

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Keemia instituut

Carolin Kaljuvee

**p-TS/PPy kilede elektrokeemiliste omaduste uurimine  
naatriumperkloriidi sisaldavas lahuses.**

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Keemia

Juhendaja: Terje Raudsepp, PhD

Tartu 2020

## **Infoleht**

### **p-TS/PPy kilede elektrokeemiliste omaduste uurimine naatriumperkloraați sisaldavas lahuses.**

Elektrit juhtivad polümeerid (edaspidi juhtivad polümeerid) on lihtsasti valmistatavad, nad on suhteliselt vastupidavad, kerged, suure mahtuvuse ja elektrijuhtivusega, mistõttu on nende kasutamine tänasel päeval laialdaselt levinud. Lisaks sellele võivad olla juhtivad polümeerid ka kokkuvõttes odavamad kui mõned muud sarnaste omadustega materjalid.

Bakalaureusetöö eesmärk oli uurida sünteesil kasutatava voolutiheduse ja kile paksuse mõju PPy/pTS polümeerkilede elektrokeemiliste omadustele naatriumperkloraați ( $\text{NaClO}_4$ ) sisaldavas vesilahuses. Kile elektrokeemilisi omadusi uuriti tsüklilise voltamperomeetria (CV) meetodit kasutades.

**Märksõnad:** polüpürroolkile, tsükliline voltamperomeetria, kile paksus, sünteesivoolutihedus.

### **The study of p-TS/PPy films electrochemical properties in sodium perchlorate solution.**

Electricity conducting polymers (hereafter conducting polymers) can be made easily. Furthermore, they are relatively durable, light, and have high capacity and good electrical conductivity. Therefore, these polymers are widely used nowadays. Also, they can cost less in general compared to products with similar properties.

The purpose of the present Bachelor Thesis was to study the influence of current density and the thickness of film on PPy/pTS films electrochemical properties in the solution of sodium perchlorate ( $\text{NaClO}_4$ ). The electrochemical properties of the film were studied using the method of cyclic voltammetry (CV).

**Keywords:** polypyrrole film, cyclic voltammetry, thickness of film, current density of the synthesis.

# Sisukord

<b>Sisukord</b>	<b>3</b>
<b>Kasutatud lühendid</b>	<b>4</b>
<b>1. Sissejuhatus</b>	<b>5</b>
<b>2. Kirjanduse ülevaade</b>	<b>7</b>
2.1 Juhtivad polümeerid	7
2.2 Juhtivaid omadusi mõjutavad tegurid	7
2.3 Juhtivusmehhanism	8
2.3.1 Polaron, bipolaron	9
2.4 Polüpürrool	10
2.5 Polüpürrooli süntees	11
2.5.1 Elektrokeemiline süntees	12
2.6 Ioonide liikuvus polümeeris	15
2.7 Tsükliline voltamperomeetria	17
<b>3. Eksperimentaalne osa</b>	<b>18</b>
3.1 Aparatuur ja rakud	18
3.2 Rakkude ettevalmistamine eksperimendiks	18
3.3 Tsükliline voltamperomeetria ja elektrokeemiliste mõõtmiste teostamine	19
3.3.1 Tsüklilise voltamperomeetria andmete töötlemine	19
3.4 Elektroodid	20
3.5 Kasutatud reaktiivid ja lahused	21
3.6 Monomeeri puhastamine	21
3.7 Arvutused sünteesi teostamiseks	22
<b>4. Tulemused ja arutelu</b>	<b>23</b>
<b>5. Kokkuvõte</b>	<b>30</b>
<b>6. Summary</b>	<b>31</b>
<b>7. Kasutatud kirjandus</b>	<b>32</b>

## Kasutatud lühendid

Py – pürrool

PPy – polüpürrool

Na-*p*-TS – naatriumparatolueensulfonaat

pTS<sup>-</sup> – paratolueensulfonaatioon

PANI – polüaniliin

PEDOT – polü-(3,4)-etüleendioksütiofeen

PTH – polütiofeen

DS<sup>-</sup> – dodetsüülsulfaat

PSS<sup>-</sup> – polüstüreensulfonaat

pTS/PPy – paratolueensulfonaatioonidega dopeeritud polüpürroolkile

PPy/Bz – benseensulfonaatioonidega dopeeritud polüpürroolkile

$j_{\text{süntees}}$  – sünteesi voolutihedus

$Q_{\text{süntees}}$  – sünteesi laenguhulk

$Q_{\text{ox}}$  – oksüdatsiooni laenguhulk

$Q_{\text{red}}$  – reduktsiooni laenguhulk

$f_e$  – elektrokeemiline dopeerimisaste

$\sigma$  – erijuhtivus

## 1. Sissejuhatus

Kogu meie ümbruskond on seotud polümeeridega – nii elus kui ka eluta maailmas leidub erinevaid polümeere. Polümeerid jagunevad orgaanilisteks ja anorgaanilisteks polümeerideks. Lisaks sellele saab neid veel liigitada looduslikeks, tehnilikeks või sünteetilisteks polümeerideks [1].

Vajadus sünteetiliste orgaaniliste polümeeride järele igapäevaelus on märkimisväärselt kasvav, mis on viimaste aastakümnete jooksul kaasa toonud tormilise arengu inimtegevuse tulemusena valminud polümeeride seas. Sünteetilisi polümeere kohtame igapäevaselt lihtsate tarbeesemetena nagu kilekotina, plasttopsina, kodus mööbliesemena või ehitusobjektidel pinnakatte materjalina. Sellised polümeerid võivad olla odavamad, püsivamad ja ka kergemini töödeldavad (väiksem energia- ja ajakulu töötlemisel, lihtsamini vormitavad) kui mõni muu materjal nagu näiteks klaas või metall [2]. Orgaanilised polümeerid on laialdaselt kasutusel tänu lihtsale sünteesile ja madalale hinnale [3]. Üldjuhul on polümeerid isolaatorid, kuid neid dopeerides on võimalik saada juhtivad polümeerid, mille juhtivad omadused (takistus/elektrijuhtivus) sarnanevad metallidele [4].

Nanotehnoloogia areng on kasutusele toonud juhtivad polümeerid, millel on ainulaadsed füüsikalised omadused ning laialdane potentsiaalne rakendus mitmetes valdkondades [5]. Juhtivad polümeerid on tänaseks juba mitmeid aastakümneid laialdaselt kasutusel meditsiinis ja militaarvaldkonnas [6], tööstuslikult toodetavates elektri- ja optikaseadmetes [7], biomaterjalides, biosensorites, gaasisensorites, valgust eritavates valgusdiodides ja patareides [5,8,9] samuti ka transistorites, membraanides ja kondensaatorites [6].

Bakalaureusetöö eksperimentaalne osa on üks osa suuremast süstemaatilisest uurimisest, mille käigus püütakse leida tingimused, mille korral aromaatsete dopantidega dopeeritud kilede redoksaktiivsus ja redoksmahtuvus oleksid kõige optimaalsemad. Saavutamaks head redoksaktiivsust ja suurt mahtuvust, on oluline ionide kiire liikumine redutseerumis- ja oksüdeerimisprotsessis ning kile täielik osavõtt sellest protsessist. Paratolueensulfonaatioonidega ( $pTS^-$ ) dopeeritud kiled valiti seetõttu, et nende polümeerkilede elektrijuhtivus ja stabiilsus on üks kõige paremaid võrreldes teiste polüpürroolkiledega näiteks nitraatioonidega dopeeritud kilede korral [10].

Varasemalt on tõestatud, et paratolueensulfonaatioonide liikuvus polüpürroolkiles on kesine [11] ning kile redoksaktiivsust on võimalik tõsta ümberdopeerimise teel [6]. Ümberdopeerimine on protsess, mille käigus sünteesi ajal polümeeri sisenenud anioonid vahetatakse välja väiksemate ja paremini liikuvate anioonide vastu. See protsess leiab aset kile sukeldamisel teist liiki iooni sisaldavasse lahusesse. Anne-Mari Kääp oma uurimustöös tegi kindlaks, et elektrolüüdilahuse kontsentratsiooni kasvades kuni 0.5 M-ni PPy/BzSO<sub>3</sub> kilede redoksaktiivsus kasvas, kuid edasine elektrolüüdi kontsentratsiooni tõstmine andis kohati vastuolulisi tulemusi, mistõttu valiti elektrolüüdi lahuse kontsentratsiooniks kõikides katsetes 3 M NaClO<sub>4</sub>-lahus [12].

Bakalaureusetöös sünteesiti orgaanilist polümeeri polüpürrooli (PPy) erinevatel tingimustel. Uurimistöö eesmärk oli valmistada PPy-kiled erinevatel paksustel ja sünteesivoolutihedustel ning uurida nende kilede elektrokeemilisi omadusi naatriumperkloriidi sisaldavas lahuses tsüklilist voltamperomeetriat kasutades. Uurimistöö eesmärkide jaoks on püstitatud järgmised uurimisküsimused:

- 1) Kuidas muutuvad erineval tihedusel sünteesitud PPy/pTS kilede elektrokeemilised omadused, sealhulgas redoksaktiivsus, redoksmahtuvus, redoksprotsessi pöördumus jne 3 M NaClO<sub>4</sub> lahuses?
- 2) Kuidas muutuvad PPy/pTS kilede elektrokeemilised omadused ja ionide liikuvus sõltuvalt kile paksusest?

## **2. Kirjanduse ülevaade**

### **2.1 Juhtivad polümeerid**

Juhtivate polümeeride olulisus avastati juba 1970. aastatel, kui leiti, et keemiliselt oksüdeeritud konjugeeritud polümeeril on väga hea elektrijuhtivust. Varasemalt peeti kõiki polümeere dielektrikuteks, kuid tänaseks on teada, et paljudel polümeeridel on oksüdeeritud olekus pooljuhtidele ja juhtidele sarnaseid omadusi. Redutseeritud olekus on nad siiski pigem isolaatorid ning nende elektrijuhtivus on madal [2,6].

Võrreldes teiste juhtivate materjalidega on juhtivate polümeeride eeliseks valmistamise lihtsus, vastupidavus ja kergus [9]. Lisaks on nad suure mahtuvusega ning hea elektrijuhtivusega. Võrreldes kallite metalloksiididega on juhtivad polümeerid suhteliselt odavad elektrodide asendusmaterjalid superkondensaatorites [13].

Juhtivate polümeeride omadusi muudetakse ka teiste ainete lisamisega, mille tulemusena kogu materjali (juhtivate polümeeride) omadused muutuvad. Juhtivaid polümeere koos teiste lisanditega, näiteks süsiniknanotorudega, nimetatakse komposiitmaterjalideks. Juhtivatel polümeeridel põhinevatel komposiitidel on mitmeid häid omadusi võrreldes tavaliste juhtivate polümeeridega, näiteks kõrge elektrijuhtivus, kerge kaal, korrosioonikindlus ja head mehaanilised omadused. [13]

Nii komposiitide kui ka tavaliste juhtivate polümeeride põhiline omadus (elektrijuhtivus) on eelkõige määratud polümeeri struktuuriga. Määrav on ka kile pinnastruktuur ja laengu ülekande ahelate vahel. [14]

### **2.2 Juhtivaid omadusi mõjutavad tegurid**

Polümeeri juhtivaid kui ka teisi omadusi mõjutavad erinevad tegurid nagu sünteesi tingimused, polümeriseerimise meetod (režiim, voolutihedus [15], polümerisatsiooni potentsiaal) ja sünteesi lahus (lahusti monomeer, dopant, pH, lisandid). Näiteks suurema voolutihedusega valmistatud kiled on elektrokeemiliselt aktiivsemad kui madalama voolutihedusega valmistatud kiled. Liiga kõrge potentsiaal soodustab polümeeri üleoksideerumist, mille tulemusena aktiivsus väheneb [6,15,16].

Polümeeride struktuur ja omadused sõltuvad sünteesil kasutatavatest madalmolekulaarsetest monomeeride molekulidest ning lahustist [17]. Selleks on oluline valida analüütiliselt puhtaid solvente, et vältida ebavajalikke kõrvalreaktsioonide toimumist. Pürrooli eeliseks teiste monomeeride ees on tema võime lahustuda vesilahuses, mis aitab vältida orgaaniliste lahustite kasutamist. Orgaanilised lahustid võivad olla keskkonna suhtes kahjulikumad. Lahusti peab olema võimeline lahustama nii monomeeri kui ka lisatavaid soolasid, ent seejuures ei tohi lahusti ise laguneda polümerisatsioonil rakendatud potentsiaali juures. Sünteesi vesilahuse kontsentratsioonist sõltub tekkiva kile struktuur, morfoloogia ning kile pinna pindala [18].

Polümeerkilede praktilise kasutamise seisukohalt on väga olulised nende mehaanilised omadused nagu kõvadus, löögikindlus, tõmbe-, painde- ja väändetugevus, kulumiskindlus jne. Need on seotud keemilise koostise ning struktuuriga, mis omakorda on aga määratud sünteesi tingimustega ja valmistamise viisidega [2].

### 2.3 Juhtivusmehhanism

Juhtivate polümeeride ahelad peavad koosnema pikkadest konjugeeritud  $\pi$ -sidemest, et saaks toimuda elektronide ehk laengute liikumine mööda ahelaid. Mida pikem konjugeeritud ahel, seda kõrgem juhtivus [2,3]. Elektronide liikumise abil toimub keelutsooni ehk valentsi- ja juhtivustsooni laiuse vähenemine ja materjal saab juhtida elektrivoolu, tekivad elektron- või aukjuhtivuse võimalused.

Olenevalt keelutsooni laiusest, saab materjalid jagada dielektrikuteks (kus erijuhtivus  $\sigma < 10^{-10}$  S/cm), mis on laiema keelutsooniga, ja pooljuhtideks ( $\sigma \sim 10^{-5}$  S/cm), mis on kitsama keelutsooniga. Kui aga  $\sigma \geq 10^4$  S/cm, siis taolist polümeeri nimetatakse juhiks. Juhtidel keelutsoon puudub, sest valentsitsoon kattub juhtivustsooniga, mis tagab materjalile kõrge juhtivuse. Polüpürroolkile juhtivuseks on saadud maksimaalseks juhtivuseks 40-200 S/cm [9].

Kui keelutsooni laius on üle 3 eV, ei juhi materjal elektrit. Näiteks redutseeritud olekus polüpürrooli keelutsooni laius on 3.2 eV ning sellises olukorras ta elektrit ei juhi [19]. Mida kitsam keelutsoon, seda parem elektrijuhtivus [2,19].

Selleks, et süsteemi elektrijuhtivus oleks veelgi efektiivsem, on teoreetiliselt võimalik tõsta juhtivate polümeeride elektrijuhtivust optimeerides oksüdeerimisastet. Seda saab esile kutsuda

viies polümeeri lisandeid (näiteks oksüdeerijat  $\text{FeCl}_3$ ), mis tekitavad vabu laengukandjaid, või rakendades materjalile positiivset potentsiaali.

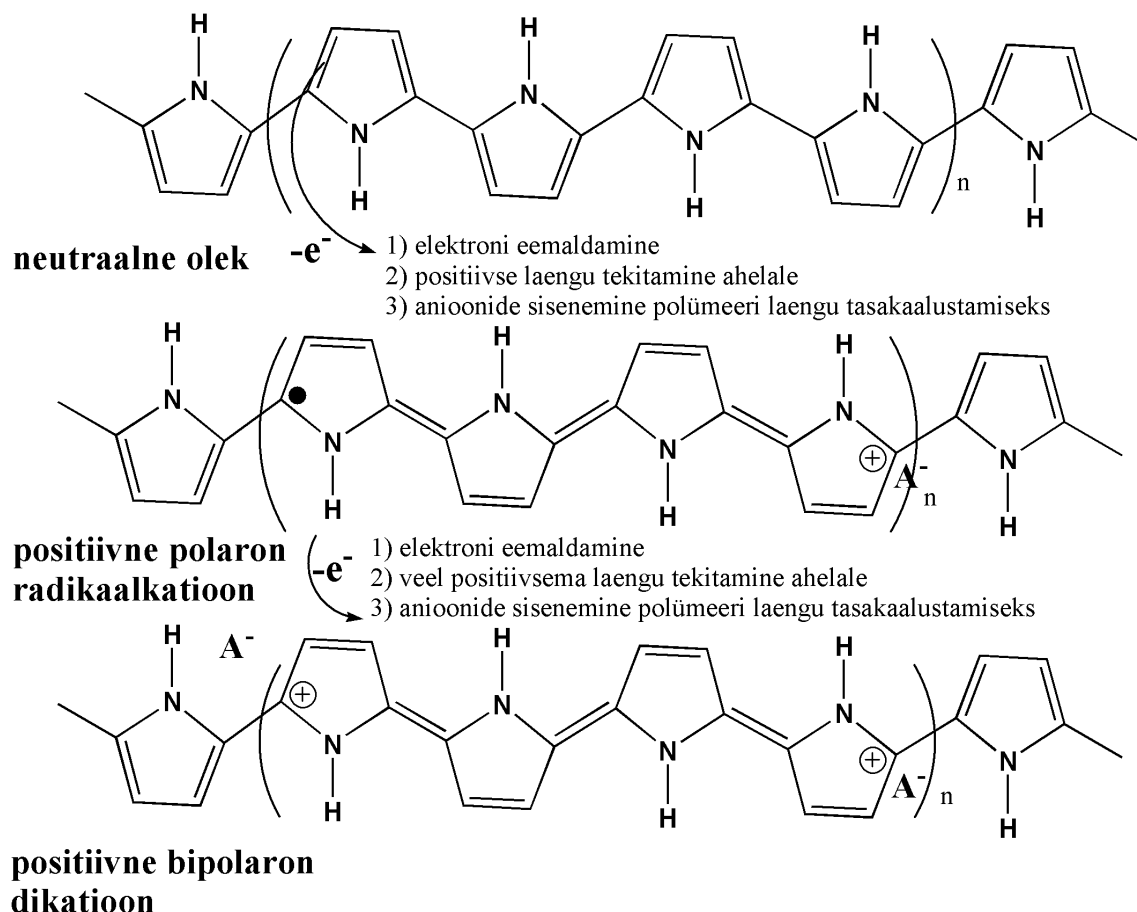
Dopeerimise abiga on võimalik tekitada juhtivatele polümeeridele metallidele omaseid juhtivaid omadusi, kus  $\sigma \in (1 - 10^4 \text{ S/cm})$  [20].

Laengu muutmisel ning elektronide liigutamisel piki ahelat saab polümeeri ahel oksüdeeruda. Selle tulemusena muutub ta aukjuhtivaks, mida sageli nimetatakse ka p-tüüpi juhtivuseks. Redutseerudes muutub polümeer elektronjuhtivaks, mida nimetatakse n-tüüpi juhtivuseks. Juhtiva polümeeri efektiivseks dopeerimiseks peaks lisatavate dopantide kogus moodustuma umbes 30% kogu polümeeri massist [19]. Seega võib öelda, et dopantide lisamisega on võimalik mõjutada polümeeride juhtivust ja saada veelgi kitsama keelutsooniga pooljuht.

Lisaks juhtivuse suurendamisele, saab parandada dopeerimise teel kile stabiilsust keskkonna suhtes, töödeldavust ning spetsiaalseid optilisi või spektroskoopilisi omadusi, spetsiaalseid dopante kasutades [19].

### **2.3.1 Polaron, bipolaron**

Elektronide liikuvus orgaanilistes juhtivates polümeerides, nagu PPy, PTH ja PANI, on klassikalisest pooljuhtidele omasest mehhanismist mõneti erinev, mistõttu ei saa nende puhul kasutada standardset tsooniteooriat. Kuigi juhtivate polümeeride elektrijuhtivus tuleneb elektronide ülekandest konjugeeritud  $\pi$ -sidemete süsteemis, on orgaaniliste juhtivate polümeeride nähtuste selgitamiseks välja toodud mõisted nagu polaron ja bipolaron. Konjugeeritud  $\pi$ -sidemete süsteemist ühe elektroni eemaldamisel moodustub radikaalkatioon, mida nimetatakse polaroniks. Süsteemist teise elektroni eemaldamisel tekib bipolaron. Polaron ja bipolaron omavad positiivset laengut, mistõttu on nad omavahel tõukuvad. Selle tulemusena toimubki laengute liikumine mööda polümeeri ahelat ning tekib elektrijuhtivus [19,20].



**Joonis 1.** Polüpürrooli erinevad redoksolekud.

## 2.4 Polüpürrool

Vaatamata sellele, et leidub polümeere (näiteks polüatsetüleen), mille kasutamine on piiratud ka inertses keskkonnas, hakati rohkem uurima heterotsüklilisi konjugeeritud polümeere. Üheks selliseks juhtivaks polümeeriks oma mehaaniliste omaduste ja stabiilsuse tõttu on olnud polüpürrool, mis on saadud pürrooli oksüdeerumise tulemusena. Polüpürrool on üks uuritumaid juhtivaid polümeere tänu kõrgele elektrijuhtivusele, heale redoksaktiivsusele ning vastupanuvõimele erinevate keskkondade suhtes [10,13,21].

Näiteks on polüpürrool laialdaselt kasutusel superkondensaatorite elektrodidena, sest lisaks eelnevalt mainitud omadustele on polüpürrool lihtsalt sünteesitav, tal hea adhesioonivõime substraadiga (elektrood) ning ta on mehaaniliselt vastupidav deformatsioonidele, et säilitada oma omadusi ka peale deformatsioone [22]. See-eest on ka avastatud, et mida suurem on

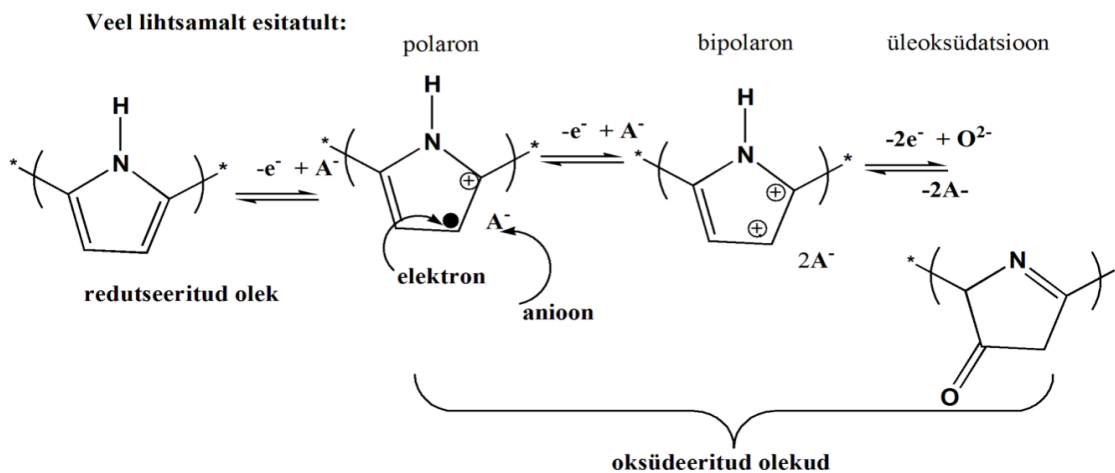
süsteemile rakendatud potentsiaal, seda halvem on polümeeri vastupidavus deformatsioonidele. [18]

Praktikas on polüpürrooli komposiitide miinuseks aeglaneioonivahetus, mis tuleneb tema üliõhukesest kilepaksusest, mis on kokkusurutud ja seetõttu on polümeeri maatriksis ionide liikuvus raskendatud [23].

## 2.5 Polüpürrooli süntees

Lisaks eelnevalt mainitud omadustele on polüpürrooli lihtne sünteesida. Polüpürrool on pürrooli monomeeride liitumise tulemusena saadud polümeer, mis on tavaliselt valmistatud elektrokeemilisel teel või keemilisi meetodeid kasutades [6]. Polüpürroolkile valmistamisel on oluline roll lahuste kontsentratsioonidel ning pH-l, temperatuuril, dopantidel ehk anioonidel, mis polümeeri sisenevad sünteesi käigus. Samuti elektrodide materjalidel, mille peale kiled elektrokeemiliselt sünteesitakse. Väheoluline ei ole ka sünteesi käigus rakendatud voolutihedus või potentsiaal [18,23]. Varasemad uuringud on näidanud, et madalamal voolutihedusel sünteesitud kile on elastsem ja suurema väändetugevusega kui kõrgemal voolutihedusel valmistatud kile [15].

Polüpürrool kilede vastupanuvõime sõltub elektrodile rakendatavast potentsiaalist (pingest). Sünteesil valitud potentsiaal mõjutab oksüdeerumist, seega ka polümerisatsiooni kiirust. Madala potentsiaali puhul võib toimuda monomeeri oksüdeerumine ilma sadestuseta, kuna ei teki piisavalt pika ahelaga oligomeere, mistõttu ei teki polümeerkile. Mida kõrgem on elektrodile rakendatav potentsiaal, seda suurem võimalus on sünteesil polüpürrooli üleoksüdeerumiseks. Üleoksüdeerumine on protsess, mis rikub konjugatsiooni ning selle tulemusena halveneb juhtivus, laengu säilitamise võimalus, väheneb polümeeri mass ja elektrokeemiline aktiivsus, ahelates tekkinud karbonüül- või hüdroksüülrühmade tekke tõttu [6,18].



**Joonis 2** Polüpürrooli oksüdeerumise-redutseerumise üleminekud.

Hiljutised uuringud väidavad, et polümeeride elektrijuhtivust võivad mõjutada täiteaine jaotus (süsinikmaterjalid), kuju, suurus, orientatsioon jne [14]. Anorgaaniliste dopantidega nagu  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  valmistatud kiled on madala juhtivusega ning on rabadad, ebaühtlase morfoloogiaga. See-eest orgaaniliste anioonidega nagu  $\text{pTS}^-$ ,  $\text{DS}^-$  või  $\text{PSS}^-$  dopeeritud polüpürroolkiled on kõrge juhtivusega. Vastupidiselt anorgaaniliste dopantidele saab orgaaniliste anioonidega dopantide abil sünteesida ühtlase struktuuriga kiled [21].

Polüpürrooli redokssolekut on võimalik pöörduvalt muuta kas polümeeri oksüdeerides või redutseerides. Sellised muutused toovad kaasa märgatavad elektriliste, mehaaniliste, füüsikaliste, keemiliste ja morfoloogiliste omaduste muutused. Polüpürrooli kui ka teiste juhtivate polümeeride puuduseks on vananemine õhuhapniku toimel [6]. Selline vananemine on tavaliselt pöördumatu protsess, mis mitte ainult ei muuda elektrokeemilist redoksaktiivsust, vaid muudab polüpürrooli ka dielektrikuks ja sageli kajastatakse seda kirjanduses kui üleoksüdeerumist [21].

### 2.5.1 Elektrokeemiline süntees

Polüpürrooli on võimalik saada keemilisi või elektrokeemilisi meetodeid kasutades, millest viimane on eelistatud tänu paremale kontrollitavusele. Tavaliselt viiakse läbi elektrokeemiline süntees kas potentsiostaatilise või galvanostaatilise meetodiga, kus esimese puhul on konstantne potentsiaal ja teise puhul konstantne vool [13].

Võrreldes elektrokeemilist polümerisatsiooni teiste meetoditega, leidub elektrokeemilisel meetodil mitmeid ainulaadseid eeliseid. Keemilisel viisil polümeriseeritud polüpürrool on madala juhtivusega ning laguneb oksüdatiivselt kiiremini [6], kuid elektrokeemilisel meetodil valminud polüpürroolkile on stabiilsem ja parema juhtivusega. Kui keemilisel sünteesil saadakse juhtiv polümeer pulbrina, siis elektrokeemilisel polümerisatsioonil kasvatatakse ja kinnitatakse pürrooli oksüdeerumise tulemusena saadud polüpürroolkile otse elektroodi (anoodi) pinnale, hoides samal ajal juhtivust.

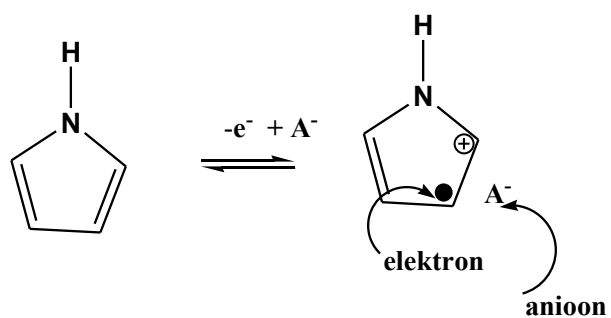
Kuna elektrokeemilisel sünteesil on võimalik kasutada palju erinevaid elektrolüüdi lahuseid, kaasaarvatud vesilahuseid, on seetõttu väga suur valik erinevatele anioonidele, mida saab dopantidena kasutada [18]. Aniooni valimisel on oluline veenduda, et anioon ei oleks pürrooli suhtes oksüdeerija, sest sel juhul hakkab oksüdatsiooni protsess pihta juba sünteesilahuse valmistamisel. Elektrolüüdi koostises olev kation ei tohi samuti pürrooli suhtes käituda oksüdeerijana.

Samuti saab galvanostaatilise meetodi puhul seadistatud siseparameetrite (sadestamise perioodi, voolu) aluses arvutada välja kilede suhtelist paksust, kuna laengu saagis on peaaegu 100% [13].

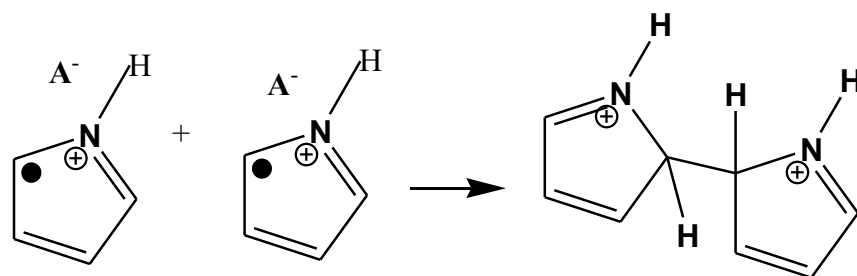
Lisaks saab polüpürrool kilede omadusi nagu juhtivus ja morfoloogia muuta sõltuvalt elektrokeemilise sünteesi tingimustest (temperatuur, rakendatud potentsiaal ja voolutihedus, monomeeri kontsentratsioon, kasutatud lahustid ja elektrolüüdid ning nende omadused). Konstantne voolutugevus või/ja potentsiaal tagab ühtlase struktuuriga kile [18,19,23,24].

Joonisel 3 on toodud välja lühike sünteesi mehhanismi kirjeldus, mis on ühtlasi ka pälvinud tähelepanu ja viitamist. [25]

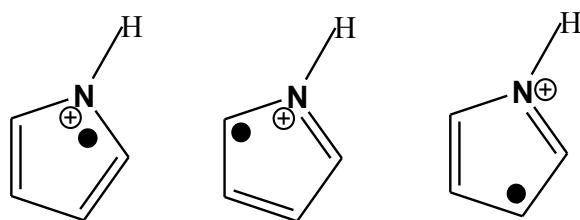
1. aste monomeeri oksüdeerumine  
polaron



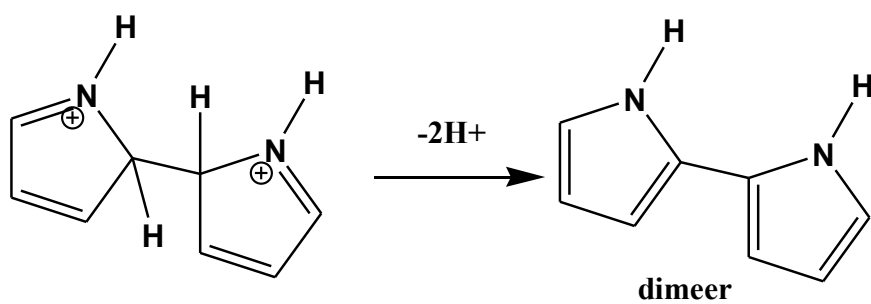
2.aste radikaalide seostumine



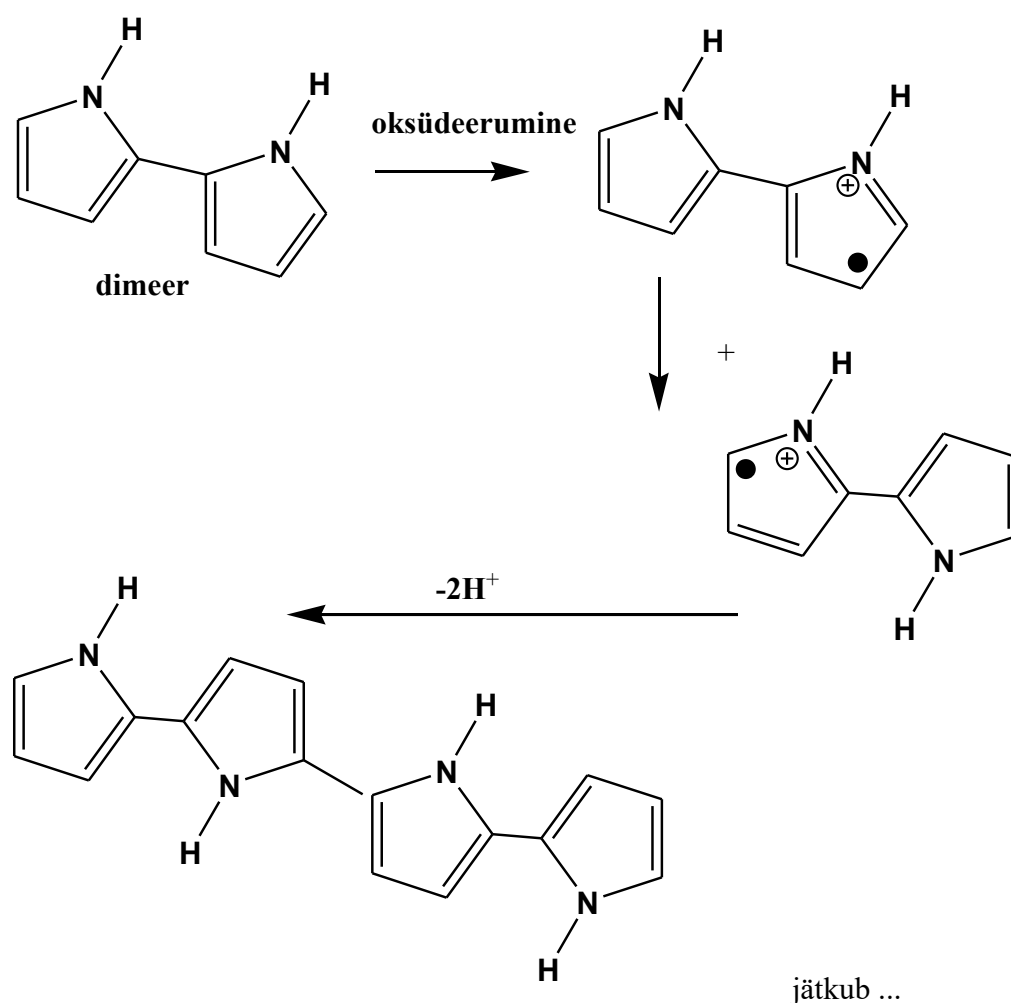
resonantsstruktuurid



3.aste deprotoneerumine/re-aromatiseerumine



#### 4.aste ahela pikene mine



Joonis 3. Polüpürrooli tekkimise mehhanism. [18]

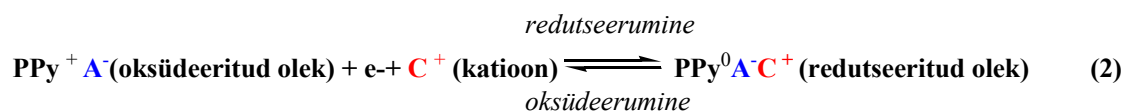
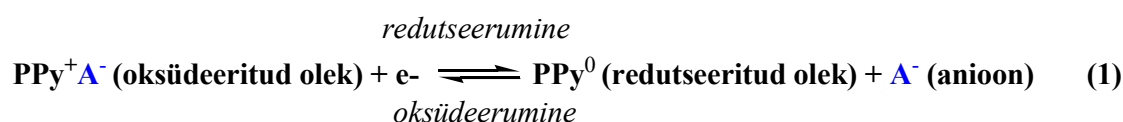
#### 2.6 Ioonide liikuvus polümeeris

Juhtiva polümeeri elektroaktiivsus sõltub ionide liikuvusest lahuse ning polümeerkile vahel, mis omakorda sõltub kile morfoloogiast ja struktuurist [23]. Ioonide liikuvus on määratud omakorda nende laengu ning suurusega.

Väiksemad ioonid suudavad paremini liikuda elektrolüüdi lahuse ja kile vahel kui suuremad. Näiteks laengu tasakaalustamist redoksprotsessis tagavad  $\text{Cl}^-$ - või  $\text{ClO}_4^-$ -ioonid. Nende ionide liikuvus elektrolüüdi lahuse ning kile vahel on hea ionide väikeste mõõtmete tõttu. Lahustes, mis sisaldavad suuri ioone nagu  $p\text{-TS}^-$  -ioone on ionide liikuvus lahuse ja polümeerkile vahel aeglasem [23].

Kile vananedes on leiab aset kile pöördumatu üleoksidatsioon. Selle tõttu kaotab kile juhtivad omadused. Positiivse laengu tekitamine polümeeriahelale on keeruline ja seetõttu ei saa anioonid võtta osa redoksprotsessist. Paksemates kiledes peab olema piisavalt aega, et ioonid saaksid liikuda kile ja elektrolüüdi lahuse vahel redoksprotsessi käigus. [26]

Eksisteerib kolm erinevat juhtumit polümeeride redoksprotsessides., mida kirjeldavad järgmised redoksreaktsioonivõrrandid [6]:



Võrrandites  $\text{PPy}^+$  tähistab polümeerahelat, millel on positiivne laeng. Tegemist on oksüdeeritud polüpürrooliga.  $\text{A}^-$  on anioon,  $\text{C}^+$  on katioon ning  $\text{PPy}^0$  tähistab polümeerahelat, millel puudub laeng. Tegemist on redutseeritud polüpürrooliga.

Esimene neist kirjeldab olukorda, kus laengu tasakaalustamisel on oluline roll anioonidel.

Liiguvad ainult anioonid. Redutseerumisel tulevad anioonid polüpürroolkilest välja ning oksüdeerumisel sisenevad uuesti kilesse, sest oksüdeerumisel tekitatakse polümeerahelale positiivne laeng.

Teine olukord on veidi keerulisem, anioonid ei saa redutseerumisel kilest lahkuda ning katioonid peavad sisenema kilesse laengu tasakaalustamiseks. Katioonid sisenevad kilesse aniooni laengu kompenseerimiseks. Oksüdeerumise käigus lahkuvad kilest katioonid.

Kolmas ja kõige keerulisem olukord eksisteerib siis, kui anioonid saavad redutseerumisel osaliselt liikuda, osadel neist on võimalik polüpürroolkilest väljuda. Seega kõik anioonid, mis sünteesil kilesse sisenesid ei välju kilest redutseerumisel, mistõttu sarnaselt teisele olukorrale, tagatakse anioonide laengu tasakaalustamine katioonide poolt. Tegemist on segasüsteemse käitumisega, kus laengu tasakaalustamisest redoksprotsessis võtavad osa nii anioonid kui katioonid.

## 2.7 Tsükliline voltamperomeetria

Tsükliline voltamperomeetria on üks levinumaid elektrokeemilisi meetodeid juhtivate polümeeride uurimisel, kus registreeritakse rakendatud potentsiaali tulemusena saadud voolutugevuse väärtused. Rakendatavat potentsiaali on võimalik muuta erineva kiirusega (nimetatakse laotuskiiruseks ( $v$ )).

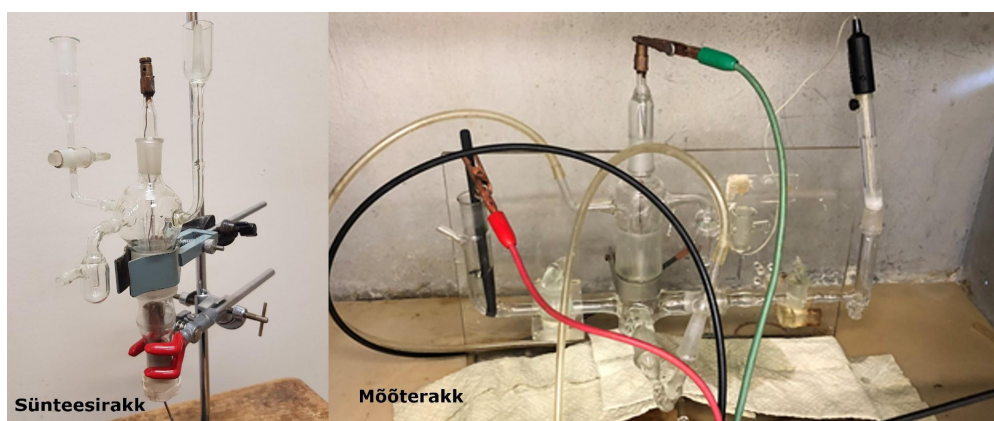
Antud meetodit kasutades on võimalik uurida potentsiaali muutusest tingitud redoksprotsesside toimumise iseärasusi. Tsüklilise voltamperomeetria meetodi käigus mõõdetud andmete ja voltamperogrammide töötlemisel on võimalik arvutada oksüdeerumiseks ( $Q_{ox}$ ) ja redutseerumiseks ( $Q_{red}$ ) kulunud laenguhulkasid, dopeerimisastet jne. Kõvera kuju analüüsidest saab hinnata protsessi pöörduvust, piikide asukoha järgi ionide sisenemist kilesse oksüdeerumise käigus või välja tulemist redutseerumise käigus kasutatud elektrolüüdi lahuses. Samuti on võimalik hinnata tsüklilise voltamperomeetria meetodi abil superkondensaatori eluiga, mille üheks materjaliks on ka juhtivad polümeerid [18,27–29].

### 3. Eksperimentaalne osa

#### 3.1 Aparatuur ja rakud

Töö käigus tsüklilises voltamperomeetrias (CV) kasutatud aparatuur koosneb potentsiostaadist (263A (PAR EG&G, USA)), registreeritavast seadmest ehk arvutist, mõõterakust. Sünteesimisel samuti kasutati potentsiostaat/galvanostaati, mida juhiti programmiga Electrochemistry Power Suite (Copyright 2004 Advanced Measurements Technology, Inc). Programmi abil kirjutati valmis käsud sünteesi ja mõõtmiste jaoks, mida kasutati sünteesimisel ja elektrokeemiliste omaduste uurimiseks.

Töös kasutati kahte raku: polüpürrooliga modifitseeritud elektrodide valmistamiseks kaheosalist sünteesiraku ja elektrokeemiliste omaduste uurimiseks kolmeosalist mõõterakku (joonis 4). Viimane koosneb abi-, töö- ja võrdluselektroodi ruumist, mis on omavahel seotud kraanide abil.



**Joonis 4.** Töös kasutatud rakud. Vasakul sünteesirakk koos töö- ja abielektroodiga ning paremal mõõterakus vasakult: abi-, töö- ja võrdluselektrood.

#### 3.2 Rakkude ettevalmistamine eksperimendiks

Rakke pesti kuuma kontsentreeritud väävelhappe lahusega, millele oli lisatud veidi vesinikperoksiidi 30%-list lahust. Kuum kontsentreeritud väävelhape ( $H_2SO_4$ ) on tugev oksüdeerija ning oksüdeerib orgaanilise ained söeks.

Vesinikperoksiid ( $H_2O_2$ ) oksüdeerib omakorda süsiniku süsinkdioksiidiks, mis eraldub lahusest gaasina:  $C + 2H_2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ .

### 3.3 Tsükliline voltamperomeetria ja elektrokeemiliste mõõtmiste teostamine

Antud töös kasutati elektrokeemiliste omaduste uurimiseks tsüklilist voltamperomeetriat. Tsükliline voltamperomeetria on lihtne meetod juhtivate polümeeride redoksprotsesside hindamiseks. See võimaldab saada informatsiooni nii redoksprotsesside termodünaamika (tasakaalu), reaktsiooni kineetika ja omavahel seotud keemiliste reaktsioonide või adsorptsiooniprotsesside kohta. Koos keemilise analüüsi teostamisega on võimalik hinnata ka ionide liikumist kiles.

Potentsiaalide vahemik elektrokeemiliste omaduste uurimisel on üsna oluline ning sõltub eelkõige elektroodimaterjalist, s.t. tema elektrokeemilistest omadustest, kuid ka mõõtelahuse koostisest ning juhtivast polümeerist. Kõik mõõtmised toimusid potentsiaalide vahemikus  $-0.9$  V kuni  $+0,4$  V. Kile redutseerumist alustati oksüdeeritud olekust potentsiaalilt  $0.4$  V ning liiguti  $-0.9$  V-ni ning sealt tagasi. Laotuskiirusteks valiti  $5$  mV/s,  $10$  mV/s,  $20$  mV/s ja  $50$  mV/s. Tsüklilised voltamperomeetrilised mõõtmised toimusid hoidmisega režiimis. Potentsiaalil  $+0.4$  V hoiti  $10$  min. Hoidmise ajal  $+0.4$  V enne esimest tsüklit toimubioonvahetus. Sünteesil kilesse sisenenud  $pTS^-$ -ioonid vahetatakse perkloraatioonide vastu välja. Varasemad keemilise analüüsi tulemused on näidanud, et selline aeg on piisav paratolueensulfonaatioonide väljavahetamiseks perkloraatioonide vastu ning lihtne viis antud kile redoksmahtuvuse suurendamiseks [6]. Lisaks hoiti peale igat tsüklit kile  $+0.4$  V juures  $10$  min, et kilet maksimaalset dopeerida. Kirjanduses on välja toodud, et elektrolütide vesilahustes paratolueensulfonaatioonidega dopeeritud polüpürrooli kile hävineb (üleoksüdeerub) pöördumatult  $+0.8$  V juures, mistõttu väga positiivsetele potentsiaalide kasutamine ei ole soovitatav [18].

Vältimaks õhuhapniku mõju toimuvatele redoksprotsessidele juhiti mõõtelahusest läbi argooni  $\sim 15$  min. Mõõterakul oli kaks argooni läbi juhtimisvõimalust: läbi lahuse ning lahuse kohalt. Mõõtmise ajal puhuti argooni läbi mõõteraku lahuse kohalt.

Mõõtmine toimus Faraday puuris, mille eesmärk on summutada müra, mis võib tulla näiteks elektrisüsteemist või tekib inimtegevuse tulemusena.

#### 3.3.1 Tsüklilise voltamperomeetria andmete töötlemine

Tsüklilise voltamperomeetria tulemused registreeriti arvutiprogrammi Electrochemistry Power Suite (Copyright 2004 Advanced Measurements Technology, Inc) vahendusel. Saadud

tulemuste töötlemiseks ning analüüsimiseks kasutati programmi Origin (OriginLab Corporation) ning Microsoft Excel (Microsoft Corporation). Origini abil arvutati oksüdeerumise ja redutseerumise voolutugevuse summad,  $Q_{red}$  ja  $Q_{ox}$  laenguhulgad, pöörduvus jne ning moodustati saadud tulemuste põhjal graafikuid.

### 3.4 Elektroodid

Tööelektroodiks kasutati 1.0 mm läbimõõduga kuldtraat (Goodfellow), mille tööpindala oli 0.2 cm<sup>2</sup>. Tööelektroodi pindala fikseerimiseks kasutati teflonist rüüsi ehk katet (joonis 5), kuna elektroodi pindala, mis ulatus sünteesilahusesse oli suurem kui 0.2 cm<sup>2</sup>. Võrdluselektroodina kasutati küllastatud kaaliumkloriidi lahusega täidetud hõbe-hõbekloriidelektroodi (Ag/AgCl küll. KCl,  $E=0.241$  V vs normaalvesinikelektrood) ning abielektroodina mõõterakus grafiitpulka ja sünteesirakus suure pinnaga silindrilist Ni-elektroodi.

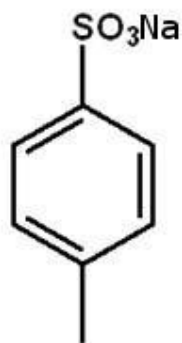
Vältimaks kõrvalprotsesse abielektroodil, olid nende pindalad võrreldes tööelektroodiga märgatavalt suuremad. Silindriline nikkelelektrood sünteesil oli vajalik ka ühtlase elektrivälja tagamiseks kuldtraadi ümber, mis tagab ühtlasema kile kasvu elektroodil. Tööelektroodi puhastamiseks ehk vana kile ära põletamiseks hoiti seda esmalt leegis, pärast seda puhastati seda ka elektrokeemiliselt 0.1 M väävelhappelahuses (seda tegi juhendaja), ning peale seda jälle leegis. Pärast puhastamist loputati tööelektrood MilliQ+ veega ja asetati rüüsiga kaetult sünteesirakku.



**Joonis 5.** Kullast tööelektrood koos pindala fikseeriva rüüsiga.

### 3.5 Kasutatud reaktiivid ja lahused

Katsetes kasutati pürrooli (Sigma Aldrich), mida hoiti pimedas, isoleeritud anumus ja madalal temperatuuril (-20°C) vältimaks monomeeri järsku ja kiiret keemilist oksüdeerumist õhuhapniku toimel. Elektrolüüdilahuste valmistamiseks kasutati soolasid naatriumperkloriidi (NaClO<sub>4</sub>) (vene päritolu) ja naatriumparatolueensulfonaati (Na-*p*-TS) (Sigma Aldrich), mille struktuurivalem on toodud joonisel 6.



**Joonis 6.** Sool naatriumparatolueensulfonaat.

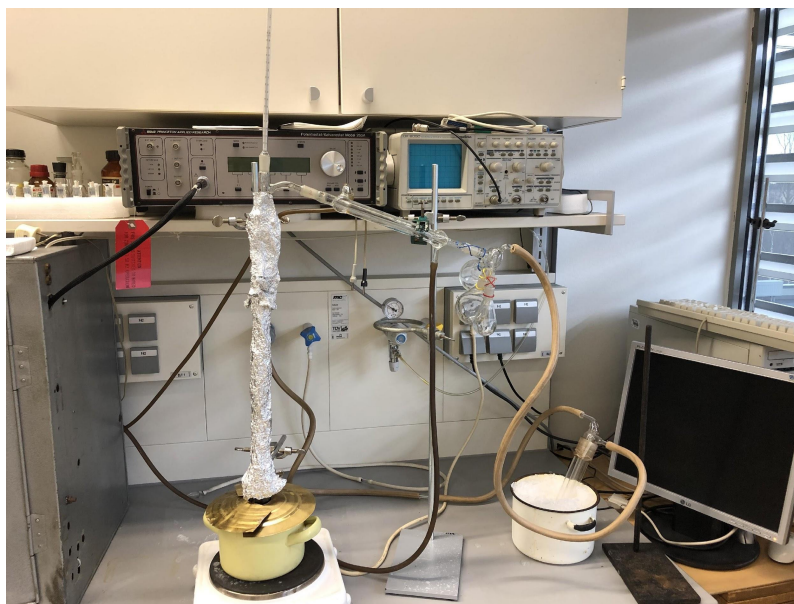
Kõikide lahuste soolade kaalumiseks kasutati Scaltec analüütilist kaalu täpsusega 0.01 g. Kõikide lahuste valmistamiseks kasutati MilliQ+ vett. Polüpürrooli kilede sünteesil sünteesilahusena kasutati 0.1 M pürrooli ja 0.1 M Na-*p*-TS lahust.

Sünteesil dopandiks valiti paratolueensulfonaatioon, kuna antud dopandiga on saadud kõige parema juhtivuse, nakkuvuse, mehaaniliste omaduste ja vastupidavusega kiled [6].

Mõõtelahusena elektrokeemiliste omaduste uurimiseks valmistati 3 M NaClO<sub>4</sub>- vesilahus.

### 3.6 Monomeeri puhastamine

Joonisel 7 on pürrooli monomeeri lahuse destilleerimiseseade. Destilleerimine vahetult enne sünteesilahuse valmistamist on pürrooliga töötamisel ääretult oluline, sest õhuhapniku toimel leiab aset pürrooli (monomeeri) oksüdeerumine. Oksüdeerumise toimel muutub monomeeri lahuse koostis, tekivad erineva ahelaga oligomeerid ning selle tulemusena ei pruugi sünteesilahuse koostis olla sama kõikides katsetes ning see võib mõjutada tulemusi, nt paralleelkatsete tulemused erinevad üksteisest märgatavalt. Destilleerimist teostati alandatud rõhul 60 mbar juures, et kiirendada protsessi. Destillaati koguti temperatuuril 57°C. Monomeeri lahusele oli vahetult enne destilleerimise teostamist lisatud vee sidumiseks kaltsiumhüdriidi, mille toimel leidis aset keemiline reaktsioon:  $\text{CaH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2$ .



**Joonis 7** Pürrooli monomeeri lahuse destilleerimisseade.

### 3.7 Arvutused sünteesi teostamiseks

0.4 kulonit (C) ruutsentimeetri (cm<sup>2</sup>) kohta tekitab 1 mikromeetrise (µm) paksusega polüpürroolkile ehk  $0.08 \text{ C} \approx 1 \text{ µm}$  [30]. Antud võrdelist sõltuvust kasutati kile paksuste hindamiseks. Paksused antud olukorras on siiski suhtelised ning spetsiaalset eraldi üle mõõdetud pole. Voolutugevus kõikides katsetes oli konstantne. Sünteesil kasutati voolutugevust 800 ning 80 mikroamprit.

Teades voolutugevust ning sünteesi kestust, saame arvutada sünteesiks kulunud laenguhulga  $Q_{\text{süntees}}$  järgneva valemi järgi:

$$Q_{\text{süntees}} = I \times t \quad (3)$$

Avaldades sellest aja, saame järgneva valemi:

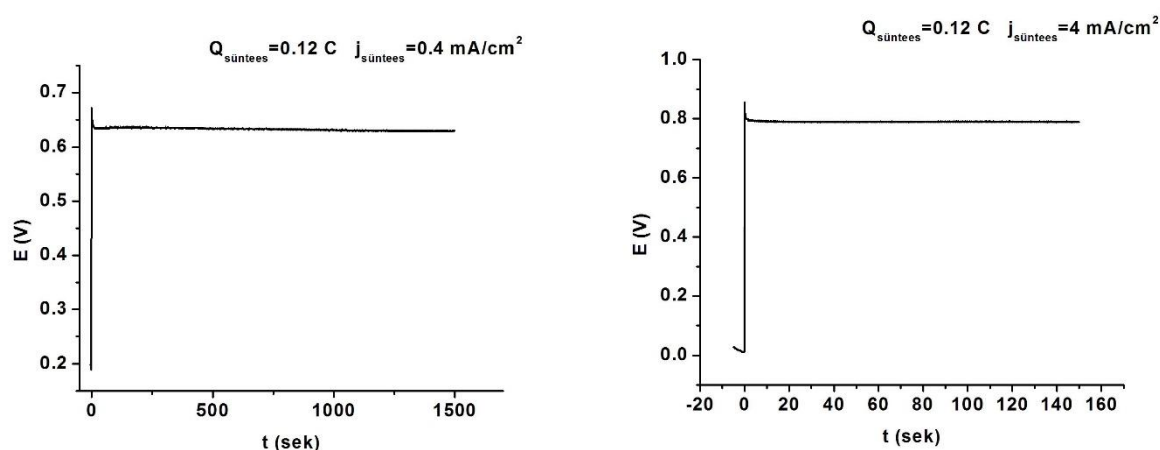
$$t = \frac{Q_{\text{süntees}}}{I} \quad (4)$$

$Q_{\text{süntees}}$  on sünteesilaeng kulonites,  $I$  on voolutugevus amprites ning  $t$  on sünteesi kestus sekundites. Tööelektroodi pindala oli  $S = 0.2 \text{ cm}^2$ .

Seega sünteesiks kulunud aeg peab olema  $t = \frac{Q_{\text{süntees}}}{I} = \frac{0.08\text{C}}{0.0008\text{A}} = 100$  sekundit, kui soovitakse sünteesida ligikaudu 1 mikromeetrist kilet voolutugevusel 800 µA. Teised arvutused tehti analoogselt ning arvutusandmed on koondatud tabelisse 1.

## 4. Tulemused ja arutelu

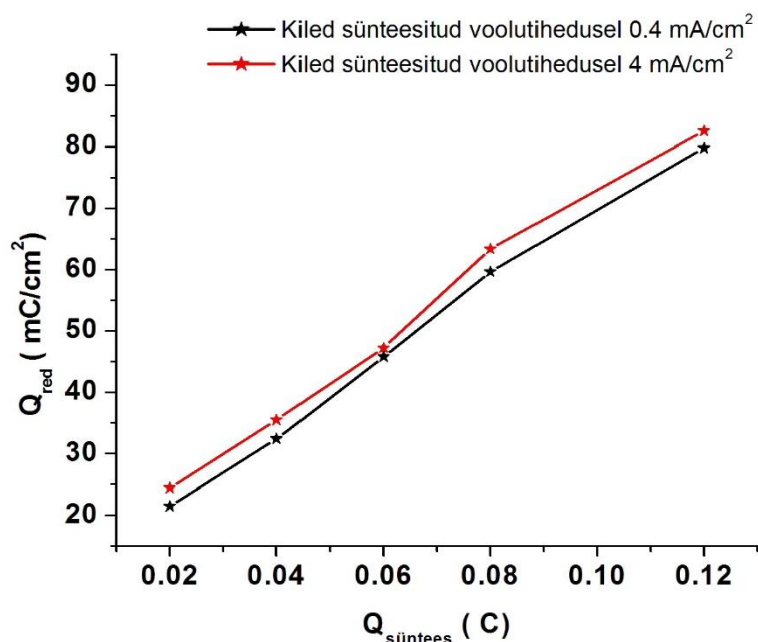
Sünteesid viidi läbi 0.1 M pürrooli ning 0.1 M Na-*p*-TS lahuses, kus sünteeside voolutihedusteks olid valitud 0.4 mA/cm<sup>2</sup> või 4 mA/cm<sup>2</sup>. Uurimisgrupi varasemad eksperimentaalsed katsetused olid aluseks kahe erineva voolutiheduse väärtuse valikul. Galvanostaatilise sünteesi käigus saadud tüüpilised graafikud on toodud joonisel 8. Vasakupoolsel pildil asuva graafiku sünteesikõver on saadud voolutihedusel 0.4 mA/cm<sup>2</sup> ning parempoolne graafik voolutihedusel 4 mA/cm<sup>2</sup>. Mõlemal katsel on sünteesilaeng 0.12 C. Mõlemalt graafikult on näha ühtlane kile süntees.



**Joonis 8.** Sünteesikõverad kahel erineval voolutihedusel. Sünteesi laenguhulk  $Q_{\text{süntees}} = 0.12 \text{ C}$ .

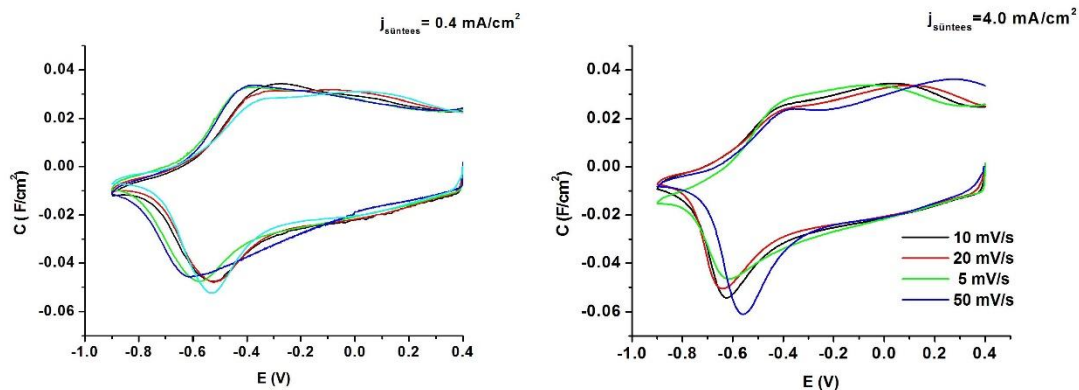
Elektrokeemilistest mõõtmistest ehk tsüklilise voltamperogrammide töötlemisel saadud andmete analüüsimisel selgus, et sünteesi laenguhulga ( $Q_{\text{süntees}}$ ) ning redutseerumiseks kulunud laenguhulkade ( $Q_{\text{red}}$ ) vahel on lineaarne sõltuvus kõikidel laotuskiirustel ( $v$ ). Laotuskiiruse kasvades see erinevus isegi vähenes. Joonisel 9 on toodud andmed laotuskiirusel 5 mV/s. Antud jooniselt näeb, et voolutiheduse 10-kordne muutmine sünteesil suurt erinevust kilede redoksaktiivsuses esile ei kutsunud ning redutseerumiseks kulunud laenguhulgad oluliselt ei suurenenud. Redoksaktiivsuse hindamisel võrreldakse erinevaid suurusi, mis on välja arvutatavad tsüklilise voltamperomeetria (CV) mõõtmistest saadud andmetest. Nendeks suurusteks on: redutseerumiseks kulunud laenguhulk ( $Q_{\text{red}}$ ), oksüdeerumiseks kulunud laenguhulk ( $Q_{\text{ox}}$ ), redoksprotsessi pöördumus ( $Q_{\text{ox}}/Q_{\text{red}}$ ), efektiivne dopeerimisaste ( $f_c$ ) jne. Kõik eelnimetatud suurused aitavad hinnata polümeerkile osavõttu elektrokeemilistest protsessist. Voolutihedusel 4 mA/cm<sup>2</sup> sünteesitud kiled näitasid veidi suuremat redoksaktiivsust eelpool mainitud elektrokeemiliste mõõtmiste tingimustel 3 M NaClO<sub>4</sub>-

lahuses. Sarnaseid tulemusi on saadud ka varasemates uuringutes [6] ning antud nähtust on selgitatud hõredama kile tekkega suuremal voolutihedusel.

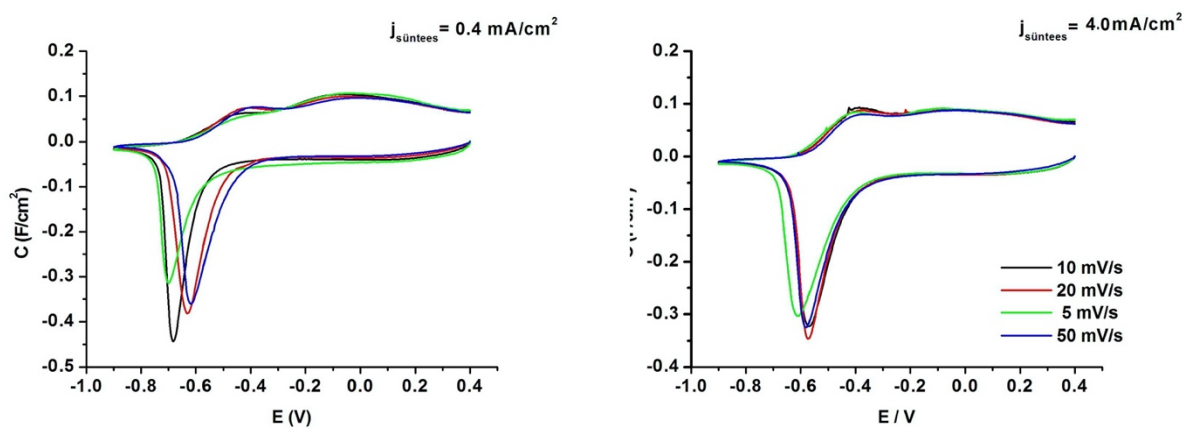


**Joonis 9.** Redutseerumiseks kulunud laenguhulga seos sünteesilaenguga kahel erineval sünteesitihedusel. Mõõdetud laotuskiirusel 5 mV/s.

Kõverate kuju otsesel võrdlemisel esineb aga selge erinevus ionide liikuvuses ning võimalik põhjus aktiivsuse kasvus. Joonisel 10 ja 11 olevate kõverate võrdlemisel on ilmekalt näha voolutiheduse mõju ionide liikuvusele. Eriti suured erinevused esinevad potentsiaalide vahemikus  $-0.4$  kuni  $-0.8\text{V}$ , mis on seotud segaprotsessiga. Redutseerumis- ja oksüdeerimisprotsessis on muutunud erinevate ionide ( $\text{Na}^+$ - ja  $\text{ClO}_4^-$ -ioonide) vahekord. Võimalik, et anioonid tulevad kuskilt piirkonnast välja ning katioonid lähevad sisse laengut tasakaalustama, kuna osad perklooraatioonid ei saa liikuda ning redoksprotsessist osa võtta. Üldjuhul seotakse antud piirkonda redutseerumisel siiski katioonide sisenemisega kilesse. Joonisel 10 ja 11 on toodud pseudomahtuvuskõverad, mis on saadud voolutiheduse läbi jagamisel laotuskiirusega ( $v$ ). Enamasti kasutatakse pseudomahtuvuskõveraid (voolutihedus jagatud laotuskiirusega), sest neilt on näha paremini laotuskiiruse mõju redutseerumis- ja oksüdeerimisprotsessile [6]. Joonisel 10 kile sünteesilaeng 0.04 C ning joonisel 11 on kile sünteesilaeng 0.12 C.

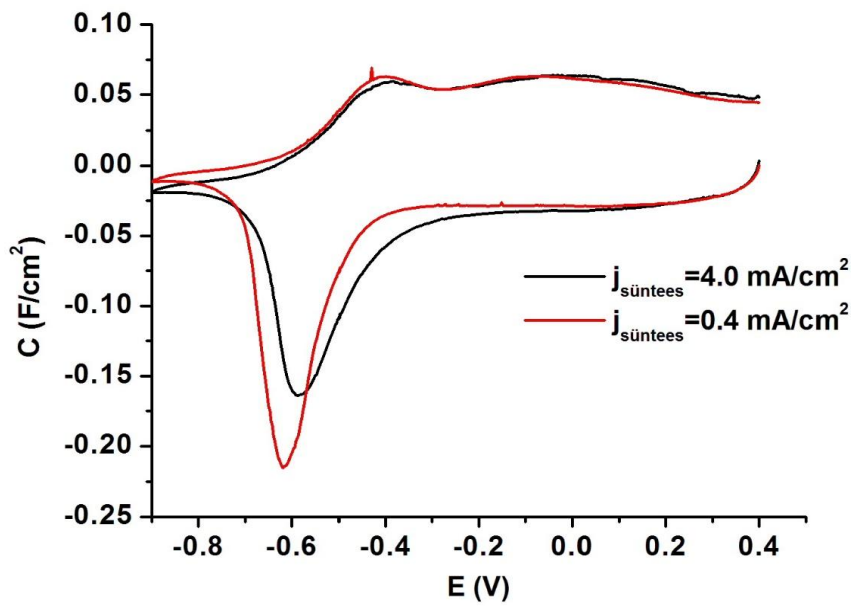


**Joonis 10.** PPy/pTS kilede pseudomahtuvuskõverad erinevatel laotuskiirustel (märgitud joonisel) 3 M NaClO<sub>4</sub>-lahuses.  $Q_{\text{süntees}} = 0.04$  C. Kiled sünteesitud kahel erineval sünteesi voolutihedusel (märgitud joonisel).



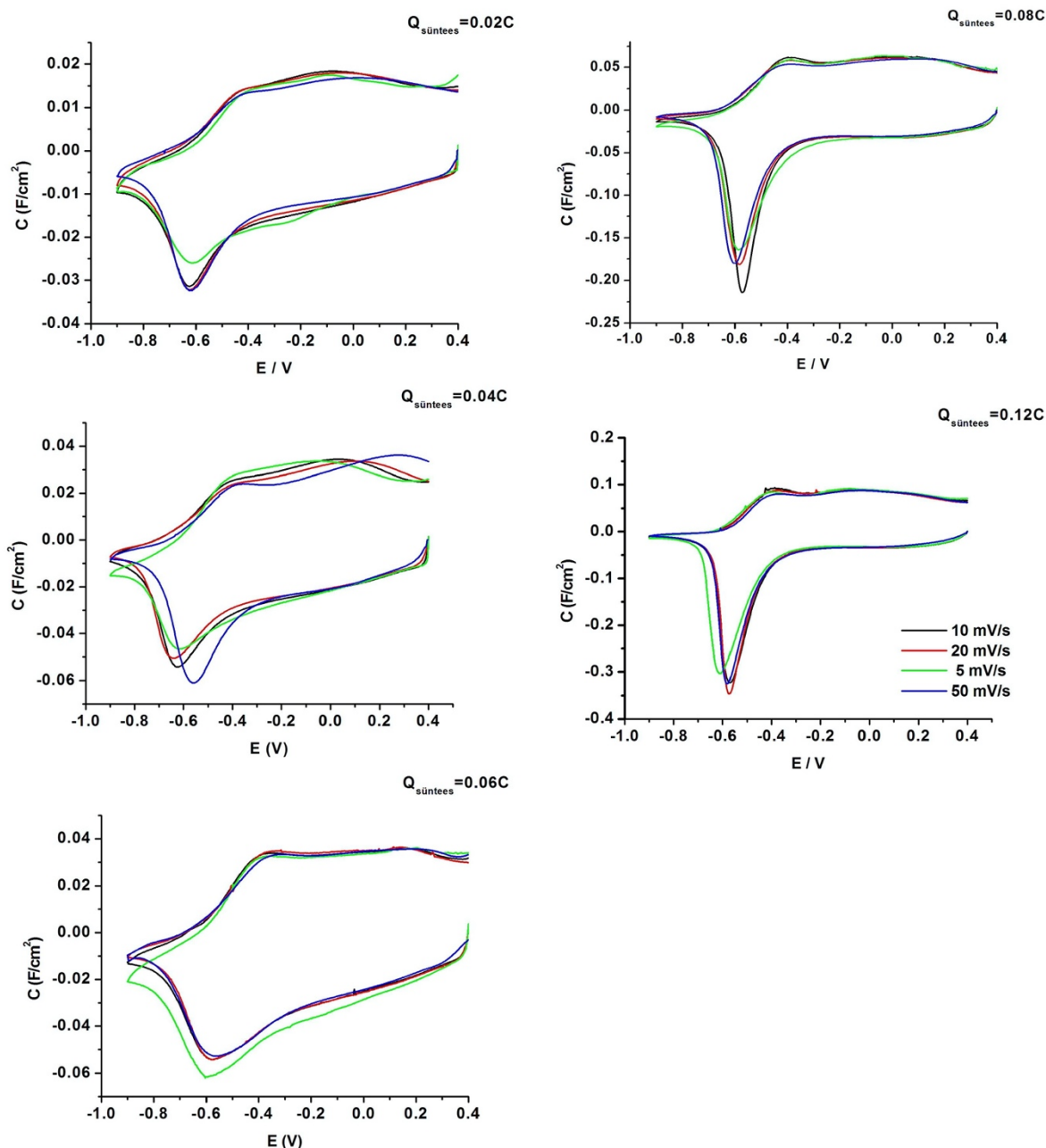
**Joonis 11.** PPy/pTS kilede pseudomahtuvuskõverad erinevatel laotuskiirustel (märgitud joonisel) 3 M NaClO<sub>4</sub>-lahuses.  $Q_{\text{süntees}} = 0.12$  C. Kiled sünteesitud kahel erineval sünteesi voolutihedusel (märgitud joonisel).

Veelgi ilmekamalt tulevad efektid esile ionide liikuvuses kui kõrvutada üksikud kõveraid omavahel samal laotuskiirusel. Joonisel 12 on näiteks toodud samal sünteesilaengul, kuid erineval voolutihedusel sünteesitud kile kõverad laotuskiirusel 5 mV/s. Antud jooniselt on näha, et perkloratioonide liikuvus on madalama voolutihedusega sünteesitud kile korral väiksem, mistõttu Na<sup>+</sup>-ioonide roll kasvab.



**Joonis 12.** PPy/pTS kilede pseudomahtuvuskõverad laotuskiirusel 5 mV/s 3 M NaClO<sub>4</sub> vesilahuses.  $Q_{\text{süntees}} = 0.08\text{C}$ .

Joonisel 13 on näha ionide liikuvus erineva paksusega kilede korral. Kiled on kõik sünteesitud voolutihedusel 4 mA/cm<sup>2</sup>. Paksuse kasvades Na<sup>+</sup>-ioonide roll laengu tasakaalustamisel redoksprotsessis kasvab ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-ioonide vähese liikuvuse tõttu elektrolüüdi lahuse ja polümeerkile vahel valitud tingimustel.



**Joonis 13.** Erineva sünteesilaenguga PPy/pTS kilede pseudomahtuvuskõverad 3 M NaClO<sub>4</sub> vesilahuses erinevatel laotuskiirustel (märgitud joonisel).

Tabelis kaks ja kolm on ära toodud erinevate kilede redoksprotsessi pöörduvused. Antud andmete võrdlemisel saab teha järelduse, et paksemates kiledes on redoksprotsessi pöörduvus mõnevõrra parem, mis on eelkõige tingitud sellest, et redoksprotsessist võtavad osa katioonid, mille tulemusena muutub polümeeri struktuur. Peale katioonide sisenemist on anioonide liikuvus parem. Samas on ka polümeerkile struktuur mõnevõrra erinev kile kihist, mis asub

elektroodi lähedases alas. Õhemate kilede korral on näha suurematel laotuskiirustel vähest pöörduvuse paranemist, mis on ilmselt samuti tingitud katioonide „kobestamise efektist“.

**Tabel 2.** Protsessi pöörduvus eri sünteesilaenguga PPy/pTS kilede korral 3 M NaClO<sub>4</sub>-vesilahuses. Kile sünteesitud voolutihedusel 4.0 mA/cm<sup>2</sup>.

Sünteesilaeng (C)	0.12	0.08	0.06	0.04	0.02
Laotuskiirus (mV/s)	Q <sub>ox</sub> /Q <sub>red</sub>				
5	0,92	0,83	0,65	0,80	0,76
10	0,93	0,83	0,79	0,83	0,81
20	0,93	0,91	0,82	0,86	0,75
50	0,93	0,92	0,83	0,84	0,78

**Tabel 3.** Protsessi pöörduvus eri sünteesilaenguga PPy/pTS kilede korral 3 M NaClO<sub>4</sub>-vesilahuses. Kile sünteesitud voolutihedusel 0.4 mA/cm<sup>2</sup>.

Sünteesilaeng (C)	0.12	0.08	0.06	0.04	0.02
Laotuskiirus (mV/s)	Q <sub>ox</sub> /Q <sub>red</sub>				
5	0,89	0,89	0,87	0,78	0,67
10	0,89	0,94	0,91	0,83	0,77
20	0,90	0,95	0,91	0,78	0,83
50	0,90	0,93	0,91	0,82	0,86

Töö käigus arvutati välja ka dopeerimisaste laotuskiirusel 5 mV/s, mis on toodud tabelis 4. Dopeerimisastmeks nimetatakse polümeerkiles olevate ionide hulka moolides ühe mooli monomeeri lüli kohta. Efektivse dopeerimisastme arvutamiseks kasutati järgnevat valemit [6,16]:

$$f_e = \frac{2 \cdot Q_{\text{red}}}{Q_{\text{süntees}} - Q_{\text{red}}} \quad (5)$$

Valemis 5 tähistab  $f_c$  efektiivset dopeerimisastet,  $Q_{red}$  redutseerumiseks kulunud laenguhulka ning  $Q_{süntees}$  kile sünteesimiseks kulunud laenguhulka.

**Tabel 4.** Efektiivne dopeerimisaste eri paksusega kilede korral laotuskiirusel 5 mV/s.

Sünteesilaeng (C)		0.12	0.08	0.06	0.04	0.02
Dopeerimisaste	$j_{süntees}=0.4 \text{ mA/cm}^2$	0.31	0.35	0.36	0.38	0.54
	$j_{süntees}=4.0 \text{ mA/cm}^2$	0.32	0.37	0.37	0.43	0.64

Varasemate keemiliste analüüsiandmete [6] ning tabelis 4 olevate andmete võrdlemisel saab väita, et isegi 3 M NaClO<sub>4</sub>-vesilahuses paksemad PPy/pTS kiled võtavad redoksprotsessist osa vaid osaliselt.

## 5. Kokkuvõte

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärk oli uurida polüpürrookilede elektrokeemilisi omadusi sõltuvalt sünteesitud kile paksusest ning sünteesi voolutihedustest. Elektrokeemiline süntees viidi läbi galvanostaatilist meetodit kasutades 0.1 M pürrooli ja 0.1 M Na-*p*-TS vesilahuses.

Kirjanduse ülevaates antakse põgus ülevaade juhtivatest polümeeridest, nende sünteesi mehhanism ning rakendusvaldkondadest.

Polüpürrookiled sünteesiti voolutihedustel 0.4 mA/cm<sup>2</sup> või 4 mA/cm<sup>2</sup>. Sünteesilaengud olid vastavalt 0.12 C, 0.08 C, 0.06 C, 0.04 C ja 0.02 C ning nendele vastavad suhtelised kilepaksused on 1.5 µm, 1 µm, 0.75 µm, 0.5 µm ja 0.25 µm.

Paratolueensulfonaatioonidega dopeeritud polüpürrookile elektrokeemilisi omadusi uuriti 3 M NaClO<sub>4</sub> lahuses, kasutades tsüklilist voltamperomeetriat.

Katsetulemuste põhjal võib väita, et paremat redoksaktiivsust näitasid suuremal voolutihedusel sünteesitud kiled, kuigi erinevus märgatavalt suur ei olnud. Paksuse kasvades kasvas kationide roll redoksprotsessis laengute tasakaalustamisel. Paksemates kiledes oli protsessi pöördumus parem kui õhemates kiledes. Õhemate kilede puhul laotuskiiruse kasvades paranes pöördumus. Paksemate kilede pöördumus laotuskiiruse muutmisel oluliselt ei muutunud.

3 M NaClO<sub>4</sub> lahuse kontsentratsiooni korral ei võtnud suutnud me viia kile täielikult redoksaktiivseks. Efektiivsed dopeerimisastmed jäid vahemikku 0.31 - 0.43.

Analüüsides saadud pseudomahtuvuskõveraid, on näha, et mida suurem on sünteesi laenguhulk ( $Q_{\text{sünteesi}}$ ), seda paremini joonistuvad kõveratel välja anioonide ja kationide piigid. Sellest tulenevalt on hästi näha, et kationide ja anioonide osalus redoksprotsessis.

## 6. Summary

The present work gives an overview of the literature of conducting polymers and polypyrrole. The synthesis mechanism and the mechanism of conductivity of polypyrrole are presented and the most important applications of polypyrrole are introduced in the present thesis.

In the practical part of this thesis, the films thickness effects and the influence of deposition current to the electrochemical properties of polypyrrole films were studied. Films with different thickness at constant currents were synthesised. Two different current densities were used:  $j=4.0 \text{ mA/cm}^2$  and  $0.4 \text{ mA/cm}^2$ .

The polypyrrole (PPY) films were synthesized in 0.1 M sodium-p-toluene sulfonate solution by galvanostatic method. A golden electrode was used for the synthesis of the films. The films of different thicknesses were synthesized. The deposition charges were as follows: 0.12C, 0.08 C, 0.06 C, 0.04 C and 0.02 C. All polypyrrole films were characterized by cyclic voltammetry and electrochemical properties were studied in 3M sodium perchlorate solution. During the study it was revealed that in the case of thick film there is an important aspect of cation participation.

The role of cations increases as the thickness of PPy/pTS films increase.

Changing the current density of the synthesis ten times did not cause any drastic changes in the electrochemical properties. The effective doping level was between 0.41 and 0.43.

## 7. Kasutatud kirjandus

1. Britannica, T. *E. of E. Polymer*; <https://www.britannica.com/science/polymer> viimati uuendatud 22.05.2020.
2. Loog, O.; Timotheus, H.; Järv, J. *Orgaanilised Polümeerid*; Tartu Ülikooli Kirjastus, 2012.
3. Yan, H.; Tomoko, I.; Toshima, N. Thermoelectric Properties of Electrically Conductive Polypyrrole Film.
4. Håkansson, E.; Lin, T.; Wang, H.; Kaynak, A. The Effects of Dye Dopants on the Conductivity and Optical Absorption Properties of Polypyrrole. *Synth. Met.* **2006**, *156*, 1194–1202.
5. He, Y.; Yuan, J.; Shi, G.; Wu, P. Gold Nanoparticle/Polypyrrole Bi-Layer Film Formed through a Solution-Based Seeding Growth Process. *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *99*, 253–257.
6. Raudsepp, T. *Influence of Dopant Anions on the Electrochemical Properties of Polypyrrole Films*; Tartu University Press, 2010.
7. Argun, A. A.; Aubert, P.-H.; Thompson, B. C.; Schwendeman, I.; Gaupp, C. L.; Hwang, J.; Pinto, N. J.; Tanner, D. B.; MacDiarmid, A. G.; Reynolds, J. R. Multicolored Electrochromism in Polymers: Structures and Devices. *Chem. Mater* **2004**, 4401–4412.
8. Mantese Sander, M.; Arthur Ferreira, C. Synthesis and Characterization of a Conductive and Self-Healing Composite. **2018**.
9. Guimarda, N. K.; Gomez, N.; Schmidt, C. E. Conducting Polymers in Biomedical Engineering. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 876–921.
10. Ricks-Laskoski, H. L.; Buckley, L. J. Twenty-Year Aging Study of Electrically Conductive Polypyrrole Films. *Synth. Met.* **2006**, *156*, 417–419.
11. Tamm, J.; Raudsepp, T.; Marandi, M.; Tamm, T. Electrochemical Properties of the Polypyrrole Films Doped with Benzenesulfonate. *Synth. Met.* **2007**, *157* (1), 66–73.
12. Käöp, A. M. *Benseensulfonaatioonidega Dopeeritud Polüpürroolokile Elektrokeemiliste Omaduste Sõltuvus Elektrolüüdi Lahuse Kontsentratsioonist*; 2018.
13. Huang, Y.; Li, H.; Wang, Z.; Zhu, M.; Pei, Z.; Xue, Q.; Huang, Y.; Zhi, C. Nanostructured Polypyrrole as a Flexible Electrode Material of Supercapacitor. *Nano Energy*. Elsevier Ltd April 1, 2016, pp 422–438.
14. Afiqah, N.; Radzuan, M.; Sulong, A. B.; Sahari, J. A Review of Electrical Conductivity Models for Conductive Polymer Composite. **2016**.

15. Sui, J.; Travas-Sejdic, J.; Chu, S. Y.; Li, K. C.; Kilmartin, P. A. The Actuation Behavior and Stability of P-Toluene Sulfonate Doped Polypyrrole Films Formed at Different Deposition Current Densities. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *111*, 876–882.
16. Chen, F.; Shi, G.; Fu, M.; Qu, L.; Hong, X. Raman Spectroscopic Evidence of Thickness Dependence of the Doping Level of Electrochemically Deposited Polypyrrole. *F. Chen al. / Synth. Met.* **2001**, 125–132.
17. Le, T.-H.; Kim, Y. K.; Yoon, H. Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. *Polymers.* **2017**, *9*.
18. Wallace, G. G.; Teasdale, P. R.; Spinks, G. M.; Kane-Maguire, L. A. P. *Conductive Electroactive Polymers*, 3rd ed.; 2008, p. 2-132
19. Freund, M. S.; Deore, B. A. *Self-Doped Conducting Polymers*; John Wiley & Sons: Chichester, England, 2007, p. 1-57.
20. Kondawar, S. B. *Conducting Polymer Composites for Supercapacitors*; Smithers Rapra: Shawbury, United Kingdom 2018, p. 53, 55-60.
21. Kumar, A.; Singh, R. K.; Agarwal, K.; Singh, H. K.; Srivastava, P.; Singh, R. Effect of P-Toluenesulfonate on Inhibition of Overoxidation of Polypyrrole. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *130* (1), 434–442.
22. Sun, Y.; Jia, D.; Zhang, A.; Tian, J.; Zheng, Y.; Zhao, W.; Cui, L.; Liu, J. Synthesis of Polypyrrole Coated Melamine Foam by In-Situ Interfacial Polymerization Method for Highly Compressible and Flexible Supercapacitor. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *557*, 617–627.
23. Jin, C.; Yang, F.; Yang, W. Electropolymerization and Ion Exchange Properties of a Polypyrrole Film Doped Bypara-Toluene Sulfonate. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101* (4), 2518–2522.
24. Yan, Q.; Pan, W.; Zhong, S.; Zhu, R.; Li, G. Effect of Solvents on the Preparation and Corrosion Protection of Polypyrrole. *Prog. Org. Coatings* **2019**, *132* (April), 298–304.
25. Sadki, S.; Schottland, P.; Brodiec, N.; Sabouraud, G. The Mechanisms of Pyrrole Electropolymerization. *Chem. Soc. Rev* **2000**, *29*, 283–293.
26. Weidlich, C.; Mangold, K. M.; Jüttner, K. Conducting Polymers as Ion-Exchangers for Water Purification. *Electrochim. Acta* **2001**, *47* (5), 741–745.
27. Salinas, G.; Frontana-Urbe, B. A. Analysis of Conjugated Polymers Conductivity by in Situ Electrochemical-Conductance Method. *ChemElectroChem* **2019**, *6* (16), 4105–4117.
28. Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.;

- Dempsey, J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **2018**, *95* (2), 197–206.
29. Meng, Q.; Cai, K.; Chen, Y.; Chen, L. Research Progress on Conducting Polymer Based Supercapacitor Electrode Materials. *Nano Energy*. Elsevier Ltd June 1, 2017, pp 268–285.
30. Diaz, A. F.; Castillo, J. I.; Logan, J. A.; Lee, W. Y. Electrochemistry of Conducting Polypyrrole Films. *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *129* (1–2), 115–132.

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Carolin Kaljuvee,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

**p-TS/PPy kilede elektrokeemiliste omaduste uurimine naatriumperkloriidi  
sisaldavas lahuses,**

mille juhendaja on Terje Raudsepp, PhD.

(a) reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

(b) üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartu, 28.05.2020