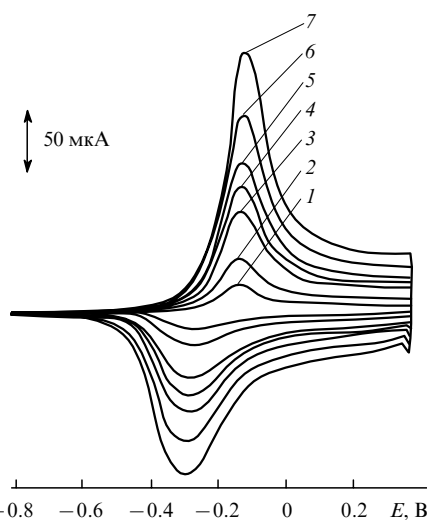


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы пленки ПП/ BF_4 (20 нм) в растворе $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{АН}$ ³² при скоростях развертки 10 (1), 20 (2), 40 (3), 50 (4), 60 (5), 80 (6), 100 $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ (7) (E отн. нас. к. э.).

присутствует упомянутый выше сдвиг потенциала между катодным и анодным токами. Это явление было интерпретировано в рамках теории редокс-полимеров как кинетический эффект медленного гетерогенного переноса заряда.³²

Термодинамический редокс-потенциал системы определяется как средняя величина между значениями потенциалов катодного и анодного максимумов ΔE_p (для пленки ПП на рис. 5 он равен -0.2 В). Для упрощения предполагается, что взаимодействие между заряженными сегментами полимерной цепи незначительно и что в принципе существует только одно редокс-состояние с характеристическим редокс-потенциалом, зависящим от типа мономерного звена. Однако надо иметь в виду, что редокс-потенциал одной и той же системы изменяется в зависимости от условий измерений и синтеза ПП (природы и состава растворителя и электролита, скорости развертки потенциала, толщины пленки).^{32, 154, 163, 164} Редокс-потенциал полимера также зависит от времени, в течение которого полимер находился в непроводящем состоянии.¹⁶⁵

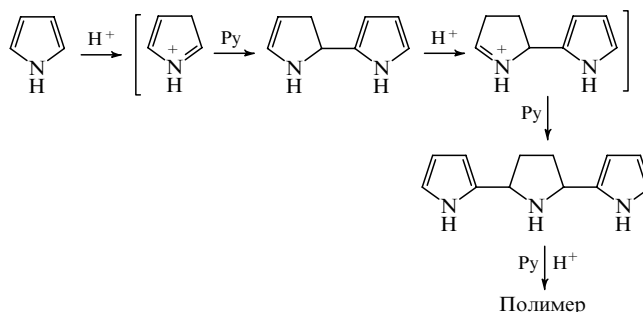
Вопрос о соотношении между фарадеевским и емкостным процессами во время окисления и восстановления полимера соприкасается с проблемами редокс-механизма. Сообщалось,¹⁶⁶ что фарадеевским процессам окисления, связанным с переносом заряда через межфазную границу, на ЦВА соответствует область пиков. В то же время примыкающее к этим пикам широкое анодное плато обусловлено большой емкостью двойного слоя на поверхности пленки (накопление заряда на межфазной границе). Этот вопрос продолжает оставаться дискуссионным.¹⁶⁷ На основании исследований методами импеданса и ЦВА предложена следующая модель перераспределения зарядов в полимере.¹⁶⁸ При электрохимическом окислительно-восстановительном циклировании полимерной пленки, сопровождающемся внедрением и удалением анионов, полимер оказывается разделенным на агрегаты диаметром ~ 6 нм. Емкость образующегося при этом двойного слоя достигает почти $200 \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2}$. Емкостное поведение проводящих полимеров может быть обусловлено только их пористостью и проводимостью, а также тем, что электроактивные места в полимере не фиксированы и зависят от потенциала. Фарадеевский заряд возникает в результате внедрения анионов-допантов в агрегаты, контролируемого диффузионным процессом. Скорость фарадеевского процесса меньше емкостного.

На вид и параметры ВА влияет целый ряд факторов: используемый диапазон потенциалов при циклировании, скорость развертки потенциала, растворитель и состав электролита, толщина пленки, условия ее получения и последующая обработка, а также условия хранения. Синтез в одинаковых условиях не всегда позволяет получать одинаковые ВА пленок ПП. Перемешивание раствора фонового электролита не влияет на вид ВА.³²

Форма ВА является тестом на качество пленок ПП. Скорость переноса электрона в проводящем полимере и соответственно его электропроводность коррелируют с острыми анодными и катодными пиками и низкими значениями ΔE_p .^{103, 160, 169} В свою очередь, редокс-емкость пленки (площадь под анодной и катодной ветвями ВА) связана со степенью допирования полимера.^{32, 38}

Электрополимеризация пиррола в гальваностатическом режиме в системе $\text{LiClO}_4/\text{ПК}$ при низких плотностях тока ($i \leq 0.3 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$) позволяет получить ПП с высокой степенью сопряжения (энергия $\pi-\pi^*$ -перехода составляет 2.83 эВ) и допирования ($y = 0.37$), а также узкими пиками на ВА.⁶³ При высоких плотностях тока полимеризации ($i \geq 0.5 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$) на ВА полученного полимера наблюдаются широкие пики, уменьшаются степень его допирования и степень сопряжения (энергия $\pi-\pi^*$ -перехода составляет 3 эВ). Аналогичное влияние плотности тока ЭП на электрохимические свойства полимера описано в работе⁸¹, в которой показано, что переокисление полимера при высоких анодных потенциа-

лах ЭП, составляющих $0.8-1.2$ В (отн. нас. к. э.), приводит к снижению редокс-емкости пленок ПП (рис. 6). Особенно сильно этот эффект проявляется в сухом электролите. Высказано предположение,¹⁷⁰ что снижение проводимости обусловлено образованием насыщенных олигомеров по химической реакции, инициированной протонами, которые выделяются при окислении мономера вблизи поверхности электрода при высоких плотностях тока



При добавлении воды к электролиту этот эффект снижается в результате сольватации протонов.

Толщина пленки ПП (и соответственно заряд при ЭП) является одним из определяющих параметров для ВА пленки: заряд, идущий на окисление и восстановление ПП при циклировании (редокс-емкость), пропорционален заряду, пошедшему на синтез. Сообщается,³⁸ что редокс-емкость ПП при циклировании в АН составляет $8-12\%$ от заряда при ЭП в электролите Диаза ($\text{АН} + 1\% \text{ H}_2\text{O}$) и до 19% при ЭП в водном растворе, что соответствует степени допирования $20-30\%$ в первом случае и 47% — во втором.

Электрохимической характеристикой редокс-реакции на электроде является зависимость тока анодного пика i_{pa} от скорости развертки потенциала v

$$i_{pa} = Av^x,$$

где A — константа, x — степенной коэффициент, характеризующий подвижность противоионов в матрице ПП. Редокс-реакция определяется скоростью переноса электрона (адсорбционный процесс, $x = 1$) для пленок ПП с небольшими подвижными анионами (Cl^- , ClO_4^-) или, наоборот, с очень большими полианионами, многозарядными анионами (например, бензолтрисульфат-анионом). Для пленок ПП с анионами средних размеров (таких, как бензолсульфонат-, толуолсульфонат-анион) электродный процесс контролируется диффузией ($x = 0.5-1$).^{46, 108} При увеличении толщины пленки (свыше 1 мкм) на процесс переноса электрона

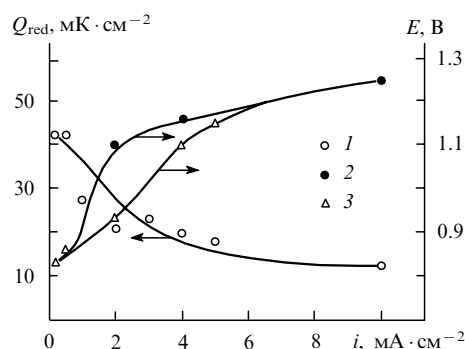


Рис. 6. Зависимость анодного потенциала полимеризации (E отн. нас. к. э.) и редокс-емкости (Q_{red}) пленок ПП (1 мкм) от плотности тока (i) при гальваностатическом электроосаждении⁸¹ из раствора $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ пиррола + $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NBF}_4$ в АН (1) с добавкой 10 (2) и $50 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ (3).

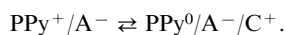
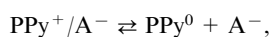
накладываются диффузионные ограничения, что приводит к уширению пиков на ВА, увеличению их разделения.^{32, 35, 46}

Отмечается^{88, 103, 107} существенное различие ВА пленок ПП при измерениях в апротонных растворителях и в водных средах. В последнем случае токи гораздо выше благодаря большей подвижности анионов в пористой пленке. В то же время пленки, полученные из АН, показывают большую электрохимическую обратимость редокс-перехода, чем синтезированные в водных электролитах.^{36, 107} Для первых характерны более высокая скорость реакции переноса электрона и меньшее значение ΔE_p . Пленки ПП, полученные из водных растворов, более пористые и имеют более высокие емкостные токи на ВА (их емкость составляет $460 \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2}$ по сравнению с $390 \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2}$ для ПП, синтезированном в АН).³⁶

В процессе циклирования пленки ПП может произойти обмен исходного аниона-допанта на другой анион электролита.^{88, 154, 155} При этом диффузионные процессы определяются характерным размером пор полимера и природой (подвижностью, размером) внедряющегося аниона. Анионы Cl^- в ПП/ Cl^- при циклировании замещаются на анионы электролита — F^- , ClO_4^- (рис. 7).¹⁶⁴ В растворе поли(стиролсульфонат)натрия (Na/PSS^-) пленка ПП/ Cl^- теряет электроактивность: ионы полиэлектролита слишком велики, чтобы проникнуть в пленку, диффузия анионов Cl^- через слой адсорбированных на пленке PSS^- -анионов затруднена.

Полипиррол, полученный электрохимическим методом из водного раствора NaNO_3 , при повторном окислении проявляет селективность по отношению к анионам в растворе в последовательности $\text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$.¹⁷¹

Управление процессом переноса ионов требует идентификации подвижного иона. Это усложняется тем фактом, что очень часто в системе присутствуют несколько ионов. Возможны два пути переноса заряда при окислении-восстановлении полимера^{46, 154, 155, 164, 172}



Первый путь предполагает диффузию анионов A^- из пленки при восстановлении окисленного полимера, второй — вхождение в пленку катионов C^+ , компенсирующих отрицательный заряд малоподвижных анионов, ставший избыточным после восстановления полимера. Применение ЭКМ позволило контролировать изменение массы пленки при ее циклировании в растворе, а также выяснить природу внедряющегося в полимерную матрицу иона.^{88, 164, 173} Анионный тип переноса заряда преобладает, если при электрохимическом синтезе ПП используются анионы с небольшой

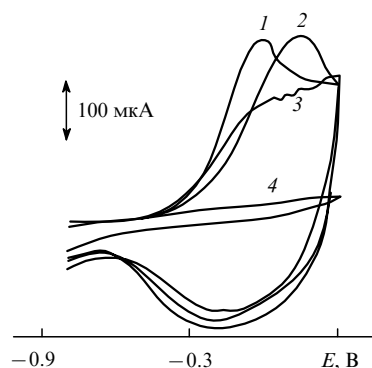


Рис. 7. Вольтамперограммы пленки ПП/ Cl^- в 0.1 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ водных растворах NaCl (1), NaClO_4 (2), NaF (3), NaPSS (4) (E отн. Ag/AgCl).¹⁶⁴

массой (Cl^- , ClO_4^- , H_2PO_4^- , NO_3^-). В такой пленке анионы, а не катионы внедряются и удаляются при ее циклировании. Если при синтезе полимера используются большие малоподвижные анионы, многозарядные анионы и полиэлектролиты (додецилсульфат, толуолсульфонат, тетрасульфоталлоцианин, SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , поли(стиролсульфонат)), прочно удерживающиеся в матрице ПП, преобладает катионный тип переноса заряда через границу полимер-электролит. На рис. 8 представлены ВА пленок ПП/ Cl^- и ПП/додецилсульфат, проиллюстрировано изменение резонансной частоты (уменьшение/увеличение) в результате изменения (увеличения/уменьшения) эффективной массы электрода, связанного с электрохимическими процессами.

Катионный тип переноса заряда преобладает также в самодопированном полимере, в котором анион-допант связан ковалентной связью с полимерной матрицей (например, сополимер пиррола с 3-(пиррол-1-ил)пропансульфонатом), и в молекулярном композите ПП/нафтон, в котором полимерный анион является допантом.¹⁶⁴ Частотные сигналы для этих пленок зависят от вида катиона электролита.

Для пленки ПП/ SO_4^{2-} в водном растворе CsCl наблюдается смешанный анион-катионный перенос заряда в зависимости от потенциала циклирования.¹⁷³ Миграция катионов в электролит преобладает на начальной стадии окисления пленки ПП/поли(стиролсульфонат), но при дальнейшем росте потенциала этот процесс усложняется в результате встречного переноса анионов.¹⁷⁴ Смешанный перенос заряда в пленке часто приводит к появлению нескольких пиков в анодной или катодной части ВА.^{107, 175}

Вид переноса заряда определяется выбором растворителя. Объемный додецилсульфат-анион всегда закреплен в пленке ПП, полученной в его присутствии, независимо от используемого растворителя. Однако движение ионов в объеме пленки во время редокс-перехода зависит от раство-

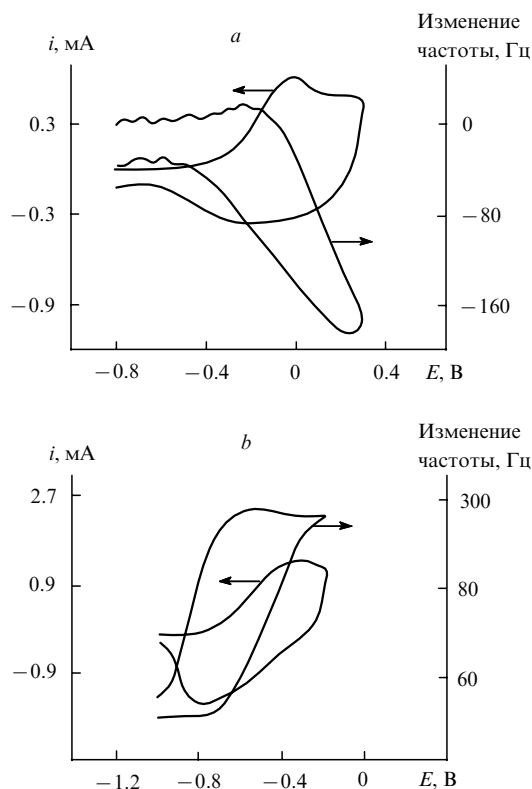


Рис. 8. Изменение токов и частоты кварцевого резонатора для пленок ПП/ Cl^- (a) и ПП/додецилсульфат (b) в водном растворе 0.1 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ NaCl (E отн. Ag/AgCl).¹⁶⁴

рителя. При восстановлении в АН додецилсульфат-анионы выходят из пленки, а в водном растворе остаются в полимерной матрице,^{176, 177} при этом в нее внедряются катионы Na^+ . Более сильное взаимодействие между заряженными полимерными цепями и анионами додецилсульфата в водных электролитах возникает из-за гидрофобности алифатической части аниона. Сообщается,⁸⁸ что для полимера, допированного очень подвижным анионом ClO_4^- , длительное циклирование в водном растворе приводит к изменению анионного типа переноса заряда на катионный. В растворе АН для этой пленки преобладает анионный тип переноса заряда.

Замена аниона-допанта в полимере может привести к изменению типа переноса заряда.¹⁵⁶ Процессом переноса заряда можно управлять, создавая в полимере ионную пару из иммобилизованного в нем аниона и многозарядного катиона электролита.¹⁷³

Вклад анионного или катионного переноса заряда существенно зависит от потенциала ЭП.^{178, 179} Редокс-процессы в ПП, синтезированном при 1.0 В (отн. Ag/AgCl), сопровождаются одновременным массопереносом анионов и катионов, в то время как более низкие потенциалы ЭП приводят к разделению переноса заряда на катионную или на анионную область. При этом катодный сдвиг первого цикла восстановления на ВА связан с фазовым переходом в полимере и говорит о внедрении в нее катионов, что было доказано методами ЭКМ и рентгеноэмиссионным.¹⁰³ Потенциал аномального пика восстановления первого цикла пленки ПП зависит от размера катиона электролита (раствор АН).¹⁷⁷ Во время первого цикла восстановления в пленку входит большое количество электролита (до $3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{дм}^{-3}$). Измерения методом импеданса¹⁰³ показали, что при этом сопротивление пленки ПП резко уменьшается (ионная проводимость увеличивается) и почти не меняется при дальнейшем циклировании. Повторное окисление полимера приводит к внедрению анионов в пленку в большей степени, чем к выходу катионов (преобладает анионный тип переноса заряда), и к существованию неравновесного состояния в полимере, содержащем избыток электролита. Подвижность анионов в таком полимере значительно увеличивается, редокс-переход в растворе АН происходит быстро только для неравновесной формы полимера. Пленки ПП, полученные из водного раствора с Et_4NClO_4 , изначально имеют высокую ионную проводимость. Существенное различие величин ионной проводимости для пленок ПП, выращенных из водных и АН-растворов, может быть просто следствием увеличения подвижности анионов из-за лучшей сольватации полимера в водном растворе.

Возможно, что именно наличие большого количества электролита в пленке приводит к разбросу значений коэффициента диффузии анионов, оцененных различными методами: в пределах 10^{-11} – 10^{-9} для ClO_4^- , BF_4^- в АН (см.^{32, 34, 35, 37, 47}) и 10^{-10} – $10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для Cl^- , ClO_4^- в водных растворах.^{108, 180, 181}

Поскольку свойства полимера во многом зависят от аниона-допанта, его выбор определяется теми свойствами, которые желательно придать полимеру. Если при ЭП используются гидрофильные анионы ClO_4^- , BF_4^- , полученный полимер оказывается также гидрофильным в противоположность ПП с гидрофобным полимерным противоионом. В последнем случае значительно уменьшается чувствительность ПП к влаге. В присутствии оптически активных анионов (например, $(\pm)$ -камфоросульфоновой кислоты) получается оптически активный полимер, который можно применять для разделения хиральных стереоизомеров.⁶⁶ Для получения гибких и гладких пленок, легко отделяющихся от электрода, используются органические анионы-допаны. Ароматические и большие поверхностно-активные сульфат-допаны обеспечивают лучшую проводимость и стабильность полимера. Тонкие пленки ПП с малыми

анионами проявляют наиболее яркие электрохромные свойства и самый быстрый отклик.^{182, 183} Для получения покрытия из ПП, хорошо адгезированного на алюминиевом электроде, рекомендуется гидроантрахинонсульфоновая кислота, образующая комплекс с алюминием.⁶⁶

VII. Модификация свойств пленок полипиррола

Модификация электрохимических свойств ПП является перспективным и многоплановым направлением. Модифицировать ПП можно несколькими способами: синтезом ПП из производных пиррола с соответствующими электроактивными группами; введением в ПП электроактивных анион-допантов; модификацией поверхности пленки ПП путем иммобилизации различного рода реагентов. Расширяет эти способы возможность сополимеризации и получения композитов ПП.^{184–186}

Многочисленные примеры получения производных ПП, содержащих электро- и каталитически активные группы, приведены в работе¹⁸⁷. Исследован *N*-замещенный ПП с привитыми электроактивными группами — производными виологена,¹⁸⁸ антрахинона,¹⁸⁹ порфиринами Co , Ni , Mn (см.^{190, 191}). Полипиррол с ковалентно связанным трехъядерным рутениевым кластером показал высокую химическую и электрохимическую стабильность, особенно в области положительных потенциалов. На этом электроде проведено электрокаталитическое окисление бензилметанола.¹⁹² Кластер $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SPh})_4]^{2-}$ был внедрен на электроде в ионообменные полимеры, основанные на *N*-замещенном ПП.¹⁹³

Введение объемных алкильных заместителей в пиррол позволяет после ЭП получать полимер, растворимый в органических растворителях. Это облегчает его дальнейшую переработку, в частности, нанесение покрытий строго заданного строения и толщины методом Ленгмюра–Блоджетт.¹⁹⁴

Замещение в ПП-кольце приводит к снижению электропроводности пленок.³² Однако во многих случаях она не меняется кардинально при изменении аниона-допанта.¹⁴⁹ Органические и неорганические электроактивные анионы были включены в полимерную матрицу ПП как анионы-допаны. К ним относятся тетратиомолибдат,^{195–197} тетра-хлорферрат,^{151, 198, 199} ферроцианид,^{61, 119, 155, 172, 200} фталоцианины и порфирины металлов,^{73, 201–205} ферроценсульфонаты,^{206, 207} сульфаты хинонов,^{208, 209} изополианионы,²¹⁰ гетерополианионы.^{211–216} Более широкий перечень проводящих полимеров, включающих различные функциональные молекулы, приведен в работе²¹⁷.

Изучение роста ПП в присутствии упомянутых выше анионов и исследование электрохимических свойств полученных полимеров показало, что для них характерен ряд общих черт: во-первых, скорость ЭП в присутствии многозарядных анионов необычно большая; во-вторых, электроактивные анионы с трудом замещаются в полимере на другие анионы; в-третьих, наблюдается сдвиг ΔE_p в катодную область; в-четвертых, электроактивность полимера с электроактивными анионами-допантами значительно увеличивается благодаря собственной окислительно-восстановительной реакции анионов в полимерной матрице. Улучшение электроактивности проводящих полимеров позволяет использовать их в качестве электродного материала в перезаряжаемых источниках тока.

Методы получения и электрохимические свойства пленок ПП, допированных анионами FeCl_4^- рассмотрены в работах^{198, 199}. Показано,¹⁹⁸ что введение тетрахлорферрата в электролит на стадии ЭП пиррола приводит к ускорению процесса и сопровождается увеличением шероховатости поверхности образующихся пленок. Предполагается,¹²⁰ что большой анион FeCl_4^- , связанный с полимерной матрицей водородной связью, уменьшает электростатическое отталки-

вание двух катион-радикалов, вследствие чего увеличивается скорость их димеризации. Внедрение FeCl_4^- в ПП повышает обратимость редокс-перехода и позволяет получать проводящие пленки в гальваностатическом режиме без деструкции полимерного материала даже при больших плотностях тока ($2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, дальнейшие исследования показали возможность использования плотности тока до $8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$). На основании результатов ЦВА предполагается,¹⁹⁹ что в полимерной матрице происходит обратимое восстановление анионов FeCl_4^- за счет проявления клеточного эффекта. Этот процесс вносит вклад в увеличение редокс-емкости полимера. Вольтамперограммы пленок ПП/ FeCl_4^- стабильны при циклировании в ацетонитрильных растворах Et_4NClO_4 и $\text{Et}_4\text{NFeCl}_4$ и нестабильны в NaClO_4 . В электролите $\text{AN}/\text{Et}_4\text{NFeCl}_4$ не происходит деструкции пленок ПП/ FeCl_4^- при расширении интервала циклирования до $+1.5 \text{ V}$, редокс-емкость пленок при этом увеличивается втрое. На поверхности ПП/ FeCl_4^- пленок наблюдаются кратероподобные¹⁹⁹ и дендритоподобные¹⁵¹ образования, обедненные анионами FeCl_4^- .

На вольтамперограммах пленки ПП, допированной анионом $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, видны две пары редокс-пиков:⁶¹ дополнительная пара пиков в районе 0.1 V появляется благодаря обратимому редокс-переходу $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. По сравнению с ПП/ ClO_4^- пленка, допированная анионом $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, более электроактивна — редокс-емкость выше, пики уже и сдвинуты в область более отрицательных потенциалов. При циклировании такой пленки в широкой области потенциалов, включающей область окисления/восстановления полимера, анионы $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ замещаются на анионы электролита NO_3^- . Когда диапазон циклирования ограничен областью окисленного состояния полимера, эта система ведет себя как проводящая полимерная ионообменная мембрана: окисление (восстановление) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, закрепленного в пленке, сопровождается миграцией из (в) пленки катионов электролита.¹⁵⁵ Сообщается,¹⁷² что анионы $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ покидают пленку при потенциалах более отрицательных чем -0.4 V для толстых и -0.6 V для тонких пленок. Восстановленный ПП наряду с ферроцианид-анионами содержит катионы, компенсирующие заряд атомов. В то же время имеются сведения²⁰⁰ о том, что катионы внедряются в пленку уже на стадии допирования, поскольку каждый положительный заряд полимерной матрицы компенсируется одним многозарядным феррицианид-анионом. Авторы работы¹¹⁹ методом рентгеноструктурного анализа показали, что ПП/ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ более упорядочен, чем ПП с моновалентными анионами. В той же работе методом мессбауэровской спектроскопии нашли, что пленка ПП, полученная при анодном потенциале 0.75 V (отн. нас. к. э.), когда должен произойти переход ферроцианид-феррицианид, содержит только анионы $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, т.е. происходит перераспределение заряда между анионом и ПП-матрицей.

Системы ПП/ферроценмоносульфонат (ПП/ФМС) и ПП/ферроцендисульфат (ПП/ФДС) имеют более высокую редокс-емкость и меньшую электрохимическую стабильность, чем ПП/ ClO_4^- . Пленки ПП/поли(винилферроцен)сульфонат (ПП/ПВФС) гладкие и однородные, анион удерживается в пленке при ее циклировании в течение сотен циклов. Максимальная разрядная емкость источника тока $\text{Li}/\text{ПП}/\text{ПВФС}$ составила $120 \text{ A} \cdot \text{ч} \cdot \text{kg}^{-1}$. Пленка ПП/ПВФС является перспективным материалом для перезаряжаемых источников тока. Нестабильность ПП/ФМС и ПП/ФДС вызвана деструкцией ПП, поскольку в области редокс-перехода ферроценсульфонатов ($0.7-1.2 \text{ V}$ отн. Ag/AgCl) может произойти перекисление ПП. Чтобы понизить редокс-потенциал ферроценовых (Ф) допантов, был синтезирован полимерный допант — сополимер винилферроцена со стиролсульфонатом (ПВФСС), в котором сульфогруппа не связана с ферроценовым кольцом.²⁰⁷ Для ПП/ПВФСС харак-

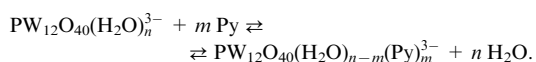
терны две пары редокс-пиков — при -0.1 V и 0.35 V (отн. Ag/AgCl), соответствующих переходам ПП/ПП⁺ и Ф/Ф⁺. Последний сдвинут в катодную область на $0.4-0.5 \text{ V}$ по сравнению с переходом ПВФС. Цинковый источник тока с ПП/ПВФСС продемонстрировал большую (в 1.5 раза) зарядную емкость, плотность энергии и улучшенные зарядно-разрядные характеристики по сравнению с литиевым источником. Кулоновская эффективность не изменялась в течение 500 циклов.

В работе²⁰⁸ описаны получение, состав и электрохимические свойства пленок ПП, в которые в качестве допантов включены хиноны. Редокс-переход пары хинон/гидрохинон тирона (Т), нафтохинона (НХ) и антрахинона (АХ) накладывается на большой фоновый сигнал ПП. Расположение редокс-пары хинонов на оси потенциала зависит от размера их сопряженных π -систем: $\Delta E_T > \Delta E_{\text{НХ}} > \Delta E_{\text{АХ}}$. Электрохимические характеристики окислительно-восстановительного процесса для них подобны тем, что были получены для адсорбированных на электроде хинонов. Редокс-емкость для АХ на электроде достигает своего предельного значения, в то время как для ПП/АХ она возрастает линейно с увеличением заряда ЭП. Отмечается долговечность пленки ПП/НХ: ее ВА не изменилась через 4 дня хранения пленки в электролите. На ПП/НХ-электроде проведено электрокаталитическое окисление аскорбиновой кислоты. Тирон играет роль катализатора и допанта при ЭП пиррола ($\Delta E_T = 0.605 \text{ V}$ отн. нас. к. э. при $\text{pH } 1$): сначала он окисляется до хинона, который, в свою очередь, окисляет пиррол до катион-радикала, и затем инициирует полимеризацию. Получены²⁰⁹ заряд-разрядные характеристики ПП/АХ-, ПП/НХ- и ПП/ ClO_4^- -пленок, синтезированных при одинаковом заряде ЭП, в системе $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Et}_4\text{NClO}_4/\text{АН}$ при плотности тока $0.02 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Для ПП/АХ зарядно-разрядная емкость ($119 \text{ мКл} \cdot \text{cm}^{-2}$) и плотность заряда ($150 \text{ A} \cdot \text{ч} \cdot \text{л}^{-1}$) более чем вдвое превышают соответствующие значения для ПП/НХ и ПП/ ClO_4^- . Важную роль играет выбор электролита, так как в апротонных растворителях ионы Li^+ образуют нерастворимые соединения с дианионами производных хинона, что делает редокс-переход хинонов необратимым.

Пленки ПП с включением металлопорфиринов (МП), металлофталоцианинов (МФЦ), изо- и гетерополиоксид (ГПК) в матрицу проводящих полимеров могут иметь практическое значение в области электрокатализа. Иммобилизация катализаторов в пленках проводящих полимеров имеет ряд преимуществ перед монослоями ковалентно связанного или адсорбированного катализатора: с одной стороны, возможен электрохимический контроль поверхностной концентрации благодаря механизму полимеризации проводящих полимеров, а с другой, — облегчается регенерация активной формы катализатора.

Методом ЦВА исследовано влияние природы изополимолибдата на процесс ЭП пиррола и анилина и электрохимическое поведение полимерных пленок, содержащих полимолибдат-анионы в качестве допанта.²¹⁰ Число атомов молибдена в полимолибдат-анионе, который преимущественно содержится в электролите и входит в качестве допанта в растущую полимерную пленку, задавалось отношением концентраций кислоты и молибдена. Показано, что полимолибдат ускоряет рост пленки и, обладая электрохимической активностью, повышает ее редокс-емкость. При циклировании полимерных пленок полимолибдат-анион легко удаляется в электролит из ПП, но прочно удерживается в ПАН.

Детально изучены электрохимические свойства вольфраматов и молибдатов кетгиновского типа, влияние pH на свойства ГПК, стабильность производных ГПК в сильно-кислых водных растворах.²¹⁸ Пиррол (как и анилин) в водных и АН-растворах образует растворимые комплексы с ГПК, замещая координированные молекулы воды



Электрополимеризация этих комплексов приводит к образованию пленок ПП, допированных анионами ГПК.^{211, 212, 214} Для ВА этих пленок характерны обратимые пики самого полимера и многоступенчатые обратимые редокс-переходы ГПК. Электрохимическое поведение ГПК, иммобилизованной в полимере, отлично от поведения ГПК в растворе из-за низкой проводимости ПП и поли(N-метил)пиррола в области потенциалов восстановления ГПК.²¹¹ Для пиков ГПК характерен диффузионно контролируемый перенос заряда. Так как анионы ГПК прочно закреплены в пленке, то в процессе переноса заряда участвуют катионы Li^+ . Максимальный уровень допирования ПП составляет 27% для $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, 26% для $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, 23% для $(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})^{4-}$ (см.²¹⁴). Проводимость пленок ПП/ГПК равна 2.6, а поли(N-метил)пиррол/ГПК — $5 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Относительно хорошая проводимость (учитывая очень большую массу ГПК) может быть объяснена вкладом ряда факторов. Прежде всего, делокализация отрицательных зарядов в анионе ГПК приводит к равномерному распределению зарядов вдоль полимерной цепи. Этот же фактор способствует получению полимера с более регулярной структурой. И, наконец, анионы ГПК могут выступать как переносчики электронов между полимерными цепями.

Сообщается²¹² о необходимости синтеза ПП из свежеприготовленных водных растворов ГПК, так как быстрая тримеризация пиррола в растворе приводит к образованию пленок ПП с плохо воспроизводимыми характеристиками. Применение водных растворов с нейтральными солями ГПК позволяет получить ПП с хорошей проводимостью и стабильными электрохимическими свойствами. Пленки ПАн/ГПК стабильны и в кислых растворах. Электрополимеризация пиррола в водных растворах ГПК доусоновского типа (размеры которых вдвое больше ГПК кеттиновского типа)²¹⁵ и анилина в АН-растворах этих ГПК также привела к образованию электроактивных и стабильных полимеров.²¹³ Редокс-емкость для ПП/ $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ составила $50 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ или $190 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{см}^{-3}$, так как плотность пленки очень высока — $3.9 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (см.²¹⁵). Внедрение анионов ГПК в проводящие полимеры приводит к существенному изменению их электрокаталитических и каталитических свойств в результате взаимодействия с полимерной матрицей и молекулярной дисперсии анионов.²¹⁹ В случае ПАн, допированного ГПК ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{PMo}_{11}\text{Fe}^{2+}\text{O}_{39}^{4-}$, $\text{PMo}_{11}\text{Mn}^{2+}\text{O}_{39}^{4-}$), наблюдается увеличение селективности образования ацетона при каталитическом разложении изопропанола.²¹⁶ При каталитической конверсии этанола на ПАн/ $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ образуется, главным образом, ацетальдегид (редокс-активность), а на ПАн/ $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ и ПАн/ $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ — этилен (кислотно-основные свойства).²²⁰ При этом активность катализатора зависит от способа получения ПАн/ГПК.

Пленки ПП, модифицированные металлофталацианинами (МФц, где $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$), показали высокую электрокаталитическую активность при электровосстановлении кислорода,^{201, 203, 204} а МП — при окислении производных фенола.²⁰⁵ Проведено восстановление тионилхлорида на ПП-электроде, модифицированном тетрасульфоталацианином железа.²²¹ Основной эффект от введения МФц в ПП-матрицу заключался в увеличении токов восстановления тионилхлорида по сравнению с ПП/ ClO_4^- -электродом и даже по сравнению с платиновым электродом. При этом механизм реакции оставался неизменным. Увеличение токов, по-видимому, обусловлено повышением концентрации адсорбированных частиц SOCl_2 на поверхности электрода за счет образования комплекса с МФц.

Полипиррол модифицировали неионными добавками — металлами,²²² оксидами металлов,^{223–225} ферментами.^{226, 227}

На пленке ПП с ферментом пероксидазой имеет место прямой биоэлектрокатализ катодного восстановления перекиси водорода.²²⁷

VIII. Перспективы применения полипиррола

Полипиррол является перспективным материалом для перезаряжаемых литиевых источников тока (ЛИТ).^{228–230} Преимущества полимерных электродов перед другими электродами — небольшой вес при высокой энергоемкости, возможность изготовления и использования в виде тонких пленок. В табл. 3 представлены некоторые характеристики ЛИТ на основе проводящих полимеров, для сравнения приведены также характеристики свинцово-кислотного и никель-кадмиевого аккумуляторов.²³¹

Таблица 3. Характеристики некоторых химических источников тока.²³¹

Источник тока	U , В	W , $\text{Вт} \cdot \text{кг}^{-1}$	Q , $\text{А} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$	E , $\text{Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$
ПА/ПК, LiClO_4/Li	3.7	3.5	105	80
ПА/ПК, $\text{LiClO}_4/\text{ПА}$	3.0	1.1	85	50
ПФ/ПК, LiClO_4/Li	4.4	7.0	—	80
ПП/ПК, LiClO_4/Li	3.2	2.8	85	55
ПТ/ПК, LiClO_4/Li	3.4	2.5	75	50
ПАн/ПК, LiClO_4/Li	3.3	0.4	—	60
Свинцово-кислотный	2.1	1.2	—	40
Никель-кадмиевый	1.35	—	—	35

Примечание. Приняты следующие обозначения: ПА — полиацетилен, ПФ — полифенилен, ПТ — политиюфен.

Сравнение энергоемкостей показывает преимущество источников тока на основе проводящих полимеров. Отмечается, что источники тока $\text{Li}/\text{ПП}$ имеют высокую кулоновскую эффективность. Кроме энергетических преимуществ, проводящие полимеры обладают и лучшими эксплуатационными качествами. При работе в источниках тока полимер не растворяется, что снимает проблему изменения конфигурации электрода вследствие повторяющихся циклов растворение–осаждение. Глубокий разряд, обычно приводящий к выходу аккумуляторов из строя, в случае проводящих полимеров неопасен. Но существуют и проблемы, возникающие при использовании проводящих полимеров в аккумуляторах. Во-первых, во время зарядки и разрядки большие ионы входят и выходят из объема полимера, из-за чего возникают механические напряжения, появляется проблема механической целостности полимерных электродов при эксплуатации. Во-вторых, использование литиевого электрода требует высокой чистоты электролита и герметичности аккумулятора для предотвращения попадания в него влаги и кислорода. Сообщается¹⁵² о разработке аккумулятора с катодом PP/Cl^- и анодом $\text{PP}/\text{поливинилсульфат}$, в котором разряд сопровождается удалением ионов Li^+ из анода и ионов Cl^- из катода. При заряде эти ионы снова внедряются в материал электродов. Предложен также перезаряжаемый твердотельный ЛИТ с использованием электролита на основе полиакрилонитрила, пластифицированного органическим растворителем.²³⁰

Аморфный MoS_3 используется в качестве катодного материала в литиевых источниках тока.²³² Однако его проводимость очень низка ($5.2 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$), и требуется введение углеродной токопроводящей добавки. Включение MoS_3 в матрицу ПП при ЭП пиррола в присутствии тетраиомолибата аммония позволило увеличить проводимость пленочных электродов с MoS_3 до $2.6 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (см.^{195, 196}). На ВА пленки $\text{ПП}/\text{MoS}_4^{2-}$ наблюдается сдвиг ΔE_p на 200 мВ в

катодную область (это характерно для иммобилизованных анионов); показано, что емкостные токи малы, и что в процессе переноса заряда участвуют катионы. В результате ЭП пиррола из водного раствора KCl на матрице-носителе Pt/MoS₃ получены¹⁹⁷ пленки, электрохимическое поведение которых свойственно проводящим полимерам с малыми анионами, и с большей ионной проводимостью, чем у ПП/MoS₄²⁻. Помимо MoS₃ в качестве катодных материалов ЛИТ были использованы композиты ПП/V₂O₅ (см.²²⁴) и ПП/MnO₂ (см.^{223, 225}).

Полипиррол, допированный алкилнафталинсульфонатами, был использован в твердом электролитическом конденсаторе с алюминиевыми электродами.²³³ Полипиррол полимеризовали электрохимическим методом на поверхности анодированной алюминиевой фольги, на которую предварительно наносили тонкий слой пиролитического MnO₂. Значительное улучшение термостабильности конденсатора (сохранность 1000 ч при 120°C) было достигнуто введением нитрофенола в электролит при ЭП пиррола. По своим свойствам этот конденсатор превосходит широко распространенные алюминиевые электролитические, многослойные керамические, танталовые с твердым электролитом и пленочные органические конденсаторы.

Электропроводность проводящих полимеров «чувствительна» к химическим реагентам, что позволяет конструировать на их основе датчики. Есть сообщения, что ПП можно использовать в качестве датчика на различные компоненты газовых смесей, включая неорганические (NO, CO₂, CO, NH₃, H₂S) (см.^{234, 235}) и органические (ацетон, метанол, этанол) (см.²³⁶) соединения.

Широкое применение могут найти амперометрические биосенсоры на основе ПП с включенными в него ферментами глюкозооксидазой,^{237, 238} алкогольдегидрогеназой,²³⁹ глутаматоксидазой и пероксидазой.²⁴⁰ В работе²³⁸ электрокаталитическая активность фермента глюкозооксидазы усиливалась благодаря введению редокс-медиатора тирона и полимерного допанта алтиона (водорастворимый аналог нафтона). Последний из-за высокого содержания фтора в полимере увеличивал растворимость кислорода, что приводило к ускорению окисления глюкозы. В недалеком будущем можно ожидать появления препаратов на основе ПП, полученных ЭП мономеров с ковалентно присоединенными ферментами и лекарствами.²⁴¹ Благодаря биологической совместимости и нетоксичности ПП путем восстановления допированного полимера можно вводить в организм (клетку) строго дозированные микроколичества какого-либо лекарственного реагента, иммобилизованного в ионной форме, например, глутамат, аспаргинат, допамин.^{242, 243} Изучено разделение некоторых лекарств при помощи ПП.²⁴⁴ Установлено, что кофеин и теofilлин задерживаются ПП, белковые же молекулы нет. Полипиррол может быть эффективным токопроводящим материалом в биологической среде (использоваться для регенерации нервной ткани).²⁴⁵

Перспективным направлением является использование ПП в качестве защитного покрытия для полупроводниковых анодов в фотоэлектрохимических ячейках. Обычно при фотохимических реакциях на неорганических полупроводниках в водных средах их поверхность быстро окисляется и электроды перестают работать. Пленка ПП, покрывающая полупроводник, предотвращает пассивацию его поверхности и одновременно позволяет образовываться дыркам, переходящим в полимер (т. е. электрохимическая реакция будет осуществляться уже на поверхности полимера). Такого рода системы исследованы на GaAs,²⁴⁶ CdS,^{56, 57} CdSe (см.⁵⁷). Сконструированы фотохимические элементы с твердыми полieleктролитами.²⁴⁷ Для фотоэлектрохимического окисления воды фотоэффект на защищенных ПП-пленками CdS,^{56, 57} CdSe «объединен» с электрокатализом на диспергированных в полимере частицах RuO₂, Pt, Rh.

Гибкие пленки проводящих полимеров можно использовать в качестве электромагнитных экранов.^{3, 248} Например, пленки ПП толщиной 50 мкм обеспечивают коэффициент затухания 30 дБ, во многих случаях этого бывает вполне достаточно.²⁴⁹

Пленки ПП, осажденные на поверхности пористого кремния электрохимическим методом, были использованы в качестве электрического контакта для создания структуры электрорлуминесцентного диода.²⁵⁰

Антистатические покрытия на полимерных синтетических волокнах (полиэтилен,^{251, 252} нейлон²⁵³) получены полимеризацией пиррола из газовой фазы с использованием окислителей (соли железа и меди), нанесенных на поверхность волокон.

Микроэлектрохимические транзисторы изготовлены²⁴³ путем ЭП пиррола и N-метилпиррола между микроэлектродами («сток» и «исток»), разделенными узкой щелью. Проводимость полимерного канала можно было менять, подавая напряжение на управляющий вспомогательный электрод. Последний находился в жидком или твердом полимерном электролите, расположенном над проводящим полимерным покрытием.

Свойство полимера обратимо изменять свой объем при электрохимическом допировании в пределах от 1 до 100% было использовано²⁵⁴ для создания «электрохимических мускулов» на основе бислойных полосок, состоящих из слоев ПП и полиэтилена. При допировании незакрепленный конец полоски сильно отклонялся от исходного положения и возвращался обратно при дедопировании.

Литература

1. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578 (1977)
2. В. М. Скоробогатов, И. В. Кривошей. *Успехи химии*, **57**, 832 (1988)
3. Пат. 3717067 ФРГ; *РЖХим.*, 17С341П (1989)
4. P. J. Nigrey, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 594 (1979)
5. D. M. Ivory, G. G. Miller, J. W. Sowa. *J. Chem. Phys.*, **71**, 1506 (1979)
6. K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, R. H. Geis, W. D. Gill, J. F. Kwak, J. A. Logan, J. F. Rabolt, G. B. Street. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 854 (1979)
7. R. Hernandez, A. F. Diaz, R. Waltman, J. Bargon. *J. Phys. Chem.*, **88**, 3333 (1984)
8. M. R. Bryce, A. Chisse, P. Kathirgamanathan, D. Parker, N. R. M. Smith. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 466 (1987)
9. J.-C. Chiang, A. G. MacDiarmid. *Synth. Met.*, **13**, 193 (1986)
10. A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **51**, 11 (1991)
11. *Intrinsically Conducting Polymers: an Emerging Technology*. (Ed. M. Aldissi). Kluwer Academic, Dordrecht, 1993
12. A. Pron, Z. Kucharski, C. Budrowski, M. Zagorska, S. Krichene, J. Suwalski, G. Dehe, S. Lefrant. *J. Chem. Phys.*, **83**, 5923 (1985)
13. S. P. Armes. *Synth. Met.*, **20**, 365 (1987)
14. S. Machida, S. Miata, A. Techagumpuch. *Synth. Met.*, **31**, 311 (1989)
15. K. L. Tan, B. T. G. Tan, E. T. Kang, K. G. Neoh, Y. K. Ong. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **42**, 7563 (1990)
16. J. Zhang, Y. She, B. Lu, Y. Zhou, K. Fu. *Chin. J. Polym. Sci.*, **11**, 334 (1993)
17. Y. A. Dubitsky, B. A. Zhubanov, G. G. Maresch. *Synth. Met.*, **41**, 373 (1991)
18. S. Rapi, V. Bocchi, G. P. Gardini. *Synth. Met.*, **24**, 217 (1988)
19. E. T. Kang, K. G. Neoh, Y. K. Ong, K. L. Tan, B. T. G. Tan. *Macromolecules*, **24**, 2822 (1991)
20. E. T. Kang, K. G. Neoh, T. Matsuyama, H. Yamaoka. *Polym. Commun.*, **29**, 201 (1988)
21. E. T. Kang, H. C. Ti, K. G. Neoh, T. C. Tan. *Polym. J.*, **20**, 399 (1988)
22. Y. E. Whang, J. H. Han, T. Motobe, T. Watanabe, S. Miyata. *Synth. Met.*, **45**, 151 (1991)
23. K. Kurachi, H. Kise. *Polym. J.*, **26**, 1325 (1994)

24. A.Mohammadi, M.A.Hasan, B.Liedberg, I.Lundstrom, W.R.Salaneck. *Synth. Met.*, **14**, 189 (1986)
25. H.-M.Wu, H.-J.Shy, H.-W.Ko. *J. Power Sources*, **27**, 59 (1989)
26. P.Nowak, O.Inganas. *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2485 (1988)
27. R.E.Nofle, D.Pletcher. *J. Electroanal. Chem.*, **227**, 229 (1987)
28. Y.F.Nicolau, S.Davied, F.Genoud, M.Nechtschein, J.P.Travers. *Synth. Met.*, **41**, 1491 (1991)
29. A.Dall'Olio, Y.Dascola, V.Varacca, V.Bocchi. *C.R. Acad. Hebd. Seances Sci., Ser. C*, **267**, 433 (1968)
30. A.F.Diaz, K.K.Kanazawa, G.P.Gardini. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 635 (1979)
31. S.N.Bladani, G.Parravano. *Organic Electrochemistry*. (Eds M.M.Baizer, H.Lund). Marcel Dekker, New York, 1983. P.995
32. A.F.Diaz, J.I.Castillo, J.A.Logan, W.-Y.Lee. *J. Electroanal. Chem.*, **129**, 115 (1981)
33. J.Heinze. *Synth. Met.*, **43**, 2805 (1991)
34. A.F.Diaz, K.K.Kanazawa. *Extended Linear Chain Compounds*. (Ed. J.S.Miller). Plenum, New York, 1983. P.417
35. F.Beck, M.Oberst. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **8**, 97 (1987)
36. J.M.Ko, H.W.Rhee, S.-M.Park, C.Y.Kim. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 905 (1990)
37. E.M.Genies, G.Bidan, A.F.Diaz. *J. Electroanal. Chem.*, **149**, 101 (1983)
38. S.Asavapiriyant, G.K.Chandler, G.A.Gunawardena, D.Pletcher. *J. Electroanal. Chem.*, **177**, 229 (1984)
39. B.R.Scharifker, E.Garcia-Pastoriza, W.Marino. *J. Electroanal. Chem.*, **300**, 85 (1991)
40. M.Yamaura, K.Sato, T.Hagiwara. *Synth. Met.*, **41**, 439 (1991)
41. В.В.Красько, А.А.Яковлева, Н.В.Козлова. *Электрохимия*, **25**, 1056 (1989)
42. A.F.Diaz, J.C.Lacroix. *New J. Chem.*, **12**, 171 (1988)
43. T.F.Otero, A.H.Arevalo. *Synth. Met.*, **66**, 25 (1994)
44. A.J.Downard, D.Pletcher. *J. Electroanal. Chem.*, **206**, 139 (1986)
45. I.Rodriguez, M.L.Marcos, J.Gonzalez-Velasco. *Electrochim. Acta*, **32**, 1181 (1987)
46. T.Shimidzu, A.Ohtani, T.Iyoda, K.Honda. *J. Electroanal. Chem.*, **224**, 123 (1987)
47. R.M.Penner, L.S.Van Dyke, C.R.Martin. *J. Phys. Chem.*, **92**, 5274 (1988)
48. B.Grunden, J.O.Iroh. *Polymer*, **36**, 559 (1995)
49. P.Hulser, F.Beck. *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 596 (1990)
50. P.Hulser, F.Beck. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2067 (1990)
51. A.Chyla, D.J.Walton, C.Hall. *Synth. Met.*, **37**, 115 (1990)
52. K.Yamamoto, Y.S.Park, S.Takcoka, E.Tsuchida. *J. Electroanal. Chem.*, **318**, 171 (1991)
53. M.Schirmeisen, F.Beck. *J. Appl. Electrochem.*, **19**, 401 (1989)
54. В.В.Красько, А.А.Яковлева, Я.М.Колотыркин. *Электрохимия*, **22**, 1212 (1986)
55. P.S.A.Zemel, B.Zinger. *Synth. Met.*, **41**, 443 (1991)
56. A.J.Frank, K.Honda. *J. Photochem.*, **29**, 195 (1985)
57. A.J.Frank, K.Honda. *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.*, **23**, 135 (1982)
58. M.Okano, K.Itoh, A.Fujishima. *Chem. Lett.*, 2129 (1987)
59. R.John, G.G.Wallace. *J. Electroanal. Chem.*, **306**, 157 (1991)
60. R.A.Saraceno, J.G.Pack, A.G.Ewing. *J. Electroanal. Chem.*, **197**, 265 (1986)
61. S.Lee, J.Han, W.-K.Paik. *Synth. Met.*, **55**, 1129 (1993)
62. E.-L.Kupila, J.Kankare. *Synth. Met.*, **55**, 1402 (1993)
63. K.West, T.Jacobsen, B.Zachau-Christiansen, M.A.Careem, S.Skaarup. *Synth. Met.*, **55**, 1412 (1993)
64. B.-S.Kim, W.H.Kim, S.N.Hoier, S.-M.Park. *Synth. Met.*, **69**, 455 (1995)
65. M.S.Kiani, G.R.Mitchell. *Synth. Met.*, **48**, 203 (1992)
66. H.Naarmann. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **8**, 1 (1987)
67. D.Bloor, A.P.Monkman, G.C.Stevens, K.M.Cheung, S.Pugh. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **187**, 231 (1990)
68. F.Beck, M.Oberst. *Synth. Met.*, **28**, C43 (1989)
69. R.J.Waltman, J.Bargon. *Tetrahedron*, **40**, 3963 (1984)
70. S.V.Lowen, J.D.Van Dyke. *J. Polym. Sci., Part A*, **28**, 451 (1990)
71. D.E.Raymond, D.J.Harrison. *J. Electroanal. Chem.*, **296**, 269 (1990)
72. D.E.Raymond, D.J.Harrison. *J. Electroanal. Chem.*, **361**, 65 (1993)
73. J.R.Reynolds, M.Pyo, Y.-J.Qiu. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 35 (1994)
74. K.Tanaka, T.Shichiri, S.Wang, T.Yamabe. *Synth. Met.*, **24**, 203 (1988)
75. T.F.Otero, E.de Larreta-Azelair. *Polymer*, **29**, 1522 (1988)
76. A.R.Hillman, E.F.Mallen. *J. Electroanal. Chem.*, **220**, 351 (1987)
77. P.Audebert, P.Hapiot. *Synth. Met.*, **75**, 75 (1995)
78. T.F.Otero, J.Rodriguez. *Synth. Met.*, **55**, 1436 (1993)
79. T.F.Otero, J.Rodriguez, E.Angulo, C.Santamaria. *Synth. Met.*, **43**, 2831 (1991)
80. M.L.Marcos, I.Rodriguez, J.Gonzalez-Velasco. *Electrochim. Acta*, **32**, 1453 (1987)
81. F.Beck, M.Oberst, R.Jansen. *Electrochim. Acta*, **35**, 1841 (1990)
82. D.E.Raymond, D.J.Harrison. *J. Electroanal. Chem.*, **361**, 65 (1993)
83. A.F.Diaz, J.Bargon. In *Handbook of Conducting Polymers. Vol. 1*. (Ed. T.A.Skotheim). Marcel Dekker, New York, 1986. P.81
84. K.Imanishi, M.Satoh, Y.Yasuda, R.Tsushima, S.Aoki. *J. Electroanal. Chem.*, **260**, 469 (1989)
85. M.Fujii, K.Arii, K.Yoshino. *Synth. Met.*, **55**, 1159 (1993)
86. Y.Wei, J.Tian, D.Yang. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 617 (1991)
87. Т.В.Верницкая, Т.Н.Данильчук, О.Н.Ефимов. *Высокомолекулярное соединение*, **33Б**, 70 (1992)
88. J.Y.Lim, W.Paik, I.-H.Yeo. *Synth. Met.*, **69**, 451 (1995)
89. R.Qian, Q.Pei, Z.Huang. *Makromol. Chem.*, **192**, 1263 (1991)
90. F.Beck, P.Braun, M.Oberst. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **91**, 967 (1987)
91. В.В.Красько, А.А.Яковлева, Я.М.Колотыркин. *Электрохимия*, **22**, 1432 (1986)
92. M.A.D.Paoli, S.Panero, P.Prosperi, B.Scrosati. *Electrochim. Acta*, **35**, 1145 (1990)
93. A.F.Diaz. *Chemica Scripta*, **17**, 145 (1981)
94. G.B.Street, T.C.Clark, K.Krounbi, P.Pfluger, J.F.Rabolt, R.H.Geiss. *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.*, **23**, 117 (1982)
95. K.K.Kanazawa, A.F.Diaz, M.T.Krounbi, G.B.Street. *Synth. Met.*, **4**, 119 (1981)
96. H.Ge, G.G.Wallace. *Polymer*, **33**, 2348 (1992)
97. E.T.Kang, K.G.Neoh, Y.K.Ong, K.L.Tan, B.T.G.Tan. *Termochim. Acta*, **181**, 57 (1991)
98. V.-T.Truong, B.C.Ennis, M.Forsyth. *Synth. Met.*, **69**, 479 (1995)
99. J.Lei, W.Liang, C.R.Martin. *Synth. Met.*, **48**, 301 (1992)
100. M.Satoh, K.Kaneto, K.Yoshino. *Synth. Met.*, **14**, 289 (1986)
101. M.Ogasawara, K.Funahashi, T.Demura, T.Hagiwara, K.Iwata. *Synth. Met.*, **14**, 61 (1986)
102. N.Bates, M.Cross, R.Lines, D.Walton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 871 (1985)
103. G.L.Duffitt, P.G.Pickup. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 1417 (1992)
104. L.L.Madsen, K.Carneiro, B.N.Zaba, A.E.Underhill, M.J.van der Sluijs. *Synth. Met.*, **43**, 2931 (1991)
105. S.Dong, Z.Sun, Z.Lu. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 993 (1988)
106. L.S.Curtin, G.C.Komplin, W.J.Pietro. *J. Phys. Chem.*, **92**, 12 (1988)
107. J.M.Ko, H.W.Rhee, C.Y.Kim. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **53**, 81 (1992)
108. F.Vork, B.C.A.M.Schuurmans, E.Barendrecht. *Electrochim. Acta*, **35**, 567 (1990)
109. G.B.Street, T.C.Clark, M.T.Krounbi, K.K.Kanazawa, V.Lee, P.Pfluger, J.C.Scott, G.Weiser. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **83**, 253 (1982)
110. J.C.Scott, P.Pfluger, T.C.Clark, G.B.Street. *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.*, **23**, 119 (1982)
111. G.K.Chandler, D.Pletcher. In *Special Reports Electrochemistry. Vol. 10*. Royal Society Chemistry, London, 1985. P.117
112. M.Aki Sato, S.Tanaka, K.Kaeriyama. *Synth. Met.*, **14**, 279 (1986)
113. G.B.Street. In *Handbook of Conducting Polymers. Vol. 1*. (Ed. T.A.Skotheim). Marcel Dekker, New York, 1986. P.265
114. C.Petrillo, S.Borra, R.Cognolati, G.Ruggeri. *J. Chem. Phys.*, **101**, 11004 (1994)
115. B.J.Orchard, B.Freidenreich, S.K.Tripathy. *Polymer*, **27**, 1533 (1986)
116. L.Atanatoska, K.Naoi, W.H.Smyrl. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 145C (1990)

117. W.Wernet, M.Monkenbusch, G.Wegner. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **118**, 193 (1985)
118. M.Forsyth, M.E.Smith. *Synth. Met.*, **55**, 714 (1993)
119. J.Przyluski, M.Zagorska, A.Pron, Z.Kucharski, J.Suwalski. *J. Phys. Chem. Solids*, **48**, 635 (1987)
120. Z.Kucharski, H.Winkler, A.X.Trautwein, C.Budrowski, J.Przyluski. *Synth. Met.*, **41**, 397 (1991)
121. D.A.Chester, P.A.Christensen, A.Hamnett. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 303 (1993)
122. R.H.Geiss, G.B.Street, W.Volksen, J.Economi. *IBM J. Res. Dev.*, **27**, 321 (1983)
123. R.S.Kohlman, T.Ishiguro, H.Kaneko, A.J.Epstein. *Synth. Met.*, **69**, 325 (1995)
124. W.A.Little. *Phys. Rev.*, **134**, 1416 (1964)
125. J.L.Bredas. In *Handbook of Conducting Polymers. Vol. 2.* (Ed. T.A.Skotheim). Marcel Dekker, New York, Basel, 1986. P.859
126. J.L.Bredas, R.R.Chance, R.Silbey. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **26**, 5843 (1982)
127. J.L.Bredas, Themans B., Andre J.M., R.R.Chance, R.Silbey. *Synth. Met.*, **9**, 265 (1984)
128. J.L.Bredas, G.B.Street. *Acc. Chem. Res.*, **18**, 309 (1985)
129. R.R.Chance, J.L.Bredas, R.Silbey. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **29**, 4491 (1984)
130. J.L.Bredas. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **118**, 49 (1985)
131. J.L.Bredas, Scott J.C., K.Yakushi, G.B.Street. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **30**, 1023 (1984)
132. E.M.Genies, J.M.Pernaut. *Synth. Met.*, **10**, 117 (1984)
133. J.H.Kaufman, N.Colaneri, J.C.Scott, G.B.Street. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1005 (1984)
134. J.C.Scott, P.Pfluger, M.T.Krounbi, G.B.Street. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **28**, 2140 (1983)
135. F.Genoud, M.Guglielmi, M.Nechtschein, E.Genies, M.Salmon. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 118 (1985)
136. M.Nechtschein, F.Devreux, F.Genoud, E.Vieil, J.M.Pernaut, E.Genies. *Synth. Met.*, **15**, 59 (1986)
137. B.J.Feldman, P.Burgmayer, R.W.Murray. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 872 (1985)
138. G.Zotti, G.Schiavon. *Synth. Met.*, **30**, 151 (1989)
139. A.M.Waller, R.G.Compton. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85**, 977 (1989)
140. G.Zotti, G.Schiavon. *Synth. Met.*, **41**, 445 (1991)
141. W.W.Focke, G.E.Wnek. *J. Electroanal. Chem.*, **256**, 343 (1988)
142. T.F.Otero, E.Angulo. *Synth. Met.*, **55**, 1430 (1993)
143. Г.Л.Гуцев, А.И.Болдырев, А.А.Овчинников. *Докл. АН СССР*, **292**, 391 (1987)
144. Z.Cai, C.R.Martin. *J. Electroanal. Chem.*, **300**, 35 (1991)
145. *World highest Conductivity with Conductive Polymers. Technol. Jpn.*, **22**, 106 (1989); *РЖХим.*, 11Т87 (1990)
146. A.J.Epstein. In *Handbook of Conducting Polymers. Vol. 2.* (Ed. T.A.Skotheim). Marcel Dekker, New York, 1986. P.1041
147. K.Sato, M.Yamaura, T.Hagiwara, K.Murata, M.Tokumoto. *Synth. Met.*, **40**, 35 (1991)
148. A.J.Heeger. In *Handbook of Conducting Polymers. Vol. 2.* (Ed. T.A.Skotheim). Marcel Dekker, New York, 1986. P.729
149. L.F.Warren, D.P.Anderson. *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 101 (1987)
150. M.Yamaura, K.Sato, T.Hagiwara, K.Iwata. *Synth. Met.*, **48**, 337 (1992)
151. S.J.Hahn, W.J.Gajda, P.O.Vogelhut, M.V.Zeller. *Synth. Met.*, **14**, 89 (1986)
152. T.Shimidzu, A.Ohtani, T.Iyoda, K.Honda. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 327 (1987)
153. A.Diaz, K.K.Kanazawa, J.I.Castillo, J.A.Logan. In *Conducting Polymers.* (Ed. R.B.Seymour). Plenum, New York, 1981. P.149
154. M.Iseki, K.Saito, K.Kuhara, A.Mizukami. *Synth. Met.*, **40**, 117 (1991)
155. G.Lian, S.Dong. *J. Electroanal. Chem.*, **260**, 127 (1989)
156. J.Tamm, A.Alumaa, A.Hallic. In *Proceedings of International Workshop on Electrochemistry of Electroactive Polymer Films.* Moscow, Russia, 1995. P. 19
157. M.A.Vorotynsev. In *Proceedings of International Workshop on Electrochemistry of Electroactive Polymer Films.* Moscow, Russia, 1995. P.8
158. S.Scaarup, K.West, M.A.Careem. *Solid State Ionics, Part 2*, **72**, 108 (1994)
159. J.Lippe, R.Holze. *Synth. Met.*, **43**, 2927 (1991)
160. E.M.Genies, A.A.Syed. *Synth. Met.*, **10**, 21 (1984/1985)
161. P.Novak, W.Vielstich. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1036 (1990)
162. J.Heinze, M.Storzbach, J.Mortensen. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **91**, 960 (1987)
163. G.Zotti, G.Schiavon, N.Comisso. *Synth. Met.*, **40**, 309 (1991)
164. Y.-J.Qiu, J.R.Reynolds. *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 417 (1991)
165. C.Odin, M.Nechtschein. *Synth. Met.*, **55**, 1281 (1993)
166. S.W.Feldberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4671 (1984)
167. J.Tanguy, N.Mermilliod, M.Hoclet. *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 795 (1987)
168. J.Tanguy, M.Hoclet. *Synth. Met.*, **43**, 2995 (1991)
169. G.Zotti, G.Schiavon, A.Berlin, G.Pagani. *Synth. Met.*, **40**, 299 (1991)
170. T.F.Otero, J.Rodriguez. *Synth. Met.*, **55**, 1418 (1993)
171. E.Beelen, J.Riga, J.J.Verbist. *Synth. Met.*, **41**, 449 (1991)
172. L.L.Miller, B.Zinger, Q.-X.Zhou. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2267 (1987)
173. J.R.Reynolds, M.Pyo, Y.-J.Qiu. *Synth. Met.*, **55**, 1388 (1993)
174. M.Lien, W.H.Smyrl, M.Morita. *J. Electroanal. Chem.*, **309**, 333 (1991)
175. C.Dusemund, G.Schwitzgebel. *Synth. Met.*, **55**, 1396 (1993)
176. J.M.Ko, H.W.Rhee, C.Y.Kim. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **33**, 353 (1990)
177. J.Tamm, A.Hallic, A.Alumaa. *Synth. Met.*, **55**, 1473 (1993)
178. R.Bilger, J.Heinze. *Synth. Met.*, **55**, 1424 (1993)
179. J.Heinze, R.Bilger, K.Meerholz, P.Tschuncky. In *Proceedings of International Workshop on Electrochemistry of Electroactive Polymer Films.* Moscow, Russia, 1995. P. 6
180. J.C.Wainright, C.A.Zorman. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 384 (1995)
181. J.B.Schlenoff, J.C.W.Chien. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6269 (1987)
182. H.-T.Chiu, J.-S.Lin, J.-N.Shiau. *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 522 (1992)
183. T.Amemiya, K.Hashimoto, A.Fujishima. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **247**, 618 (1992)
184. G.P.Zhang, G.R.Peng, X.T.Bi. *Synth. Met.*, **55**, 1123 (1993)
185. J.F.Rabek, J.Lucki, H.Kereszti, B.Krische, B.J.Qu, W.F.Chi. *Synth. Met.*, **45**, 335 (1991)
186. U.Geibler, M.L.Hallensleben, L.Toppare. *Synth. Met.*, **55**, 1483 (1993)
187. A.Deronzier, J.-C.Moutet. *Acc. Chem. Res.*, **22**, 249 (1989)
188. L.Coche, A.Deronzier, J.-C.Moutet. *J. Electroanal. Chem.*, **198**, 187 (1986)
189. P.Audebert, G.Bidan, M.Lapkowski. *J. Electroanal. Chem.*, **219**, 165 (1987)
190. A.Bettelheim, B.A.White, S.A.Raybuck, R.W.Murray. *Inorg. Chem.*, **26**, 1009 (1987)
191. F.Bedioui, A.Merino, J.Devynck, C.-E.Mestres, C.Bied-Charreton. *J. Electroanal. Chem.*, **239**, 433 (1988)
192. S.Cosnier, A.Deronzier, A.Llobet. *J. Electroanal. Chem.*, **280**, 213 (1990)
193. J.-C.Moutet, C.J.Pickett. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 188 (1989)
194. M.F.Rubner, T.A.Skotheim. In *Conjugated Polymers.* (Eds J.L.Bredas, R.Silbey). Kluwer Academic, Dordrecht, 1991. P.363
195. D.Belanger, G.Laperriere, L.Gravel. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 365 (1990)
196. F.Girard, S.Ye, G.Laperriere, D.Belanger. *J. Electroanal. Chem.*, **334**, 35 (1992)
197. S.Ye, F.Girard, D.Belanger. In *Chemically Modified Surfaces.* (Eds H.A.Mottola, J.R.Steinmetz). Elsevier, Amsterdam, 1992. P.319
198. Т.В.Верницкая, О.Н.Ефимов, А.Б.Гаврилов. *Электрохимия*, **29**, 1074 (1993)
199. Т.В.Верницкая, О.Н.Ефимов, А.В.Куликов. *Электрохимия*, **32**, 736 (1996)
200. M.Tolgyesi, A.Szucs, C.Visy, M.Novak. *Electrochim. Acta*, **10**, 1127 (1995)
201. C.Coutanceau, A.Rakotondrainibe, P.Crouigneau, J.M.Leger, C.Lamy. *J. Electroanal. Chem.*, **386**, 173 (1995)
202. R.A.Bull, F.-R.Fan, A.J.Bard. *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 687 (1983)
203. A.Elzing, A.Van Der Putten, W.Visscher, E.Barendrecht. *J. Electroanal. Chem.*, **233**, 113 (1987)

204. A.El Hourch, S.Belcadi, P.Moisy, P.Crouigneau, J.-M.Leger, C.Lamy. *J. Electroanal. Chem.*, **339**, 1 (1992)
205. F.Bedioui, C.Bongars, J.Devynck, C.Bied-Charreton, C.Hinnen. *J. Electroanal. Chem.*, **207**, 87 (1986)
206. C.Lee, M.-H.Lee, Y.K.Kang, B.S.Moon, S.B.Rhee. *Synth. Met.*, **55**, 1119 (1993)
207. M.-H.Lee, Y.T.Hong, S.B.Rhee. *Synth. Met.*, **69**, 515 (1995)
208. B.Zinger. *Synth. Met.*, **30**, 209 (1989)
209. H.Yoneyama, Y.Ii, S.Kuwabata. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 28 (1992)
210. Т.В.Верницкая, О.Н.Ефимов, А.Б.Гаврилов. *Электрохимия*, **30**, 1123 (1994)
211. G.Bidan, E.M.Genies, M.Lapkowski. *J. Electroanal. Chem.*, **251**, 297 (1988)
212. M.Lapkowski, G.Bidan, M.Fournier. *Synth. Met.*, **41**, 407 (1991)
213. M.Lapkowski, G.Bidan, M.Fournier. *Synth. Met.*, **41**, 411 (1991)
214. K.Cho, S.D.Chung, K.Ryu, Y.Kim, J.-H.Choy, H.Kim. *Synth. Met.*, **69**, 481 (1995)
215. H.Sung, T.Lee, W.Paik. *Synth. Met.*, **69**, 485 (1995)
216. M.Lapkowski, W.Turek, M.Barth, S.Lefrant. *Synth. Met.*, **69**, 127 (1995)
217. T.Shimidzu, T.Iyoda, H.Segawa, M.Fujitsuka. In *Intrinsically Conducting Polymers: an Emerging Technology*. (Ed. M.Aldissi). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993. P. 13
218. M.Pope. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. Springer, Berlin, 1983
219. G.Bidan, E.M.Genies, M.Lapkowski. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 533 (1988)
220. M.Hasik, A.Pron, I.Kulszewicz-Bajer, J.Pozniczek, A.Bielanski, Z.Piwowska, R.Dziembaj. *Synth. Met.*, **55**, 972 (1993)
221. О.Н.Ефимов, Т.В.Верницкая, Т.Н.Данильчук, Л.С.Каневский. *Электрохимия*, **32**, 1486 (1996)
222. J.Y.Lee, T.-C.Tan. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1402 (1990)
223. S.Kuwabata, A.Kishimoto, T.Tanaka, H.Yoneyama. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 10 (1994)
224. G.-G.Wu, M.G.Kanatidis, H.O.Marcy, D.C.De Groot, C.R.Kannewurf. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **61**, 969 (1989)
225. H.Yoneyama, A.Kishimoto, S.Kuwabata. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 986 (1991)
226. M.Hammerle, W.Schuhmann, H.-L.Schmidt. *Sens. Actuators B, Chem.*, **6**, 106 (1992)
227. M.R.Tarasevich, V.A.Bogdanovskaya. *Synth. Met.*, **41**, 433 (1991)
228. K.Nishio, M.Fujimoto, N.Yoshinaga, N.Furukawa, O.Ando, H.Ono, T.Suzuki. *J. Power Sources*, **34**, 153 (1991)
229. K.Naoi, A.Ishijima, T.Osaka. *J. Electroanal. Chem.*, **217**, 203 (1987)
230. S.Kakuda, T.Momma, T.Osaka, G.B.Appetecchi, B.Scrosati. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L1 (1995)
231. В.В. Красько. Дис. канд. хим. наук. НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва. 1990
232. D.M.Schleich, H.S.Chang, Y.L.Barberio, K.J.Hanson. *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3274 (1989)
233. Y.Kudoh, M.Fukuyama, T.Kojima, N.Nanai, S.Yoshimura. In *Intrinsically Conducting Polymers: an Emerging Technology*. (Ed. M.Aldissi). Kluwer Academic, Dordrecht, 1993. P.191
234. M.S.Freund, N.S.Lewis. *Proc. Natl.*, **92**, 2652 (1995)
235. G.W.Gardner, R.N.Bartlett. *Synth. Met.*, **57**, 3665 (1993)
236. K.Nigorikawa, Y.Kunugi, Y.Harima, K.Yamashita. *J. Electroanal. Chem.*, **396**, 563 (1995)
237. M.-C.Shin, H.-S.Kim. *Anal. Lett.*, **28**, 1017 (1995)
238. A.B.Gavrilov, A.F.Zueva, O.N.Efimov, V.A.Bogdanovskaya, M.R.Tarasevitch. *Synth. Met.*, **60**, 159 (1993)
239. S.Cosnier, C.Innocent. *J. Electroanal. Chem.*, **328**, 361 (1992)
240. S.Yoshida, H.Kanno, T.Watanabe. *Anal. Sci.*, **11**, 251 (1995)
241. E.Genies. In *Intrinsically Conducting Polymers: an Emerging Technology*. (Ed. M.Aldissi). Kluwer Academic, Dordrecht, 1993. P.75
242. L.Miller, Q.X.Zhou. *Macromolecules*, **20**, 1594 (1987)
243. M.S.Wrighton. *Science*, **231**, 32 (1986)
244. H.Ge, K.Gilmore, A.Ashraf, C.O.Too, G.G.Wallace. *J. Liquid Chromatogr.*, **16**, 95 (1993)
245. R.L.Williams, P.J.Doherty. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **5**, 429 (1994)
246. R.Noufi, D.Tench, L.F.Warren. *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2596 (1981)
247. T.A.Skotheim, S.W.Feldberg, M.B.Armand. *J. Phys., Colloq. C3*, **44**, 615 (1983)
248. M.Gazard. In *Handbook of Conducting Polymers. Vol. 1*. (Ed. T.A.Skotheim). Marcel Dekker, New York, 1986. P.673
249. L.Yoshino, M.Tabata, K.Kaneto, T.Ohsawa. *Jpn. J. Appl. Phys., Part. 2*, **24**, 693 (1985)
250. N.Koshida, H.Mizuno, H.Koyama, G.J.Collins. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, **34**, 92 (1994)
251. K.Kurachi, N.Kise. *Makromol. Chem. Phys.*, **196**, 929 (1995)
252. K.Kurachi, H.Kise. *Polym. J.*, **26**, 1325 (1994)
253. H.H.Kuhn. In *Intrinsically Conducting Polymers: an Emerging Technology*. (Ed. M.Aldissi). Kluwer Academic, Dordrecht, 1993. P.25
254. Q.Pei, O.Ingnas. *Synth. Met.*, **55–57**, 3718 (1993)

POLYPYRROLE: A CONDUCTING POLYMER (SYNTHESIS, PROPERTIES, AND APPLICATIONS)

T.V.Vernitskaya, O.N.Efimov

Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)515–3588

Synthesis, properties and applications of polypyrrole (PPy), a representative of conducting polymers, are reviewed. Chemical and electrochemical methods for preparation of PPy and PPy films and effect of the conditions of synthesis on properties of the polymer produced are discussed. The mechanisms of electrochemical polymerisation of pyrrole are compared. The physicomechanical properties of the polymer, its morphology and structure are discussed. The mechanism of charge transfer in PPy is considered in the framework of the model of quasi-equilibrium concentrations of polarons and bipolarons. The methods for modification of electrochemical performance of PPy are reviewed, in particular, synthesis of PPy from pyrrole derivatives with proper electroactive groups and introduction in PPy of electroactive dopant anions; effect of these dopants on electrochemical performance of PPy films is also considered. Examples of PPy use are given. Perspectives of its application in various fields are reviewed.

Bibliography — 254 references.

Received 1st July 1996