

УДК 544.6

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ПІРОЛУ В ПРИСУТНОСТІ КАРБОНОВИХ НАНОТРУБОК

**Я. Ковалишин\*, М. Борняк, В. Ловчицька, Т. Гречух**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: yaroslav.kovalyshyn@lnu.edu.ua*

Методом циклічної вольтамперометрії досліджено синтез композитів поліпіролу з вуглецевими нанотрубками з 0,1 М водного розчину піролу в 2 М КСІ за додавання карбонівих нанотрубок (CNT). У вихідних розчинах масова частка CNT становила 1; 2; 3; 4; 5; 7,5; 10; 20 % від сумарної маси піролу та нанотрубок. Потенціостатично виконано електрохімічний синтез композитів поліпірол–CNT з водних розчинів за різного співвідношення вихідних компонентів, досліджено вплив складу вихідної суміші та часу синтезу на величину струму окиснення піролу.

*Ключові слова:* поліпірол, карбоніві нанотрубки, циклічна вольтамперометрія, потенціостатичний синтез.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.305>

### 1. Вступ

Унікальність електронної структури поліспряжених систем і завдяки цьому комплекс фізико-хімічних властивостей стали основою використання їх та композитів на їх основі у різних галузях, зокрема, у хемо- і біосенсоричі, електрохімічному аналізі, джерелах струму, антистатичних та антикорозійних покриттях, медицині та ін. [1–3]. Великою кінцевого потенціалу, прикладеного до матеріалу, можна строго контролювати рівень добування. Зрештою, з одного і того самого мономера можна отримати багато матеріалів з різними властивостями завдяки різним ступеням окиснення і зміні умов полімеризації, тобто зміні потенціалу окиснення, природи оксиданта, розчинника, температури, концентрації електроліта та мономера тощо. Це можливо завдяки тому, що такі властивості, як морфологія, молекулярна маса, довжина спряження, порядок з'єднання мономерних ланок (мікроструктура), електропровідність, ширина забороненої зони визначаються умовами полімеризації [4–6]. Покриття з електропровідних полімерів (ЕП), зокрема для платформ сенсорів, зазвичай створюють електрохімічно, оскільки плівки можна осаджувати на металічні, металізовані чи графітові поверхні, а товщини плівок можна змінювати відстежуванням кількості електрики, пропущеної через полімеризаційну суміш у процесі осадження [7]. Поліпірол (PP) є одним з найбільш широко використовуваних електропровідних полімерів. Використання PP як електропровідної матриці композитів дає можливість отримувати матеріали з регульованою шляхом зміни ступеня окиснення PP електропровідністю. PP використовують як основу електроактивних матеріалів для джерел струму [8],

суперконденсаторів [9], напівпровідникових матеріалів у фотокаталізі [10], адсорбентів для поглинання органічних барвників [11], під час конструювання платформ сенсорів [12] та ін.

Вуглецеві нанотрубки (CNT) є об'єктом інтенсивного дослідження завдяки їх високій провідності, великій питомій поверхні, придатності до модифікації бічних стінок, біосумісності та ін. Додавання їх до електроактивних полімерів покращує електричну провідність композитів та надає їм нових властивостей, типових для CNT (таких як висока механічна міцність, велика питома площа поверхні, низький коефіцієнт тертя) [13]. Поєднання унікальних властивостей провідних полімерів та CNT є багатообіцяючим під час розробки високоємнісних електрохімічних конденсаторів, джерел струму, сенсорів, електропровідних покриттів та ін. [14]. Експериментально підтверджено, що додавання CNT під час синтезу композитів на основі поліаніліну впливає як на сам процес полімеризації, так і на властивості синтезованого полімеру [15]. Композити на основі поліпіролу та вуглецевих нанотрубок поєднують властивості компонентів і розширюють можливості регулювання властивостей матеріалів на їх основі [16]. Вивчення взаємозв'язку між умовами синтезу, структурою та властивостями композитів при додаванні CNT є важливим питанням для обґрунтованого синтезу матеріалів з заданими властивостями за практичного застосування.

## 2. Матеріали та методика експерименту

У дослідженнях використовували пірол (Sigma-Aldrich, reagent grade, 98 %, без подальшої очистки), KCl (х.ч.), багатостінні CNT, зовнішній діаметр 10–40 нм (без подальшої модифікації). Питома поверхня 200–400 м<sup>2</sup>/г. Трубки виробництва ООО "ТМ Спецмаш", м. Київ ТУ У24.1-03291669-009:2009. CNT синтезовано методом хімічного осадження із парової фази на поверхні каталізатора в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України.

Синтез композитів поліпіролу з вуглецевими нанотрубками виконували електрохімічно з 0,1 М водного розчину піролу в 2 М KCl за додавання відповідних кількостей CNT. У приготуваних розчинах масова частка CNT становила 1; 2; 3; 4; 5; 7,5; 10; 20 % від сумарної маси піролу та нанотрубок. Вихідна суміш піддавалась ультразвуковій обробці протягом 5 хв. Синтез композитів виконували в триелектродній комірці з робочим дисковим платиновим електродом, впресованим у тефлонову обойму діаметром 3 мм. Допоміжним електродом слугувала платинова пластинка площею 1 см<sup>2</sup>, а електродом порівняння – насичений хлорсрібний. Перемішування суміші виконували шляхом барботування через розчин аргону. Під час дослідження процесу полімеризації методом циклічної вольтамперометрії (CVA) потенціал електрода змінювали від –0,90 до +1,10 В за різних швидкостей сканування. При потенціостатичному синтезі потенціал робочого електрода становив +0,90 В відносно насиченого хлорсрібного електрода.

## 3. Результати досліджень та їх обговорення

Приклад отримуваних ЦВА-кривих зображено на рис. 1 для 0,1 М водного розчину піролу в 2 М KCl за масової частки CNT 2 %. Потенціал окиснення піролу на першому циклі розгортки потенціалу дорівнює близько 0,96 В. На 2–3 циклах розгортки потенціалу він зменшується до 0,92 В. Це свідчить про електрокаталітичні

властивості РР плівки в процесі окиснювальної конденсації піролу. В подальших циклах сканування потенціал окиснення піролу поступово збільшується. Цей факт зумовлений збільшенням товщини полімерного покриття і, як наслідок, зростання омичного опору, на подолання якого при проходженні електричного струму потрібен додатковий стрибок потенціалу.

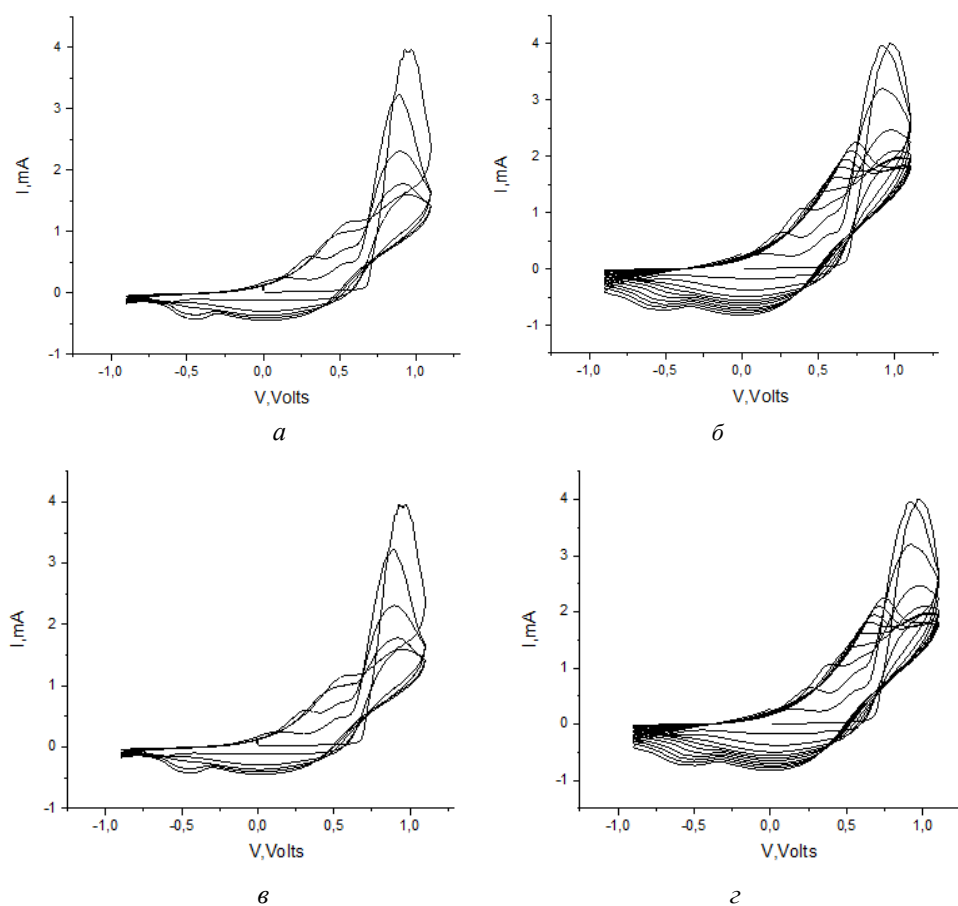


Рис. 1. ЦВА-криві платинового електрода в 0,1 М водному розчині піролу в 2 М КСІ за масової частки CNT 2 %: *a* – 10 мВ/с; *б* – 20 мВ/с; *в* – 50 мВ/с; *г* – 100 мВ/с  
Fig. 1. CVA curves of platinum electrode in 0.1 M aqueous pyrrole solution in 2 M KCl at presence of CNT with mass fraction of 2 %: *a* – 10 mV/s; *b* – 20 mV/s; *c* – 50 mV/s; *d* – 100 mV/s

Максимуми струмів, які простежуються в широкому діапазоні потенціалів +0,20—+0,80, відповідають процесу окиснення-допування РР. Широкі мінімуми в околі +0,05 В відповідають зворотному процесу відновлення-дедопування та переходу полімеру в непровідну форму. По мірі нагромадження продукту на електродній поверхні струми окиснення та відновлення збільшуються. Потенціали піків відновлення під час сканування практично не змінюються, а потенціали піків

окиснення суттєво зростають. Пояснити це можна тим, що відновлюється окиснена струмопровідна форма PP і в цьому випадку не виникає додаткових омичних стрибків потенціалу. В процесі відновлення полімер переходить у малопрвідну форму. Тому під час окиснення в PP виникає омичний стрибок потенціалу, який тим більший, чим товстіше полімерне покриття. Варто виокремити випадок, коли швидкість розгортки потенціалу дорівнювала 50 мВ/с (рис. 1, *в*). На 8–10 циклах сканування потенціалу простежується зменшення струмів окиснення PP. Цей факт можна пояснити тим, що під час окиснення іони-допанти дифундують з поверхні PP углиб малопрвідного полімеру, а кількість окисненого полімеру буде пропорційна величині струму. За менших швидкостей розгортки потенціалу іони встигають продифундувати вглиб усього зразка. Збільшення швидкості розгортки приводить до того, що глибші шари полімеру встигають відновитись, коли PP електропрвідний, проте не встигають окиснюватись, коли PP малопрвідний. Наслідком цього є зменшення струмів максимумів. Подальше збільшення швидкості розгортки потенціалу веде до того, що глибші шари полімеру не встигають відновлюватись і залишаються првідними. Таким способом забезпечується покращення переносу заряду в полімерному шарі, оскільки синтезовані електрохімічно првідні полімери мають фібрилярну структуру та добре розвинену поверхню [14–16]. Завдяки цьому збільшується ефективна площа поверхні електропрвідної основи електрода, як наслідок, зростають струми піків окиснення PP та не так різко зростають відповідні потенціали (рис. 1, *г*).

На рис. 2 зображено залежності потенціалу (*a*) та струму (*б*) максимуму окиснення PP залежно від вмісту CNT у вихідній суміші пірол+CNT. Результати подано для п'ятьох циклів сканування за швидкості розгортки потенціалу 10 мВ/с.

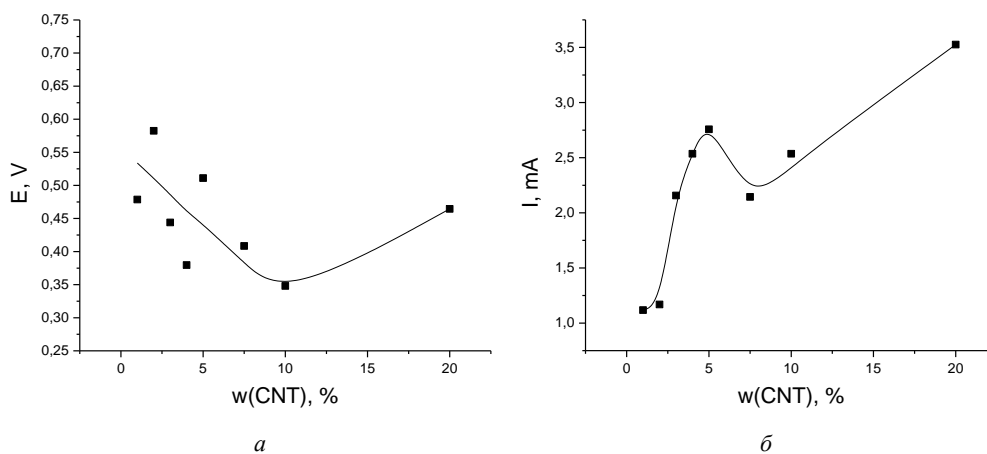


Рис. 2. Залежність потенціалу (*a*) та струму (*б*) максимуму окиснення PP залежно від вмісту CNT у вихідній суміші пірол+CNT. Результати подано для п'ятьох циклів сканування потенціалу, швидкість розгортки – 10 мВ/с

Fig. 2. Potential (*a*) and current (*b*) of the PP oxidation maximum dependence on the CNT content in the initial pyrrole+CNT mixture. The results are presented for cycles 5 of potential scanning, the scanning speed is 10 mV/s

За збільшення вмісту нанотрубок у вихідному розчині простежується різке збільшення струмів окиснення в межах 1–5 % CNT та загальна тенденція до зменшення потенціалів піків. Цей факт свідчить про різке збільшення кількості окисненого мономера та зменшення опорів синтезованих композитів. Подальше збільшення вмісту CNT приводить до зменшення струмів та неоднозначних змін потенціалів піків окиснення. Це можна пояснити включенням у структуру композита карбонових нанотрубок у вигляді агрегатів, що приводить до зростання опору утворених покриттів.

Також досліджено електрохімічну полімеризацію піролу з електроліту на основі 2 М KCl за різного вмісту CNT в потенціостатичному режимі.

Зміну струму окиснення піролу з часом для процесу синтезу композитів зображено на рис. 3. Зі збільшенням вмісту CNT простежується зростання струму окиснення при зміні їх вмісту у вихідній суміші пірол+нанотрубки від 0 до 5 %. За подальшого збільшення вмісту CNT це зростання не є чітким. На початкових етапах синтезу у всіх випадках простежується деяке зменшення струмів окиснення (рис. 3, б). Надалі за наявності CNT простежується збільшення струмів, причому зі збільшенням вмісту нанотрубок струми зростають різкіше (рис. 3, а).

Спостережувані залежності можна пояснити тим, що на початкових етапах синтезу на поверхні електрода осідає, головню, поліпірол. Це підтверджується близькими значеннями струмів у початковий момент процесу. По мірі осадження полімеру товщина шару зростає, відповідно, збільшується його електричний опір і, як наслідок, зменшується сила струму. CNT при цьому теж включаються в структуру полімерного шару, свідченням чого є вищі струми за їх більшого вмісту (рис. 3, б). Однак вплив CNT на електропровідність композита на цьому етапі синтезу не є визначальним. Подальший ріст плівки приводить до більшої неоднорідності та зростання ефективної площі її поверхні, збільшення ймовірності захоплення CNT полімером. Наслідком є зростання струмів окиснення піролу (рис. 3, а). Варто відмітити значні осциляції струму, кількість яких збільшується за збільшення вмісту CNT. Цей факт можна пояснити гідрофобністю поверхні нанотрубок, у чого за високих вмістів вони утворюють у розчині агрегати. Під час захоплення останніх зростаючим полімерним шаром відбуватиметься різке збільшення поверхні і прискорення електрохімічного процесу. Крім того, можливим є відривання потоком рідини таких слабозакріплених дендритоподібних часток композита. У цьому випадку струм різко зменшуватиметься.

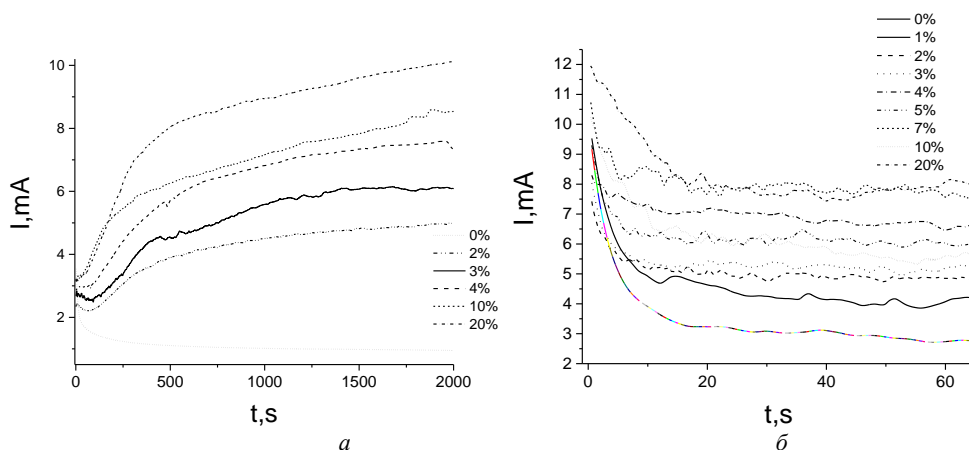


Рис. 3. Залежність сили струму від часу полімеризації піролу за різного вмісту CNT (подано мас. % CNT щодо вихідної суміші пірол+CNT):

*a* – на платиновому електроді  $d=3$  мм;

*б* – початкові етапи синтезу, платиновий електрод  $d=5$  мм

Fig. 3. Dependence of the current strength on the polymerization time of pyrrole at different CNT content (mass % of CNT relative to the original mixture of pyrrole+CNT is given):

*a* – on a platinum electrode  $d=3$  mm;

*b* – initial stages of synthesis, platinum electrode  $d=3$  mm

#### 4. Висновки

Методом циклічної вольтамперометрії досліджено синтез композитів поліпіролу з вуглецевими нанотрубками з 0,1 М водного розчину піролу в 2 М KCl при додаванні карбонових нанотрбок (CNT). За збільшення вмісту нанотрбок у межах 1–5 % CNT простежується різке збільшення кількості окисненого мономера та зменшення опорів синтезованих композитів. Подальше збільшення вмісту CNT приводить до зменшення струмів та неоднозначних змін потенціалів піків окиснення. При потенціостатичному синтезі композитів також простежується зростання струму окиснення при зміні вмісту CNT у вихідній суміші пірол+нанотрубки від 0 до 5 %. За подальшого збільшення вмісту CNT це зростання не є чітким. Оптимальним вмістом компонентів у вихідній суміші є 95 % піролу та 5 % CNT, таке співвідношення забезпечує високий вихід композита з високою провідністю.

#### 5. Подяка

Наведені у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (держбюджетна тема “Фізико-хімія функціональних наноматеріалів для електрохімічних систем”, № держреєстрації: 0123U101857).

This work was partly supported by the Simons Foundation (Award Number: 1037973).

1. *Kumar R., Senthamaraiannan P., Saravanakumar S. S.* et al. 8 – Electroactive polymer composites and applications, In Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering / Polymer Nanocomposite-Based Smart Materials, Editor(s): Rachid Bouhfid, Abou el Kacem Qaiss, Mohammad Jawaïd // Woodhead Publishing. 2020. P. 149–156. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-103013-4.00008-X>
2. *Raza S., Li X., Soyekwo F.* et al. A comprehensive overview of common conducting polymer-based nanocomposites; Recent advances in design and applications // *Europ. Polym. J.* 2021. Vol. 160. P. 110773. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110773>
3. *Yan X., Sun H. and Yang P.* Recent Advances on Electroconductive Hydrogels Used in Heart Repair and Regeneration // *Adv. in Materials Sci. and Eng.* 2022. Vol. 2022. Article ID 6042137. 13 p. DOI: <https://doi.org/10.1155/2022/6042137>
4. *Rahman M. H.* Electroactive Polymers. Encyclopedia. Available online: <https://encyclopedia.pub/entry/14959>
5. *George Youssef.* Chapter 8 – Electroactive polymers / *Applied Mechanics of Polymers Properties, Processing, and Behavior* Elsevier. 2022. P. 193–220 DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821078-9.00010-7>
6. *Soloducho Ja. and Cabaj J.* Conducting Polymers in Sensor Design, Conducting Polymers // *Faris Yilmaz, IntechOpen.* 2016. DOI: 10.5772/63227. Available from: <https://www.intechopen.com/books/conducting-polymers/conducting-polymers-in-sensor-design>
7. *Lakard B.* Electrochemical Biosensors Based on Conducting Polymers: A Review. *Appl. Sci.* 2020. Vol. 10. P. 6614. 1–24. DOI: <https://doi.org/10.3390/app10186614>
8. *Chavan Utkarsh D., Prajith P., Kandasubramanian B.* Polypyrrole based cathode material for battery application // *Chemi. Eng. J. Adv.* 2022. Vol. 12. P. 100416.1–18. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2022.100416>
9. *Adekoya G. J., Adekoya O. Ch., Sadiku R. E.* et al. Applications of MXene-Containing Polypyrrole Nanocomposites in Electrochemical Energy Storage and Conversion / *ACS Omega Article ASAP, American Chemical Society.* 2022. 22 p. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02706>
10. *Abu-Sari S. M., Patah M. F. A., Ang B. Ch.* et al. A review of polymerization fundamentals, modification method, and challenges of using PPy-based photocatalyst on perspective application // *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. Vol. 10, Iss. 6. P.108725.1–24. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108725>
11. *Stejskal J.* Recent Advances in the Removal of Organic Dyes from Aqueous Media with Conducting Polymers, Polyaniline and Polypyrrole, and Their Composites // *Polymers.* 2022. Vol. 14(19). P. 4243.1–22. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14194243>
12. *Ramanavičius A., Ramanavičienė A., Malinauskas A.* Electrochemical sensors based on conducting polymer – polypyrrole (Review) // *Electrochim. Acta.* 2006. Vol. 51. P. 6025–6037. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.052>
13. *Radovic L. R.* Chemistry and Physics of Carbon // Boca Raton, CRC Press. 2004. Vol. 29. 448 p. DOI: <https://doi.org/10.1201/9780203997031>
14. *Hughes M., Chen G. Z., Shaffer M. S. P.* et al. Electrochemical Capacitance of a Nanoporous Composite of Carbon Nanotubes and Polypyrrole // *Chem. Mater.* 2002. Vol. 14(4). P. 1610–1613. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm010744r>

15. *Oueiny C., Berlioz S., Perrin F.* Carbon nanotube–polyaniline composites // *Prog. Polym. Sci.* 2014. Vol. 39. P. 707–748.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.08.009>
16. *Zhang B., Xu Y., Zheng Y.* et al. A Facile Synthesis of Polypyrrole/Carbon Nanotube Composites with Ultrathin, Uniform and Thickness-Tunable Polypyrrole Shells // *Nanoscale Research Letters*. 2011. Vol. 6(431). P. 1–9.  
DOI: <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-431>

## ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION OF PYRROLE IN THE PRESENCE OF CARBON NANOTUBES

Ya. Kovalyshyn\*, M. Bornyak, V. Lovchytska, T. Grechukh

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: kovalyshyn@yahoo.com*

The synthesis of polypyrrole composites with carbon nanotubes from a 0.1 M aqueous solution of pyrrole in 2 M KCl with the addition of carbon nanotubes (CNTs) was investigated using cyclic voltammetry. In the initial solutions, the mass fraction of CNT was 1; 2; 3; 4; 5; 7.5; 10; 20 percent of the total mass of pyrrole and nanotubes. The oxidation potential of pyrrole in the first cycle of the potential sweep is about 0.96 V. In the 2–3 cycles of the potential sweep, it decreases to 0.92 V. In subsequent scanning cycles, the oxidation potential of pyrrole gradually increases. This fact is due to an increase in the thickness of the polymer coating, and, as a result, an increase in ohmic resistance, to overcome which an additional jump in potential is required during the passage of an electric current. The maximum currents observed in a wide range of potentials +0.20 – +0.80 correspond to the process of oxidation-doping of PP. Wide minima around +0.05 V correspond to the reverse process of reduction-dedoping and transition of the polymer into a non-conducting form. As the product accumulates on the electrode surface, the oxidation and reduction currents increase. The potentials of the reduction peaks practically do not change during the scan, and the potentials of the oxidation peaks increase significantly. This can be explained by the fact that the oxidized conductive form of PP is restored and in this case no additional ohmic potential jumps occur. In the process of recovery, the polymer changes to a low-conductivity form. Therefore, during oxidation in PP, there is an ohmic potential jump, which is greater, the thicker the polymer coating. When the content of nanotubes in the initial solution increases, there is a sharp increase in oxidation currents within 1–5 % CNT and a general tendency to decrease peak potentials. This fact indicates a sharp increase in the amount of oxidized monomer and a decrease in the resistance of the synthesized composites. A further increase in the CNT content leads to a decrease in currents and ambiguous changes in the potentials of the oxidation peaks. This can be explained by the looser structure of the composite and its shedding from the surface of the electrode.

During the potentiostatic synthesis of composites, an increase in the oxidation current is also observed when the CNT content in the initial pyrrole+nantotube mixture changes from 0 to 5 %. When the CNT content is further increased, this increase is not clear. The optimal content of the components in the initial mixture is 95 % pyrrole and 5 % CNT, this ratio ensures a high yield of the composite with high conductivity.

*Keywords:* polypyrrole, carbon nanotubes, cyclic voltammetry, potentiostatic synthesis.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2022  
Прийнята до друку 17.05.2023