

Tartu Ülikool

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Keemia instituut

August Luure

**Uurimus tetrafenüülporfüriini adsorptsioonist Bi(111)-ioonvedelik  
piirpindadel**

Magistritöö keemia erialal (30 EAP)

Juhendajad: Heigo Ers, PhD

Liis Siinor, PhD

TARTU 2025

## **Infoleht**

### **Uurimus tetrafenüülporfüriini adsorptsioonist Bi(111)-ioonvedelik piirpindadel**

Töös uuriti tetrafenüülporfüriini (TPP, *tetraphenylporphyrin*) ja erinevate ioonsete vedelike (IL, *ionic liquid*) segude käitumist vismuti (Bi) (111) elektroodi pinnal tsüklilise voltamperomeetria, elektrokeemilise impedantspektroskoopiaga ja fotospektromeetriaga. Orgaaniliste ühendite adsorptsiooni uurimine IL-ides võimaldab IL-dele leida tööstuslikke rakendusi elektrolüüdi või lahustina. TPP ja 1-etiül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraadi segus ei leitud olulist elektrokeemilist mõju piirpinnal toimuvatele protsessidele. Seevastu TPP lisamine 1-etiül-3-metüülimidasoolium bis(fluorosulfonyl)imiidi või 1-butüül-1-metüülpirrolidiinium bis(fluorosulfonyl)imiidi mõjutas piirpinna omadusi märgatavalt võrreldes lisanditeta IL-idega. Need tulemused viitavad TPP adsorptsioonile Bi(111) pinnal, mida saaks edasi uurida erinevate pinda visualiseerivate meetoditega, et leida TPP-le rakendust erinevate pindade modifitseerimiseks.

**Märksõnad:** elektrokeemiline impedantspektroskoopia, ioonne vedelik, tetrafenüülporfüriin

**CERCS:** P401 Elektrokeemia, P352 Pinna- ja piirpindade keemia

### **Study of Tetraphenylporphyrin Adsorption on Bi(111)-Ionic Liquid Interphase**

In this study tetraphenylporphyrin (TPP) mixtures with different ionic liquids (IL) were studied on a Bismuth (111) surface with spectrophotometry (UV-Vis), cyclic voltammetry (CV), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Study of organic molecules adsorption in IL-s leads to new applications for IL-s as an electrolyte or as a solvent. TPP and 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate mixture showed no significant electrochemical impact on the surface. Conversely, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulphonyl)imide and 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(fluorosulphonyl)imide mixtures with TPP exhibited a significant effect on the electrode surface processes and deviated notably from neat IL-s. These results indicate that TPP adsorbs on the surface of Bi(111) and this opens new areas of research with different surface visualisation methods and leads to possible TPP applications as a surface modifying molecule.

**Keywords:** electrochemical impedance spectroscopy, ionic liquid, tetraphenylporphyrin

**CERCS:** P401 Electrochemistry, P352 surface and boundary layer chemistry

## Kasutatud lühendid

4,4'BP	4,4'-bipüridiin
BMPyrFSI	1-butüül-1-metüülpürrolidiinium bis(flurosulfonüül)imiid
$C_d$	piirpinna differentiaalmahtuvus
$C_{GC}$	Gouy-Chapmani kihi mahtuvus
$C_H$	Helmholtzi kihi mahtuvus
CV	tsükliline voltamperomeetria, <i>cyclic voltammetry</i>
$E$	elektroodi potentsiaal
EKK	elektrilise kaksikkihi kondensaator
EMImBF <sub>4</sub>	1-etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraat
EMImFSI	1-etüül-3-metüülimidasoolium bis(flurosulfonüül)imiid
$f$	sagedus
Fc	ferrotseen
FSI	bis(flurosulfonüül)imiid
GCS	Gouy-Chapmani-Sterni teooria
HER	vesiniku tekkereaktsioon, <i>hydrogen evolution reactions</i>
HOPG	kõrgelt orienteeritud pürolüütiline grafiit, <i>highly orientated pyrolytic graphite</i>
IL	ioonne vedelik, <i>ionic liquid</i>
$j$	voolutihedus
LIB	liitium-ioon aku, <i>lithium ion battery</i>
SAM	isemoodustuvad monokihid, <i>self-assembled monolayers</i>
SEI	tahke elektrolüüdipiirpind, <i>solid electrolyte interphase</i>
$ Z $	impedantsi moodul
$Z$	impedants
$Z'$	impedantsi reaalosa
$Z''$	impedantsi imaginaarosa
TPP	tetrafenüülporfüriin, <i>tetraphenylporphyrin</i>
$v$	laotuskiirus
$\theta$	faasinurk
$\sigma$	laengutihedus (laeng pindala kohta)
$\omega$	nurkkiirus

## Sisukord

Infoleht .....	2
Kasutatud lühendid.....	3
Sisukord.....	4
1 Sissejuhatus .....	6
2 Kirjanduse ülevaade .....	7
2.1 Ioonised vedelikud .....	7
2.2 Ioonsete vedelike klassifitseerimine.....	8
2.3 Uurimuses kasutatud ioonised vedelikud .....	9
2.3.1 1-etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraat .....	10
2.3.2 1-etüül-3-metüülimidasoolium bis(flurosulfonüül)imiid .....	10
2.3.3 1-butüül-1-metüülpürrolidiinium bis(flurosulfonüül)imiid.....	10
2.4 Monokristalsed elektroodid.....	11
2.5 Vismut (111) elektrood .....	11
2.6 Porfüriinid .....	12
2.7 Elektriline kaksikkiht .....	13
2.7.1 Elektrilise kaksikkihi mudelid.....	13
2.7.2 Elektriline kaksikkiht ioonsetest vedelikes .....	15
2.8 TPP adsorptsioon.....	16
2.9 UV-Vis spektrofotomeetria.....	17
2.10 Tsükliline voltamperomeetria .....	18
2.11 Elektrokeemiline impedantspektroskoopia .....	18
3 Eksperimentaalne osa .....	20
4 Tulemused ja analüüs .....	22
4.1 1-etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraat .....	22
4.2 1-butüül-1-metüülpürrolidiinium bis(flurosulfonüül)imiid.....	25

4.3 1-etüül-3-metüülimidasoolium bis(fluorosulfonüül)imiid .....	27
Kokkuvõte .....	31
Summary .....	32
Kasutatud kirjandus .....	33
Tänuavaldused.....	41
Lisad .....	42
Lisa 1 UV-Vis spektrofotomeetria .....	42
Lisa 2 $\text{Log }  Z $ tõusud sagedstel $0,1 \text{ Hz} < f < 1 \text{ kHz}$ .....	49
Lisa 3 Nyquisti graafik $\text{EMImBF}_4$ .....	51
Lisa 4 Nyquisti graafik $\text{BMPyrFSI}$ .....	52
Lisa 5 Nyquisti graafik $\text{EMImFSI}$ .....	53

# 1 Sissejuhatus

Rahvusvaheliselt kokkulepitud kliimaeesmärkide [1] saavutamiseks on oluline jätkuvalt arendada energiasalvestusseadmeid, mis võimaldaksid muuta Euroopa kliimanetraalseks maailmajaoks aastaks 2050. Paremate ja efektiivsemate salvestusseadmete või energiamuundurite arenduses on olulised fundamentaalsed uuringud, mis kirjeldavad detailselt süsteemide omadusi ja millele järgneb laialdane testimisfaas [2]. Elektrolüüdis kasutatavate orgaaniliste lisandite adsorptsioonimehhanismide uurimine võimaldab elektroodi ja elektrolüüdi piirpinnal toimuvaid protsesse muuta kas energiaefektiivsemaks või seadmete eluiga pikendavaks [3].

Ioonsetes vedelikes (IL, *ionic liquid*) võivad orgaaniliste ühendite adsorptsiooniprotsessid märgatavalt erineda vesilahustes ja orgaanilistes lahustites toimuvatest. Tetrafenüülporfüriin (TPP, *tetraphenylporphyrin*) on orgaaniline molekul, mille adsorptsiooni ei ole IL-is varasemalt uuritud. Elektroodile adsorbeerunud metalloporfüriine on kasutatud näiteks CO<sub>2</sub> redutseerimisreaktsioonides [4] ja vesiniku eraldumise reaktsioonides (HER, *hydrogen evolution reactions*) katalüsaatorina [5]. Lisaks on TPP-d kasutatud metallist anoodiga sekundaarpatareide valmistamisel, kus adsorbeerunud TPP kiht aitab tahke elektrolüüdi piirpinna (SEI, *solid electrolyte interphase*) tekkimist vältida, takistades sellega elektrolüüdi lagunemist ja võimaldades metalliioonide sadenemist [3,6].

Bi on madalate toksiliste omadustega V rühma (15. rühma) poolmetall [7]. Bi on hea mudelelektroodi adsorptsiooni uurimiseks, kuna selle (111) tahk on kergelt ja hea korratavusega poleeritav. Lisaks on Bi stabiilne laias potentsiaalivahemikus (näiteks 1-etiül-3-metiülimidiasoolium tetrafluoroboraadis (EMImBF<sub>4</sub>) on mõõdetud vahemikuks 2,2 V) [8].

IL-id on soolad, mille sulamistemperatuur on alla 100°C [9]. Põhiliselt kasutatakse elektrookeemia valdkonnas IL-e erinevates seadmetes elektrolüütidenä. Näiteks elektrilise kaksikkihi kondensaatorites (EKK) on IL-id huvipakkuvad nende laia elektrookeemilise stabiilsusvahemiku tõttu, mis võimaldab talletada antud EKK-des rohkem energiat.

Magistritöö eesmärk on uurida Bi(111) elektroodi ja IL piirpinnal toimuvaid protsesse ning neile avalduvat mõju TPP lisamisel. Töös kasutatud IL-id on: EMImBF<sub>4</sub>, 1-etiül-3-metiülimidiasoolium bis(flurosulfonüül)imiid (EMImFSI) ja 1-butüül-1-metiülpürrolidiinium bis(flurosulfonüül)imiid (BMPyrFSI). Töö tulemustest selgus, et EMImBF<sub>4</sub>-s TPP lisand piirpinna omadusi ei mõjuta, kuid EMImFSI ja BMPyrFSI süsteemides avaldas TPP lisand olulist mõju.

## 2 Kirjanduse ülevaade

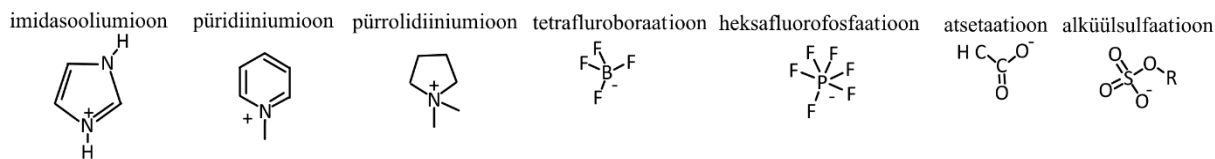
### 2.1 Ioonsed vedelikud

Esmakordselt kirjeldati IL-e aastal 1914 P. Waldeni poolt [10]. Esialgu oli IL-ide rakenduslik kasutus piiratud, kuid tänu temperatuuri- ja niiskuskindlate IL-ide avastamisele, on potentsiaalsed rakendusala laienenud [9]. IL-ide atraktiivsus tulenes vajadusest asendada tööstuses kasutatavaid keskkonnale ohtlikke ja kergesti süttivaid solvente ning alles hiljem uuriti nende kasutust elektrokeemilistes rakendustes [11]. Suurem läbimurre IL-ide uurimisel tuli aastal 1981, kui Wilkes *et. al* avastasid dialküülimidasoolium sooladel põhinevad IL-id [12]. Algselt kasutati anioonina tetrakloroaluminaate, kuid need ei olnud vee ja õhu suhtes stabiilsed [12] – seega oli tetrafluoroboraadist või etanaatioonist aniooniga ja dialküülamidasooliumist katiooniga IL-ide avastamine oluline [13].

IL-id koosnevad tavaliselt suurest asümmeetrilisest orgaanilisest katioonist ja sümmeetrilisest orgaanilisest või anorgaanilisest anioonist [14]. Neile on omane oodatust madalam sulamistemperatuur kuna vedel faas on termodünaamiliselt eelistatud tänu ioonide suurele suurusele ja konformatsioonilisele paindlikkusele. Selle tõttu on tahkes faasis madal võreentalpia ja suur entroopia, tehes vedela faasi eelistatuks [15]. IL-e on nimetatud ka keskkonnasõbralikeks solventideks [16], sest nad ei lendu tänu oma madalale aururõhule. Samal ajal on IL-idel leitud toksilisi omadusi. Näiteks ladestuvad pikema alküülahelaga IL-i ioonid organismis, tulenevalt nende paremast rakumembraani läbitavusest [17,18]. Seetõttu ei saa IL-e täielikult jätkusuutlikeks ja keskkonnasõbralikeks solventideks siiski nimetada.

IL-ide omadusi saab varieerida kasutades erinevate anioonide ja katioonide kombinatsioone [19]. Need omadused on: viskoossus, sulamistemperatuur, termiline stabiilsus, elektrokeemiline stabiilsus, ainete lahustuvus, polaarsus ja elektrijuhtivus [20]. Võrreldes orgaaniliste lahustite või vesilahustega, on IL-id tavaliselt suurema viskoossuse ja madalama aururõhuga [9]. IL-id pakuvad huvi ka fundamentaalsest aspektist – ainult laetud osakekest koosnemine tagab neil suure elektrostaatilise vastastikmõju ning seetõttu on neil suurem massi- ja laengutihedus võrreldes molekulaarsete lahustega [21,22]. Lisaks saab IL-ide omadusi muuta varieerides katiooni alküülahelate pikkust, mis muudab oluliselt nende sulamistemperatuuri, viskoossust ja tihedust [23]. Aniooni varieerimine mõjutab pigem IL-i keemilist stabiilsust – näiteks võivad halogeniide sisaldavad anioonid laguneda vee juuresolekul korrosiivseteks halogeniidhapeteks [24]. Enimlevinud IL katioonid põhinevad imidasooliumil, püridiiniumil

või kvaternaarsel ammoniumil (joonis 1). Kasutatuid anioonid on tetrafluoroboraat ( $\text{BF}_4^-$ ), heksafluorofosfaat ( $\text{PF}_6^-$ ), atsetaat ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) ja alküülsulfaat ( $\text{R-O-SO}_3^-$ ) (joonis 1) [25].



**Joonis 1.** Enam kasutatud ioonid ioonsetes vedelikes.

Tänu laialdaselt modifitseeritavatele füüsikalis-keemilistele omadustele ja suurele stabiilsusele on IL-id suure kasutamispotentsiaaliga elektrolüüdid erinevates elektrokeemilistes rakendustes. Kirjanduses toodud andmete põhjal on 1-*n*-butüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraadi elektrokeemiliselt stabiilne vahemik volfram elektroodil kuni 7,1 V [26]. Näiteks on suur elektrokeemiline stabiilsusvahemik on oluline EKK kondensaatorites, kus suurema elektrilise potentsiaali rakendamine ilma elektrolüüdi lagunemisega seotud mittepöörduvate reaktsioonideta võimaldab salvestada rohkem energiat [27].  $\text{Li}^+$ -ioon akudesse (LIB, *lithium ion battery*) sobivad IL-id tänu nende raskesti süttivusele ja aururõhule [28]. Siiski takistab tänapäevani IL-ide laialdast kasutamist elektrokeemilistes seadmetes nende kõrge viskoossus ja keerulised ionide difusiooniprotsessid [9].

## 2.2 Ioonsete vedelike klassifitseerimine

IL-id jagunevad kaheks: protoonsed, mis tekivad happe ja aluse vahelise reaktsiooni tulemusena ja aprotoonsed, mis enamasti sünteesitakse kasutades anioonvahetusvaiku [29,30]. Samuti jagatakse neid orgaaniliste ja anorgaaniliste ionide olemasolus alusel, kuid enamasti ei ole anorgaanilised IL-id toatemperatuurised IL-id [31]. Lisaks eristatakse veel kelaate moodustavaid IL-e [32].

IL-ide vastu on huvi suurendanud aprotoonsed IL-id, mis koosnevad tavaliselt orgaanilisest katioonist, mis ei ole protoneeritud (orgaanilised molekulaarsed ioonid) ja anioonist [33]. Esimese selle klassi IL-i sünteesisid Hurley ja Weir, kes segasid N-asendatud alküül- ja püridiiniumhaliide erinevate metallide kloriididega [34]. Nad sünteesisid IL-e, mis olid vedelad isegi  $-40^\circ\text{C}$  juures. Tänapäeval on huvipakkuvates aprotoonsetes IL-ides katiooniks nii tsüklilised kui ka mitte-tsüklilised tetraalküülammoonium- ja alküülpürrolidiiniumioonil põhinevad katioonid [35]. Levinumateks anioonideks on heksafluorofosfaatioon ( $\text{PF}_6^-$ ),  $\text{BF}_4^-$ , trifluorometanosulfaatioon ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) ja bistrifluorometaansulfonüülimiidioon ( $\text{NTf}_2^-$ ). Aprotoonsete IL-ide kasutust on uuritud LIB-ides elektrolüütidena, kuid seal on nende

rakendatavus piiratud fundamentaalsete probleemide nagu  $\text{Li}^+$  ionide moodustatud anioonsete komplekside tekkimise tõttu. Seda probleemi on kirjanduse põhjal võimalik vähendada fluoreeritud anioonide lisamisega [36].

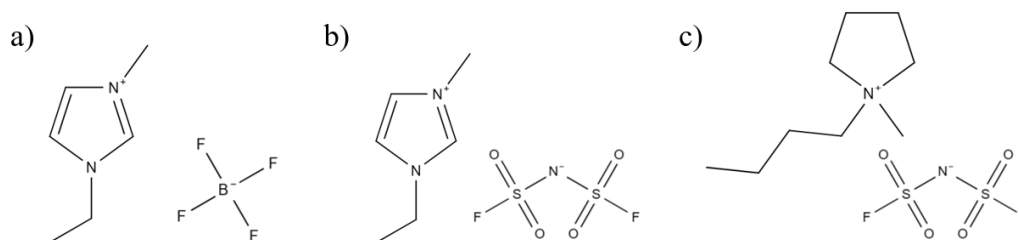
Protoonsed IL-id moodustuvad prootoni ülekandel Brønsted'i happelt Brønsted'i alusele [32,37]. Sellesse klassi kuuluvad IL-id on elektrijuhtivuselt ühed parimad IL-id – *N*-metüülimidasool, mis on neutraliseeritud bis(trifluorometaansulfonüül)imiid happega, mille juhtivuseks  $25^\circ\text{C}$  juures mõõdeti  $7,23 \text{ mS cm}^{-1}$  [32]. Protoonsed IL-id on näiteks *N*-butüülammoonium atsetaat ja *N*-metüülpürrolidiinium atsetaat [38]. Peamiselt ammoonium- ja hüdrasiiniumsooladel põhinevad protoonsed IL-id on leidnud kasutust elektrolüütidena kütuseelementides, sest need ei ole nii korrosiivsed kui vesilahustel põhinevad elektrolüüdid [39].

Vähesed anorgaanilised soolad on alla  $100^\circ\text{C}$  vedelad ja seega nimetatakse neid enamasti sulatatud sooladeks või kõrgtemperatuurseteks sulatatud sooladeks. Sellised soolad on näiteks: liitiumkloraat ( $\text{LiClO}_3$ ), liitiumperkloraat ( $\text{LiClO}_4$ ), ammooniumiooni ( $\text{NH}_4^+$ ) sisaldavad soolad ja hüdrasiiniumnitraat ( $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ ). Kõrgtemperatuursete sulatatud soolaid nagu liitiumkarbonaat ja selle segud teiste karbonaatidega kasutatakse näiteks grafiidi tootmisel  $\text{CO}_2$ -st [40].

Kelaate moodustavate IL-ide klassis on sulatatud soolade hüdraadid segatud aluselist metallide sooladega ning saadud IL-ide sulamistemperatuur jääb alla toatemperatuuri [41]. Näiteks on *N,N,N*-trietüül-2-(2-metoksüetoksü)etaanammoonium tosülaati ja bis[(trifluorometüül)sulfonüül]imiidi uuritud tsingi pöördulval sadestamisel [42].

## 2.3 Uurimuses kasutatud ioonsed vedelikud

Uurimustöös kasutati elektrokeemiliseks karakteriseerimiseks joonisel 2 toodud kolme erinevat aprotoonset IL-i: EMImBF<sub>4</sub>, EMImFSI ja BMPyrFSI.



**Joonis 2.** a) 1-etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraat b) 1-etüül-3-metüülimidasoolium bis(fluorosulfonüül)imiid c) 1-butüül-1-metüülpürrolidiinium bis(fluorosulfonüül)imiid

### 2.3.1 1-etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraat

Klaassüsinikelektroodil on eksperimentaalselt mõõdetud EMImBF<sub>4</sub> elektrokeemiline stabiilsusvahemik kuni 4,5 V [43]. Võrdluseks on varasemalt 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vesilahuses näidatud potentsiaalivahemik 0,8 V ja orgaanilises lahuses (tetraetüülammoonium tetrafluoroboraat / atsetonitriil) 1,1 V [44]. Bi polükristallelektroodi kasutades on EMImBF<sub>4</sub> elektrokeemiline stabiilsusvahemik 2,2 V [45]. Suur stabiilsusvahemik loob võimaluse kasutada EMImBF<sub>4</sub> ja atsetonitriili segu grafeeni nanolehtedest elektroodiga EKK-des elektrolüüdina [46]. Selles süsteemis saadi parimad mahtuvuse väärtused 2 M EMImBF<sub>4</sub> ja atsetonitriili segus, kus elektrokeemiline stabiilsusvahemik oli 2,3 V ja mahtuvus oli 128,2 F g<sup>-1</sup> [46].

### 2.3.2 1-etüül-3-metüülimidasoolium bis(fluorosulfonüül)imiid

EMImFSI elektrokeemiliselt stabiilne vahemik on Pt elektroodil kuni 4,5 V [47]. Lisaks suurele stabiilsusvahemikule pakub EMImFSI huvi elektrokeemiliste rakenduste uurimisel madala viskoossuse tõttu. See tagab parema juhtivuse ja teeb EMImFSI-st hea elektrolüüdi, mida kasutada orgaaniliste solventidega segatuna LIB-ides [48]. Varasemalt on kirjeldatud bis(fluorosulfonüül)imiid (FSI) aniooni olulisust SEI moodustamisel LIB-ides [49]. EMImFSI-st teeb hea elektrolüüdi suur liitiumi soolade lahustuvus [48]. EMImFSI-d on kasutatud ka naatrium-ioon akudes elektrolüüdina nii propüleenkarbonaadiga [50] kui ka NaFSI-ga segatuna [51]. BMPyrFSI ja 20 mol% NaFSI segu kasutades oli ligniinist ja polü(3,4-etiüleendioksütiopeen)-ist koosneva elektroodi mahutavus 46 mAh g<sup>-1</sup>. EMImFSI kasutamine elektrolüüdina suurendab akude ohutust tänu oma suurele elektrokeemilisele stabiilsusele, mistõttu on elektrolüüdi (orgaaniliste) elektrokeemiline lagunemine piiratud ning seadmes ei toimu eksotermilisi reaktsioone ega sellest tingitud termilist degradatsiooni [52].

### 2.3.3 1-butüül-1-metüülpürrolidiinium bis(fluorosulfonüül)imiid

BMPyrFSI elektrokeemiline stabiilsusvahemik Pt elektroodil on kuni 5,1 V [53,54]. Varasemalt on kirjeldatud pürrolidiinium katioonil kõrget katoodset stabiilsust (stabiilne negatiivsematel potentsiaalidel) [55]. BMPyrFSI IL-i ja LiFSI soola segu on rakendatud Si/Sn-Ni/C/Al poolelementide tsükleerimise eluea testides, kus 100 tsükli keskmine mahutavus oli 579 mAh g<sup>-1</sup> ( $I = C/5$ ). See on kolm korda suurem klassikalisi alküülkarbonaate kasutavatest elektrolüütidest, mille mahutavus langes 206 mAh g<sup>-1</sup> peale 20 tsükli [56]. BMPyrFSI rakendamist on uuritud ka ütriumi eraldamiseks fosforiidi ekstraktist [57].

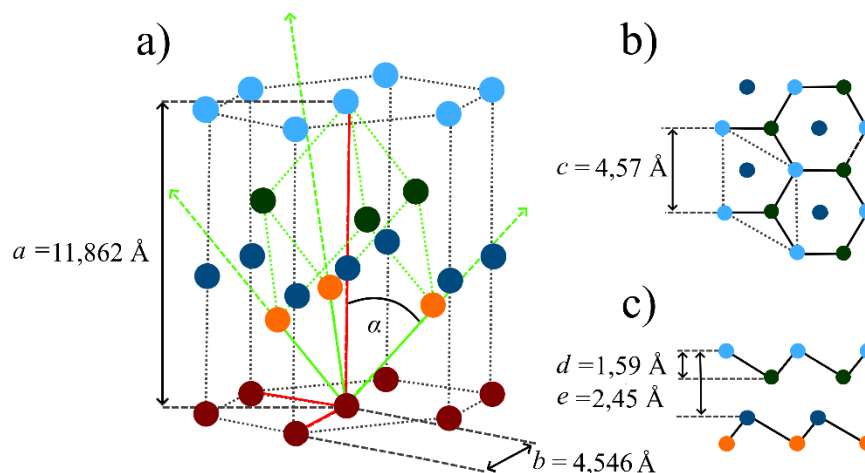
## 2.4 Monokristalsed elektroodid

Elektroodi pinnal toimuvaid reaktsioone ja protsesse mõjutavad nii elektroodi struktuur kui ka füüsikalised-keemilised omadused. Elektrokeemilise mõõtmise käigus on monokristalsetel elektroodidel lahusega kontaktis üks korrapärase struktuuriga kristalltahk, kuid polükristalsete elektroodide korral on elektrolüüdi lahusega kontaktis mitu erineva orientatsiooniga kristalltahku. Varasemalt on erinevaid Bi elektroodi kristallograafilisi orientatsioone uuritud ning leitud mõju piirpinna differentiaalmahtuvusele ( $C_d$ ) ja potentsiaalile ( $E$ ) [58]. Erinevate Pt kristalli tahke ja polükristalle uurides on täheldatud adsorptsiooni ja desorptsiooni maksimumide hüstereesi ning null-laengu potentsiaali nihet [59].

Tänu oma korrapärasele struktuurile on monokristalsed elektroodid eelistatud mudelpinnana adsorptsiooni uurimisel, sest eksperimentaalsed andmed on paremini korratavad ja tõlgendatavad (elektrolüüdi mõju adsorptsiooni protsessidele).

## 2.5 Vismut (111) elektrood

Bi on madalate toksiliste omadustega V rühma (15. rühma) *sp*-metallilise koostisega poolmetall [7]. Bi kristalli ühikrakk on romboedrilise Bravais võre ehitusega, mis on tüüpiline V rühma metallidele (joonis 3a, roheliselt tähistatud) ja aatomite arv ühikrakus on 2. Vertikaalteljega on aksiaalne nurk  $\alpha = 57,35^\circ$  (joonis 3a). Heksagonaalse Bi kristalli võrekonstandid 298 K juures on  $a = 4,546 \text{ \AA}$  ja  $b = 11,862 \text{ \AA}$  (joonis 3a, punaselt tähistatud).



**Joonis 3.** a) Bi kristallvõre struktuur heksagonaalses esitluses (punased vektorid, võrekonstandid on  $a = 4,546 \text{ \AA}$  ja  $b = 11,862 \text{ \AA}$ ) ja romboedrilises esitluses (rohelised vektorid). Aksiaalne nurk  $\alpha = 57,35^\circ$  b) romboedrilise sümmeetriaga esitluse (111) tahu pealt vaade.  $c$  on samas tasandis olevate aatomite kaugus.  $c = 4,57 \text{ \AA}$ . c) Külgsuuna Bi kaksikkihi struktuurile.  $d$  on kaksikkihis olevate eri tasandite aatomite distantid risti (111) tasandiga ( $d = 1,59 \text{ \AA}$ ).  $e$  on kahe kaksikkihi pealmiste aatomite kaugus ( $e = 2,45 \text{ \AA}$ ).

Bi kristallis on iga aatom seotud kolme lähima võrdse kaugusel oleva aatomiga kovalentselt ning kolme mõnevõrra kaugemal paikneva aatomiga metalliliselt. Kovalentselt seotud aatomite tasandite vaheline kaugus on  $d = 1,59 \text{ \AA}$  ja kaugus tasandiga paralleelselt on  $c = 4,57 \text{ \AA}$  ning nende tulemusena tekivad kahekihilised struktuurid, mis korduvad  $e = 2,45 \text{ \AA}$  tagant (joonis 3b ja joonis 3c). Ühes kahekihilises struktuuris olevad aatomid on omavahel tugevamalt seotud kui need aatomid, mis asuvad erinevates kahekihilistes struktuurides (joonis 3c). mehaanilisel teel lõhestades võimalik saada elektroodi pinnal (111) orientatsiooniga tahk [60]. Täiendavalt on Bi(111) pind elektrokeemiliselt stabiilne (ei esine pinna rekonstruktsiooni ideaalse polarisatsiooni regioonis) [61,62], mistõttu on see valitud selles töös uuritavaks pinnaks.

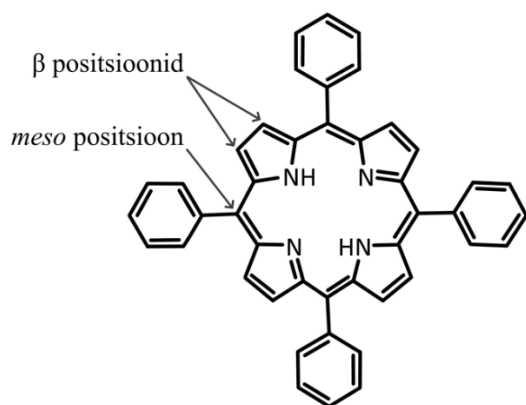
## 2.6 Porfüriinid

Tsüklilised tetrapürroolid on molekulid, mis koosnevad neljast pürrooli molekulist. Selle lihtsamaks näiteks on tetrapürrool [63]. Porfüriinid on oma nimetuse saanud kreeka keelest neile omase lilla värvuse tõttu. Koos oma derivaatidega kuuluvad nad orgaaniliste kromofooride klassi ja esinevad looduslikult nii taimedes kui ka loomades [64]. TPP on mittepolaarne heterotsükliline ühend, mis sünteesiti esimest korda 1935. aastal Rothemundi poolt [65].

Porfüriinidel esineb palju modifikatsioone, mille asukohad on kas  $\beta$ - või *meso*-asendites (joonis 4). Derivaatide paljususe tõttu on neid võimalik rakendada erinevates keskkondades ja erinevate rakenduste jaoks: katalüüs, biosensorid, energia salvestamine ja muundamine [66]. Näiteks on neid loodusliku fotokatalüütilise elektronilekande mehhanismi tõttu uuritud päikesepaneelide rakenduses [67]. Porfüriini tsükli keskel olevad neli lämmastiku aatomit loovad metalli aatomi sidumiseks tasku [68], mistõttu on varasemalt raua ja porfüriini komplekse uuritud CO<sub>2</sub> redutseerimisreaktsioonide katalüüsiks [69].

TPP lahustub mittepolaarsetes lahustites, näiteks kloroform ja benseen [70]. Lahuse keskkonnas konformatsioonilisest kohanemisest tulenevalt sõltub nende kuju vastava keskkonna omadustest. Näiteks on diheedrilised nurgad *meso*-asendatud (joonis 4) porfüriinidel 60° lähedal gaasifaasis, kuid vaakumis need vähenevad steeriliste efektide vähenemise tõttu [68].

Veel on oluline mõista porfüriinide käitumist adsorbaadi pinnal. Näiteks on TPP-d ja selle derivaate arvutuslikult uuritud HER-ide katalüüsil [71] ja on näidatud, et need omavad positiivset mõju HER elektrokatalüütilisele aktiivsusele klaassüsinikelektroodil adsorbeerununa [72].



**Joonis 4.** TPP struktuur ja enamlevinud modifikatsioonide asukohad.

## 2.7 Elektriline kaksikkiht

### 2.7.1 Elektrilise kaksikkihi mudelid

Adsorptsiooniks nimetatakse nähtust, kus lahuses olevad molekulid või ioonid liiguvad vedelik | tahkis piirpinnale. Selle tulemusena tekib kontsentratsiooni gradient ja adsorbeeruva ühendi kontsentratsioon piirpinnal erineb lahuse keskmisest kontsentratsioonist [73]. Adsorptsiooni ja protsesse piirpinnal kirjeldavad paljud mudelid, näiteks: Helmholtzi [74], Gouy-Chapmani [75,76], Sterni [77] ja Frumkin-Grahame [78] mudelid.

Adsorptsioon sõltub molekuli või iooni füüsikalise-keemilistest omadustest, lahendi polaarsusest, elektroodi polarisatsioonist ja elektroodi materjalist [73]. Adsorptsiooniprotsesse saab jagada nende olemuse põhjal kas spetsiifilisteks või mittespetsiifilisteks [79]. Spetsiifilise adsorptsiooni puhul interakteeruvad adsorbeeruvad ioonid tugevamalt elektroodi kristallvõrega (otsene kontakt elektroodiga) ning toimub adsorptsioon sisemisele Helmholtzi tasandile. Spetsiifiline adsorptsioon sõltub desolvateerimiseks vajaliku energia ja elektroodiga interakteerumise energia omavahelisest tasakaalust. Mittespetsiifiliselt adsorbeeruvad ioonid omavad solvaatkatet ja jäävad välimisele Helmholtzi tasandile. Seda kirjeldab Gouy-Chapmani mudel (difuusne kiht), mis ulatub kauguseni, kus ionide kontsentratsioon ühtlustub lahusefaasi ionide keskmise kontsentratsiooniga.

Helmholtzi välja töötatud EKK mudelis [74] on üks kiht positiivselt laetud osakesi negatiivselt laetud elektroodi pinna lähedal või vastupidi. Kihtidevaheline kaugus on võrdne osakeste raadiusega. Selle mudeli järgi muutub elektriline potentsiaal lineaarselt metalli pinna elektrilise

potentsiaali ( $\phi_m$ ) ja lahuse elektrilise potentsiaali ( $\phi_s$ ) vahel. Piirpinna mahtuvust kirjeldatakse paralleelse kondensaatori valemiga:

$$C_s = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{d}, \quad (1)$$

kus  $C_s$  on kondensaatori mahtuvus,  $\varepsilon$  ja  $\varepsilon_0$  on vastavalt keskkonna dielektriline läbitavus ja vaakumi dielektriline läbitavus ning  $d$  on kondensaatori plaatide vaheline kaugus (lahuses on tegemist elektroodi ja laengut varjestava elektrolüüdi ionide kihi vahelise kaugusega). Peamiseks probleemiks selle teooria puhul on ionide soojusliikumise mittearvestamine, mis tekitab ebakõla teooria- ja eksperimentaalandmete vahel.

Esimese soojusliikumist arvestava EKK teooria arendasid Gouy ja Chapman [75,76]. Selles teoorias ei esine tihedat kaksikkihti laetud pinna läheduses nagu see oli Helmholtzi omas. Laetud osakesed on pidevas soojusliikumises ja vastavalt pinnalaengule on anioonide või katioonide kontsentratsioon pinna lähedal suurem. Seega on potentsiaali muutus laetud elektroodi pinna ja lahuse vahel eksponentsiaalne. Selles teoorias on ioone käsitletud kui punktlaenguid ja potentsiaal on igas punktis defineeritud. Reaalsetes süsteemides aga esineb elektrivälja ebahühtlus, mis tuleneb ionide suurusel. Lisaks on ionidel solvaatkate, mida on samuti raske kirjeldada punktlaengutena, sest see muudab ionide efektiivset raadiust. Sellest lähtuvalt ei arvestata ionide suurte kontsentratsioonide korralioon-ioon vastastikmõju nii täpselt ja teooria kehtib pigem lahjade lahuste korral. Gouy-Chapmani teoorias on mahtuvus kirjeldatud valemiga:

$$C_{GC} = \frac{d\sigma}{d\phi} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{L_D} \cosh \frac{ze_0(\phi - \phi_{pzc})}{2kT}, \quad (2)$$

Valemis 2 on  $C_{GC}$  Gouy-Chapmani mahtuvus,  $\sigma$  on elektroodi laengutihedus,  $\phi$  on elektroodi laengutihedusele vastav potentsiaali muutus,  $\phi_{pzc}$  on elektriline potentsiaal, kui  $\sigma = 0$ ,  $k$  on Boltzmanni konstant,  $z$  on laenguarv,  $L_D$  on Debye pikkus,  $e_0$  on elementaarlaeng.

Sterni EKK teooria ühendas mõlemad eelnimetatud teooriad ja jagas elektrilise kaksikkihi kaheks [77], milles sisemine kiht (tihe kiht) põhineb Helmholtzi teoorial ja välimine kiht (difuusne kiht) Gouy-Chapmani teoorial. Tihedas kihis on potentsiaali muutus lineaarne, kuid difuusses kihis on elektrilise potentsiaali ja kauguse sõltuvus eksponentsiaalne. Erinevalt difuusse kihi ionidest ei osale tiheda kihi ionid soojusliikumises. Sterni teooria mahtuvuse valem esitatakse kujul:

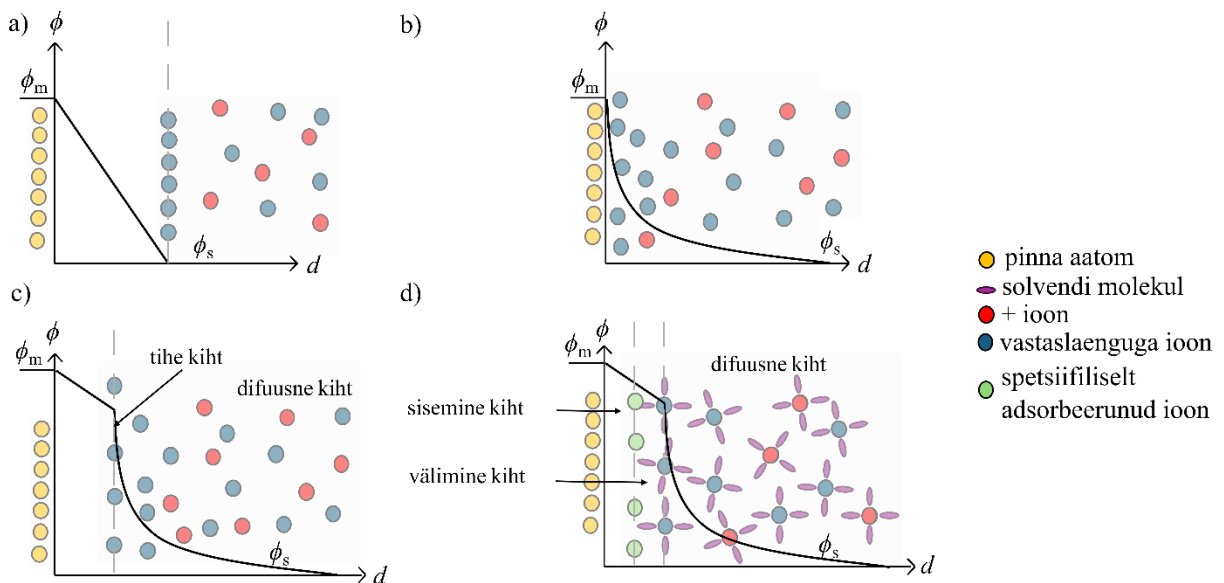
$$C = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}}, \quad (3)$$

kus  $C$  on mahtuvus,  $C_H$  on Helmholtzi kihi mahtuvus,  $C_{GC}$  on Gouy-Chapmani kihi mahtuvus.

Frumkin ja Grahame [78] arendasid Sterni EKK teooriat edasi ja jagasid omakorda tiheda kihi kaheks. Sisemises Helmholtzi kihis toimub spetsiifiline adsorptsioon ja välimises adsorbeeruvad solvaatkattega ümbritsetud ioonid mittespetsiifiliselt. Seega juhul, kui spetsiifiline adsorptsioon puudub, on pinna laeng kompenseeritud ainult difuusse ja välimise kihi poolt ning seda kirjeldatakse kahe järjestikku ühendatud kondensaatoriga (tiheda kihi ja difuusse kihi mahtuvus, valem 4). Teooria eelduseks oli, et EKK mahtuvus ei sõltu kontsentratsioonist vaid ainult laengust. Grahame mudeli korral on mahtuvus kirjeldatud valemiga:

$$C = \frac{1}{C_{\text{sisemine}}} + \frac{1}{C_{\text{välimine}}} + \frac{1}{C_{\text{difuusne}}}, \quad (4)$$

kus  $C$  on mahtuvus,  $C_{\text{välimine}}$  on Helmholtzi sisemise kihi mahtuvus,  $C_{\text{sisemine}}$  on Helmholtzi välimise kihi mahtuvus,  $C_{\text{difuusne}}$  on difuusse kihi mahtuvus.



**Joonis 5.** a) Helmholtzi mudel. b) Gouy-Chapmani mudel. c) Sterni mudel. d) Frumkin-Grahame mudel.

## 2.7.2 Elektriline kaksikkiht ioonsetest vedelikes

IL-ides koosneb elektriline kaksikkiht täielikult ioonidest, mis kompenseerivad elektroodi pinnalaengut. Sellisel juhul on eelnevalt kirjeldatud mudelite kasutamine raskendatud, kuna

puudub solvent ja ionide kontsentratsioon on suur. Üldist trendi saab kvalitatiivselt kirjeldada Kornyshevi poolt loodud keskvälja teooria edasiarenduse kaudu, mis annab ülevaate EKK struktuurist ja muutusest elektrilise potentsiaali mõjul [80,81].

EKK mahtuvuse sõltuvus potentsiaalst on nähtav  $C_d$  ja  $E$  kõveral [82], seega tavaliselt on IL-ides eksperimentaalselt mõõdetud  $C_d$  kõver kella- või kaamelikujuline, mida kinnitavad ka tihedusfunktsionaali teooria ja arvutuslikud meetodid [83,84].  $C_d$  mõõtmine on IL-ides raskendatud sõltuvalt nende spetsiifilisest adsorptsioonist [85,86], elektroodi materjalist, morfoloogiast, ionide kujust ja suurusest [87]. Kaamelikujulisel mahtuvusgraafikul esineb kaks maksimumi, kuid kellakujulisel kõveral esineb üks maksimum null-laengu potentsiaali lähedal. Kaamelikujulist  $C_d$  kõvera kuju saab selgitada Gouy-Chapmani-Sterni (GCS) teooriaga, kus  $C_d$  suureneb kuni jõutakse Helmholtzi kihi piirini. Kellakujulist  $C_d$  kõverat GCS teooria ei selgita, kuna GCS teooria eeldab, et dimensioonitud ionid varjutavad täielikult elektroodi elektrivälja. Reaalsuses on ionidel suurus ja seetõttu on nende kohalik kontsentratsioon limiteeritud [88].

## 2.8 TPP adsorptsioon

Orgaanilised molekulid moodustavad kõrgelt struktureeritud isemoodustuvaid monokihte (SAM, *self-assembled monolayers*), mille omadusi muutes on võimalik pinda funktsionaliseerida [89].

TPP adsorptsiooni vaakumis on uuritud kõrgelt orienteeritud pürolüütilisel grafiitelektroodil (HOPG, *highly orientated pyrolytic graphite*) [90]. HOPG-il toimus SAM-ide moodustumine, kus TPP kontsentratsiooni tõstes paiknesid TPP molekulid paralleelselt pinnaga ja keskmine molekulide vahe oli 1 nm. Suuremal kontsentratsioonil toimus mitmekihiline adsorptsioon ja veel kõrgematel kontsentratsioonidel tekkisid TPP aglomeraadid [90]. TPP adsorptsiooni Ag(111) pinnal uurides leiti, et SAM-i moodustamine toimub van der Waalsi, elektrostaatiliste ja CH- $\pi$  interaktsioonide kombinatsioonina [91]. Molekulide orientatsiooni pinnal määras peamiselt CH- $\pi$  interaktsiooni tugevus. Laenguülekande toimumine Cu(111) pinna ja TPP vahel viis elektrostaatilise tõukejõu tekkeni ja monokihti ei moodustunud. Seda protsessi ei esinenud TPP | Ag(111) ega TPP | Au(111) süsteemides elektroodi pinnale moodustunud TPP monokihtidel, kuna neis erineb orbitaalne kattumine võrreldes TPP | Cu(111) süsteemiga [91]. Cu(111) elektroodis on  $d_z^2$  ja  $4s$  orbitaalid kõige välimised, kuid Ag(111) ja Au(111) korral on ainult  $5s$  ja  $6s$  orbitaalid. Seega on Cu(111) pinnal palju suurem ristlõikeline kattumine

adsorbeerunud TPP orbitaalidega. Varasemalt on Ag(111) pinnal mõõdetud skaneeriva tunnelmikroskoobiga TPP monokihi tsentrite vaheliseks kauguseks 13.9 Å [91].

TPP ja selle derivaadi tetra-(4-klorofenüül)porfüriini mõju on uuritud samuti Fe korrosiooni inhibeerimisel [92]. Leiti, et sarnaselt HOPG-i pinnale vaakumis, moodustuvad Fe pinnale SAM-id TPP ja etüülatsetaadi lahuses, mida kinnitati Fourier'i teisendus infrapuna spektroskoopia meetodiga. Lisaks uuriti elektrokeemiliste mõõtmistega korrosiooni H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses, kus kirjeldati lahuses hoidmise aja mõju olulisust. Järeldati, et pikemal adsorptsioonikihi moodustumise ajal on parem mõju korrosiooni inhibeerimisele [92].

TPP adsorptsiooni on uuritud ka Mg-ioon patareide kasutusel, kus adsorbeerunud TPP kiht vähendas passiveeriva SEI teket magneesiumist anoodi pinnal, mida kinnitas röntgen fotoelektronspektroskoopia analüüs [3]. TPP kiht metalli pinnal vähendas oluliselt polarisatsiooni pinget (takistust) – see mitte ainult ei kaitsenud Mg metallektroodi pinda ning takistanud SEI moodustumist, vaid vähendas ka desolvatatsiooni energiabarjääri. Seega tänu TPP lisamisele kahekordistati Mg-ioon patarei tööiga [3].

## 2.9 UV-Vis spektrofotomeetria

Spektrofotomeetriline meetod põhineb lahuste erineva elektromagnetilise kiirguse neelduvuse analüüsimisel. Mõõtmiseks kasutatav elektromagnetilise kiirguse lainepikkus jääb ultraviolettkiirguse ja nähtava kiirguse lainepikkus vahemikku 200 – 760 nm. Põhiline neeldumine tekib orgaanilistest ühenditest kuna neis olevates konjugeeritud funktsionaalrühmades toimub neeldumine paremini. Anorgaaniliste ühendite neelduvus on enamasti minimaalne UV-Vis spektri alades.

Lahuste valmistamisel on esmalt oluline näidata, et TPP lahustub uuritavas lahuses ja selleks sobib UV-Vis spektrofotomeetria. Porfüriinidel on väga intensiivsed neeldumisalad vahemikus 380 – 500 nm, mida kutsutakse Soret'i või B-ribadeks. Pikematel lainepikkustel on vahemikus 500 – 750 nm Q-ribad, mis on märgatavalt nõrgemad võrreldes B-ribadega [93]. Porfüriinide absorptsiooni piigid tolueenis asuvad 420 nm ja 548 nm juures [94]. EMImBF<sub>4</sub> absorptsiooni maksimum asub 213 nm juures [95]. Samuti on teistel 1-etüül-3-metüülimidasoolium katioonil põhinevatel IL-idel absorptsiooni maksimum 215 nm lähedal [95]. Seega absorptsiooni piigid ei kattu IL-ide ja TPP vahel, mistõttu on UV-Vis spektrofotomeetria hea meetod TPP lahustuvuse hindamiseks.

## 2.10 Tsükliline voltamperomeetria

Tsükliline voltamperomeetria (CV, *cyclic voltammetry*) on elektrokeemiline uurimismeetod, kus tsükleeritakse elektroodi potentsiaali ( $E$ ) eelmääratletud vahemikus ja laotuskiirusel ( $v$ ) ning mõõdetakse voolu [96]. Mõõdetud voolu jagamisel elektroodi pindalaga saadakse voolutihedus ( $j$ ). CV meetodi puhul määratakse elektroodi potentsiaali võrdluselektroodi suhtes ning  $v$  vastab potentsiaali muutmise kiirusele ajaühikus. CV meetod on eelkõige kasutusel süsteemi oksüdeerimis- ja redutseerimisprotsesside uurimisel. Elektroodi potentsiaali järkjärgult negatiivsemaks muutes tekkivaid voolu miinimume nimetatakse redutseerimispiikideks ja positiivsel suunal liikudes tekkinud voolu maksimume oksüdeerimispiikideks. Kui laenguülekandele vastav oksüdeerimis- ja redutseerimisprotsess on keemiliselt ja elektrokeemiliselt pöörduv, siis on kahe piigi vahe 57 mV 25°C juures. Keemiliselt pöörduvaks loetakse protsessi, mil redutseerumisel tekkinud ühend viiakse vastupidise suunaga skaneerimisel kõrvalprodukti asemel uuesti lähteaineks.

## 2.11 Elektrokeemiline impedantspektroskoopia

Elektrokeemiline impedantspektroskoopia (EIS) on elektrokeemia meetod, millega karakteriseeritakse elektrolüüdi ja elektroodi piirpinnal toimuvaid protsesse. EIS-i abil uuritavad süsteemid ja neis toimuvad protsessid on näiteks kütuseelemendid, akud, metallide korrosioon ja päikesepaneelid. Eksperimentaalselt mõõdetud sagedusspekter iseloomustab erinevatel vahelduvvoolu sagedustel ( $f$ ) limiteerivat protsessi. Lisaks on võimalik mõõtmisandmetele erinevaid elektriskeeme sobitades omistada füüsikalist sisu sagedusspektri karaktersetele muutustele. Seega EIS meetodiga saab kirjeldada adsorptsioonilisi protsesse laetud piirpindadel [97].

Vahelduvvoolu korral sõltuvad kõik Ohmi seaduse komponendid ( $U = IR$ )  $f$ -ist. Seetõttu kasutatakse  $U$  ja  $I$  sagedusliku sõltuvuse kirjeldamiseks takistuse asemel impedantsi. Elektrilise süsteemi osad käituvad erinevalt sõltuvalt vahelduvvoolu  $f$ -ist ja nende karaktersest ajakonstandist ( $\tau$ ). Protsessi ajakonstant antakse kujul:

$$\tau = RC, \quad (5)$$

kus  $R$  on takistus ja  $C$  on mahtuvus. Seega on impedants ( $Z$ ) funktsioon nurkkiirusest ( $\omega$ ) ja ajast ( $t$ ) ning arvutatakse järgmise valemiga:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)}. \quad (6)$$

Sõltuvus  $\omega$  ja  $f$ -i vahel on järgmine:

$$f = \frac{\omega}{2\pi} \quad (7)$$

Impedantsi mõõtmisel rakendatakse väikseamplituudilist sinusoidaalset pingemuutu eri  $f$ -idel ja mõõdetakse tekkinud voolu muutust või vastupidi. Kui rakendatav pinge on  $E(t) = E_m \sin(\omega t)$ , siis mõõdetavaks vooluks on  $j(t) = j_m \sin(\omega t - \theta)$ . Üks põhilisi eeldusi EIS meetodi rakendamisel on, et voolu ja pinge muutus oleks lineaarne. See eeldus ei kehti, kui rakendatava voolu või pinge amplituud on liiga suur. Mida väiksem on amplituud, seda lineaarsemaks muutub voolu ja pinge suhe. Impedants väljendub järgnevalt:

$$Z = Z' + jZ'', \quad (8)$$

kus  $Z$  on impedants vastaval  $f$ -il ning  $Z' = |Z|\cos(\theta)$  ja  $Z'' = |Z|\sin(\theta)$  on vastavalt impedantsi reaali- ja imaginaariosad. Mõõdetava voolu ja rakendatava pinge omavahelist nihet kirjeldab faasinurk ( $\theta$ ), mis iseloomustab keemilisi või elektrokeemilisi protsesse:

$$\theta = \tan^{-1} \frac{Z''}{Z'}. \quad (9)$$

$|Z|$  on impedantsi moodul, mida arvutatakse valemiga:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}. \quad (10)$$

Kui sinusoidaalset pinget rakendada takistile, siis süsteemile antav pinge ja tekkiv vool on samas faasis. Seega avaldub takisti impedants kui:

$$Z_R(\omega) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = R. \quad (11)$$

Kui rakendada pinget kondensaatorile, siis on faasinihe  $90^\circ$  ja kondensaatori impedants avaldub kui:

$$Z_C(\omega) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{1}{i\omega C}. \quad (12)$$

Impedantsi andmetega saab koostada ekvivalentse elektriskeemi, mis luuakse Kirchoffi reeglite järgi. Pinna järjestikmahtuvus on esitatud kujul, kus kompenseerimata takisti  $R$  ja kondensaator  $C$  asetsevad järjestikku [97]:

$$C_s = -(Z''2\pi f)^{-1}. \quad (13)$$

### 3 Eksperimentaalne osa

Kõik selle töö käigus kasutatavad IL-ide lahused valmistati ja kaaluti toatemperatuuril, inertgaasi atmosfääriga ( $\text{H}_2\text{O} < 0,3 \text{ ppm}$ ,  $\text{O}_2 < 0,2 \text{ ppm}$ ) kindakapis. Katsetes kasutatud IL-id olid: EMImBF<sub>4</sub> (Sigma-Aldrichi, *for electrochemistry*, puhtus  $\geq 99,0\%$ ,  $\text{H}_2\text{O} \leq 200 \text{ ppm}$ ), BMPyrFSI (Solvionic, 99,5%), EMImFSI (Solvionic, 99,9%). TPP (TCI, puhtus  $> 99,0\%$ ), lahuseid kuumutati kindakapis peale valmistamist kuni  $50^\circ\text{C}$ . TPP lahustuvust hinnati UV-Vis spektrofotomeetria abil Nanodrop 2000c (Thermo Scientific) instrumendiga.

Tööelektroodina kasutati Bi(111) monokristall elektroodi (Mateck), mis poleeriti elektrokeemiliselt enne igat eksperimenti. Poleerimiseks kasutati küllastunud KI (Sigma-Aldrich, BioUltra, puhtus  $\geq 99,5\%$ ) + 0,5% HCl (Merck, Suprapur, 30% lahus) vesilahust.

Kõik EIS mõõtmised viidi läbi kolme elektroodiga elektrokeemilises rakus. Rakk koos suure pinnaga Pt võrgust abielektroodiga pesti enne katset kontsentreeritud väävelhappe lahuses (Lachner, 96%), kuhu lisati vesinikperoksiidi (Sigma Aldrich, 30%). Rakku keedeti 30 min ja pärast pesti MilliQ<sup>+</sup> vees ning loputati lämmastikhappes. Seejärel kuumutati uuesti väävelhappe ja peroksiidi segus 30 min, loputati MilliQ<sup>+</sup> veega ja kuivatati 24 h ahjus enne raku kindakappi sisestamist.

Võrdluselektroodina kasutati Ag | AgCl elektroodi (Ag traat kaeti AgCl-iga vahetult enne katset 0,1 M HCl lahuses ja kuivatatud inertgaasi voolus), mis oli otseses kontaktis IL-iga läbi Luggini kapillaari. Võrdluselektroodil toimub paralleelselt kaks pöörduvat reaktsiooni:



Selle elektroodi Nernsti võrrand avaldub järgmiselt:

$$E = E^0 - 2,303 \frac{RT}{nF} \log([\text{Cl}^-]), \quad (16)$$

kus  $E^0$  on elektroodi standardpotentsiaal,  $n$  on reaktsioonis osalevate elektronide arv,  $R$  on universaalne gaasi konstant,  $T$  on temperatuur,  $F$  on Faraday konstant ja  $[\text{Cl}^-]$  on kloriidioonide kontsentratsioon [98].

CV ja EIS mõõtmised viidi läbi kasutades Autolab PGSTAT204 potentsiostaati koos FRA 32M EIS mooduliga ja Nova 1.10 tarkvaraga. EIS ja CV mõõtmiste jaoks viidi tööelektrood rakku potentsiaali  $E = -0,6 \text{ V}$  juures, misjärel oodati voolu stabiliseerumist. EIS mõõtmiste jaoks

rakendati vahelduvvoolu sinusoidaalset lainet amplituudiga 5 mV. EIS mõõtmised olid vahemikus  $0,1 \text{ Hz} < f < 100 \text{ kHz}$ , tihedusega 15  $f$  dekaadi kohta. Eeldusel, et takisti ja kondensaator on ühendatud järjestikku, arvutati elektroodi piirpinna mahtuvus kasutades valemit 16.

EMImFSI ja BMPyrFSI lahuste puhul mõõdeti peale katset ferrotseeni (Fc) (Alfa Aesar, 99%) redutseerimise ja oksüdeerumise piikide asukohad ning edasised andmed esitati Fc oksüdeerumis/redutseerumis potentsiaali arvesse võttes.

Töö autor viis elektrokeemilised mõõtmised läbi järgmistes süsteemides: EMImBF<sub>4</sub> + TPP, EMImFSI, EMImFSI + TPP, BMPyrFSI, BMPyrFSI + TPP. Lisandita EMImBF<sub>4</sub> süsteemi mõõtis juhendaja. Kõik spektrofotomeetrilised mõõtmised viidi läbi töö autori poolt.

## 4 Tulemused ja analüüs

### 4.1 1-etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraat

EMImBF<sub>4</sub> | Bi(111) elektrokeemiline stabiilsusvahemik on  $-1,31 \text{ V} < E < -0,31 \text{ V}$  (joonis 6a). Kõik mõõdetud potentsiaalid on antud Fc<sup>+</sup>/Fc suhtes. Varasemad uuringud on ideaalse polariseeritavuse ala EMImBF<sub>4</sub> | Bi(111) süsteemis kirjeldanud vahemikus  $-1,10 \text{ V} < E < 0,00 \text{ V}$  [99]. Erinevus kirjanduse ja mõõdetud andmete vahel võib tuleneda asjaolust, et eri IL-i partiid võivad sisaldada väikesel hulgal lisandeid. Vesilahustes on näidatud, et Bi(111) monokristalli ideaalse polariseeritavuse ala on vahemikus  $-1,60 \text{ V} < E < -0,55 \text{ V}$  [100]. Esimeses etapis hinnati süsteemi stabiilsust CV abil, et määrata potentsiaalivahemik, kus ei toimu eksponentsiaalset voolu tõusu või langust, mis viitaks laenguülekandega protsessile. Mõõtmiseks valitud potentsiaalivahemik võimaldab kirjeldada adsorptsiooniprotsesse [101].

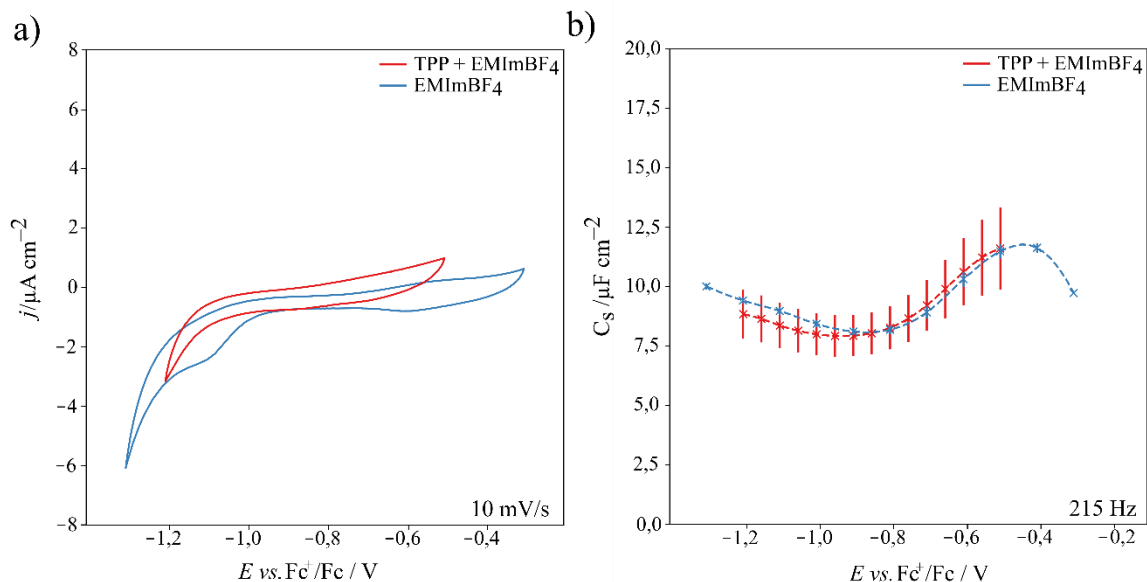
Positiivsematel potentsiaalidel ( $E > -0,41 \text{ V}$ ) toimub Bi metalli oksüdeerumine, mida on varasemalt IL-ides seostatud Bi *sp*-metalliliste omadustega [99]. Negatiivsematel potentsiaalidel ( $E < -1,11 \text{ V}$ ) hakkab EMImBF<sub>4</sub> mõõdetud redutseerumisvool tõusma, mida on seostatud esinevate lisandite redutseerumisega.

TPP lisandiga süsteemis hakkab negatiivses suunas potentsiaali muutudes redutseerumisvool tõusma juba  $-1,01 \text{ V}$  juures (joonis 6a). EMImBF<sub>4</sub> + TPP | Bi(111) süsteemis on elektrokeemiline stabiilsusvahemik  $-1,21 \text{ V} < E < -0,51 \text{ V}$ . Võrreldes *j* väärtusi EMImBF<sub>4</sub> | Bi(111) süsteemiga on näha süsteemis muutust, äärmistel potentsiaalidel hakkab *|j|* varem kasvama. Tsüklilise voltamperomeetria graafikul puuduvad EMImBF<sub>4</sub> + TPP | Bi(111) korral karakterised redokspiigid, mida on varasemalt kirjeldatud diklorometaanis Pt elektroodi pinnal Ag/AgCl võrdluselektroodi kasutades [102]. Seal asusid TPP oksüdeerumispigid  $1,00 \text{ V}$  ja  $1,34 \text{ V}$  juures ning redutseerumispigid  $-1,23 \text{ V}$  ja  $-1,54 \text{ V}$  juures [102].

EMImBF<sub>4</sub> | Bi(111) mahtvusgraafik ei erine märgatavalt EMImBF<sub>4</sub> + TPP | Bi(111) süsteemi mahtvusgraafikust  $215 \text{ Hz}$  juures (joonis 6b). See viitab TPP adsorptsiooni protsesside puudumisele ja selle mittelahustuvusele EMImBF<sub>4</sub>-s, mida kinnitavad ka spektrofotomeetrilised mõõtmised (lisa 1, joonis L-1). Mõlema süsteemi korral jääb mahtvus vahemikku  $8$  kuni  $12 \mu\text{F cm}^{-2}$ . Varasemalt on näidatud, kuidas EMImBF<sub>4</sub> | Sb(111) süsteemis tekib orgaanilise aine lisamisel pseudomahtvuslik piik (elektrilise kaksikkihi reorganiseerimine) [103], mida uuritavas süsteemis ei esinenud. Tüüpiliseks orgaanilise aine adsorbeerumise tunnuseks on mahtvuse lagus, mida aga ei esine EMImBF<sub>4</sub> + TPP | Bi(111)

süsteemi korral. Varasemalt on 4,4'-bipüridiini (4,4'BP) lisamisel EMImBF<sub>4</sub> -le näidatud Cd(0001) elektroodil, et madalatel lisandi kontsentratsioonidel esines mahtuvuse väärtuste langus ja suurematel 4,4'BP kontsentratsioonidel oli mahtuvuse langus koos reorganiseerumisele viitava maksimumiga [104]. 4,4'BP adsorptsiooni on uuritud ka EMImBF<sub>4</sub> | Bi(111) süsteemis, kus esines CV graafikul redutseerumiskiik -0,97 V juures ja oksüdeerumiskiik -0,90 V juures. Mahtuvuste väärtustel oli 0,5% ja 1,0% lisandi sisaldusega lahuses näha mahtuvuse langust. Pseudomahtvuslik piik esines mahtuvusgraafikul 0,5% lisandiga lahuses potentsiaalil  $E = -0,95$  V ja 1,0% lahuses potentsiaalil  $E = -0,90$  V [105]. Lisaks on kirjeldatud vesilahustes Bi(111) pinnal mahtuvuse langust 4,4'BP kontsentratsiooni suurendamisel ja pseudomahtvuslike piikide teket [100]. Neid orgaaniliste ainete adsorptsioonile omaseid tunnuseid ei ole näha mahtuvuse väärtustes, seega võib eeldada, et TPP ei adsorbeeru ega lahustu piisavalt suures osas, et süsteemi mõjutada.

Nii EMImBF<sub>4</sub> | Bi(111) kui ka EMImBF<sub>4</sub> + TPP | Bi(111) mahtuvusgraafikul on minimaalne mahtuvuse väärtus -0,81 V juures ning kasvab mõlemas suunas (joonis 6b). Positiivsemas suunas on mahtuvuse kasv kiirem (vahemikus  $-0,81$  V  $< E < -0,51$  V, kasvab vahemikus  $8 \mu\text{F cm}^{-2} - 10 \mu\text{F cm}^{-2}$ ) kui negatiivsel suunal ( $-0,81$  V  $< E < -1,21$  V). Selline kaamelikujuline mahtuvusgraafik langeb kokku teoreetiliselt kirjeldatud Kornyshevi keskvälja teooriaga [88].

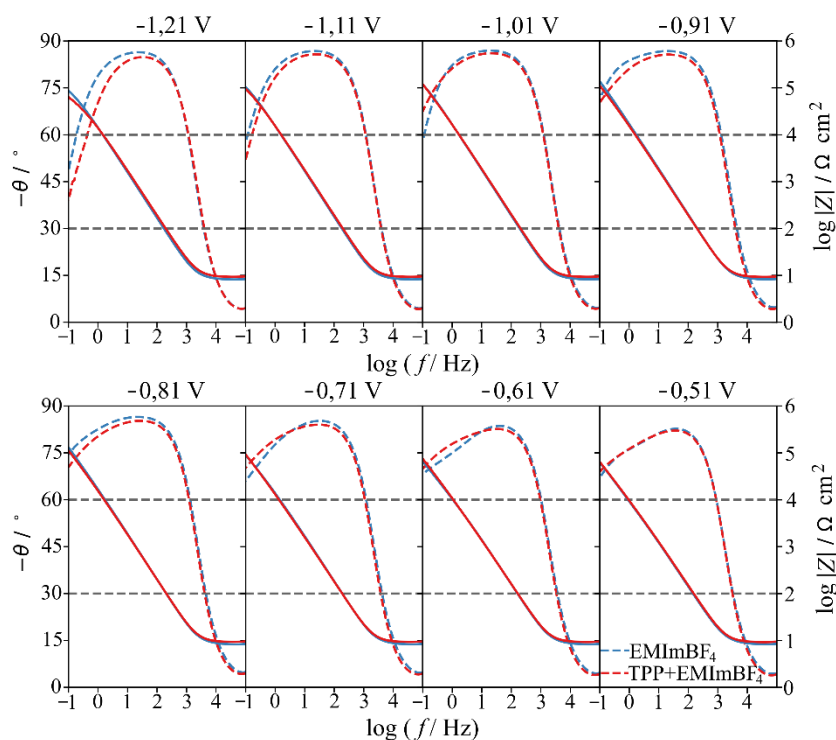


**Joonis 6. a)** Tsüklilise voltamperomeetria  $j$  ja  $E$  sõltuvusgraafikud EMImBF<sub>4</sub> | Bi(111) (sinine) ja EMImBF<sub>4</sub> + TPP | Bi(111) (punane) süsteemidel laotuskiirusel 10 mV/s. **b)** Järjestikmahtuvuse  $C_s$  ja potentsiaali  $E$  sõltuvusgraafikud EMImBF<sub>4</sub> | Bi(111) (sinine) ja EMImBF<sub>4</sub> + TPP | Bi(111) (punane) süsteemide jaoks  $f = 215$  Hz.

Bode diagrammidel on kujutatud  $\theta$  sõltuvused  $f$ -st erinevate potentsiaalide juures (joonis 7). Teooria kohaselt  $0^\circ$  juures käitub süsteem takistina,  $45^\circ$  juures toimuvad segakineetilised (difusioonilised) protsessid ja  $90^\circ$  juures käitub süsteem kondensaatorina [97].

Positiivsematel potentsiaalidel ( $E > -1,01$  V) on  $|\theta|$  erinevus kahe süsteemi vahel minimaalne. Mida positiivsemaks potentsiaal muutub, seda suuremale  $f$ -le ( $20$  Hz  $< f < 40$  Hz) nihkub faasinurga absoluutväärtuse maksimum, mis saavutab väärtuse  $86^\circ$  ( $E = -0,81$  V). Kõrgematel  $f$ -idel ( $f > 1000$  Hz) langevad  $|\theta|$  väärtused lisandiga ja lisandita süsteemi vahel kokku. Selles  $f$  piirkonnas toimuvad kiire iseloomuga protsessid, näiteks EKK laadumine, ehk elektroneutraalsuse taastumine läbi ionide ümberpaiknemise. See tähendab, et TPP lisand ei mõjuta süsteemis EKK laadumist.

Negatiivsemate potentsiaalide ( $E < -1,21$  V) juures on madalsageduslikus osas  $|\theta|$  madalam mõlema süsteemi puhul, viidates difusioonilimeeritud protsesside suuremale osakaalule. Vahemikus  $10$  Hz  $< f < 100$  Hz on mõlemad süsteemid adsorptsioonilimeeritud.



**Joonis 7.** Bode diagrammid (tähistatud punktiirjoonega) ja  $|Z|$  sõltuvus  $\log f$ -ist (tähistatud täisjoonega) EMImBF<sub>4</sub> | Bi(111) (sinine) ja EMImBF<sub>4</sub> + TPP | Bi(111) (punane) süsteemidel.

Log  $|Z|$  ja  $\log f$  sõltuvusgraafikult tõusu arvutades, saab  $-\alpha$  väärtuse. Kui  $\alpha$  väärtus on 1, siis on tegu ideaalselt mahtuvusliku protsessiga ja  $|\theta| = 90^\circ$  [106]. Lisaks  $|\theta|$  ja  $\log f$  analüüsimisele annab  $\log |Z|$  ja  $\log f$  sõltuvusgraafiku uurimine ülevaate toimuvate protsesside iseloomust

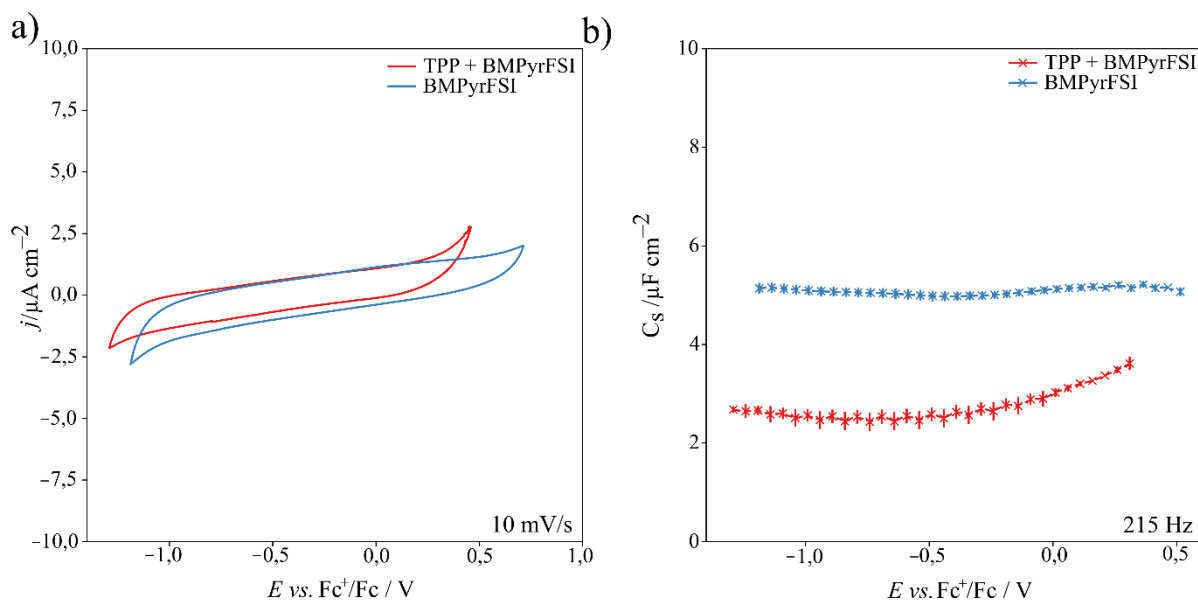
laiemas  $f$ -ide vahemikus.  $|Z|$  tõusude väärtused vahemikus  $0,1 \text{ Hz} < f < 1 \text{ kHz}$  on toodud lisa 2-s tabel 1-s. Lisandiga süsteemis jäid tõusu väärtused vahemikku  $-0,94$  kuni  $-0,90$ . Lisandita süsteemis olid vastavad väärtused veidi kõrgemad, jäädes vahemikku  $-0,96$  kuni  $-0,90$ . See näitab, et mõlemas süsteemis on mõningane kõrvalekalle ideaalsest mahtuvuslikust protsessist ja TPP-l olulist mõju  $|Z|$  tõusude väärtustele ei ole. Kõrgsageduslikus alas toimuvad põhiliselt EKK laadumisprotsessid, kus  $\log |Z|$  tõusud on 0-i lähedal ja süsteem käitub takistina [107].

Nyquisti graafikutelt, mis on toodud lisa 3 on näha, et kõrgsageduslik ( $f = 100 \text{ kHz}$ )  $Z'$  takistus lisandiga süsteemis väiksem kõikidel  $E$  väärtustel. See viitab elektrolüüdi juhtivuse paranemisele  $\text{EMImBF}_4 + \text{TPP} | \text{Bi}(111)$  süsteemis.

## 4.2 1-butüül-1-metüülpürrolidiinium bis(flurosulfonüül)imiid

$\text{BMPyrFSI} | \text{Bi}(111)$  süsteemi elektrokeemiline stabiilsusvahemik on  $-1,10 \text{ V} < E < 0,60 \text{ V}$  (joonis 8a). See teeb  $\text{BMPyrFSI}$  elektrokeemiliselt stabiilse vahemiku lauseks  $1,70 \text{ V}$ , mis erineb märgatavalt klaassüsinikelektroodil mõõdetud vahemikust ( $5,10 \text{ V}$ ) [53,54].  $\text{BMPyrFSI} + \text{TPP} | \text{Bi}(111)$  elektrokeemiliselt stabiilne vahemik on väiksem kui lisandita IL-il, olles  $-1,25 \text{ V} < E < 0,30 \text{ V}$  (joonis 8a). Kõik potentsiaalid on  $\text{BMPyrFSI} | \text{Bi}(111)$  ja  $\text{BMPyrFSI} + \text{TPP} | \text{Bi}(111)$  süsteemi puhul antud  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  suhtes. TPP lisamisel ei ole tsüklilise voltamperomeetria tulemuste puhul märgatavaid laenguülekandest põhjustatud protsesse, kuid elektrokeemiliselt stabiilse vahemiku muutus viitab TPP lisandi mõju olemasolule süsteemis. Varasemalt on kirjeldatud  $\text{Bi}(111)$  elektroodi pinnal toimuvaid oksüdeerumis/redutseerumis- ja reorganisatsiooni piike CV graafikul [102,105], mida uuritavas süsteemis ei esine.

$\text{BMPyrFSI} | \text{Bi}(111)$  mahtuvus on ligikaudu  $5 \mu\text{F cm}^{-2}$  ( $215 \text{ Hz}$ ),  $\text{BMPyrFSI} + \text{TPP} | \text{Bi}(111)$  süsteemi mahtuvus on madalam, jäädes  $2,5 - 3,5 \mu\text{F cm}^{-2}$  vahemikku ( $215 \text{ Hz}$ ) (joonis 8b). Võrreldes  $\text{BMPyrFSI} + \text{TPP} | \text{Bi}(111)$  ja  $\text{EMImBF}_4 + \text{TPP} | \text{Bi}(111)$  süsteeme, siis  $\text{BMPyrFSI} + \text{TPP} | \text{Bi}(111)$  puhul on näha selge mahtuvuse väärtuste langus, mida  $\text{EMImBF}_4 + \text{TPP} | \text{Bi}(111)$  puhul ei esinenud. Mahtuvuse langust võib selgitada TPP adsorptsioonilise kihi tekkimisega  $\text{Bi}(111)$  pinnale, mille tõttu suureneb ionide kaugus laetud pinnast. Sellist mahtuvuse langust orgaaniliste ainete adsorptsiooni tõttu on varasemalt kirjeldatud erinevatel monokristallidel [103,105,108,109]. Seega on  $\text{BMPyrFSI} + \text{TPP} | \text{Bi}(111)$  süsteemis mõõdetud mahtuvusgraafikul näha TPP lisandi mõju (võrreldes  $\text{EMImBF}_4 + \text{TPP} | \text{Bi}(111)$  süsteemiga) tänu suuremale orgaanilise aine kontsentratsioonile lahuses. Suhtelise lahustuvuse hindamiseks kasutati UV-Vis meetodit, mille tulemused on lisa 1 joonisel L-2.



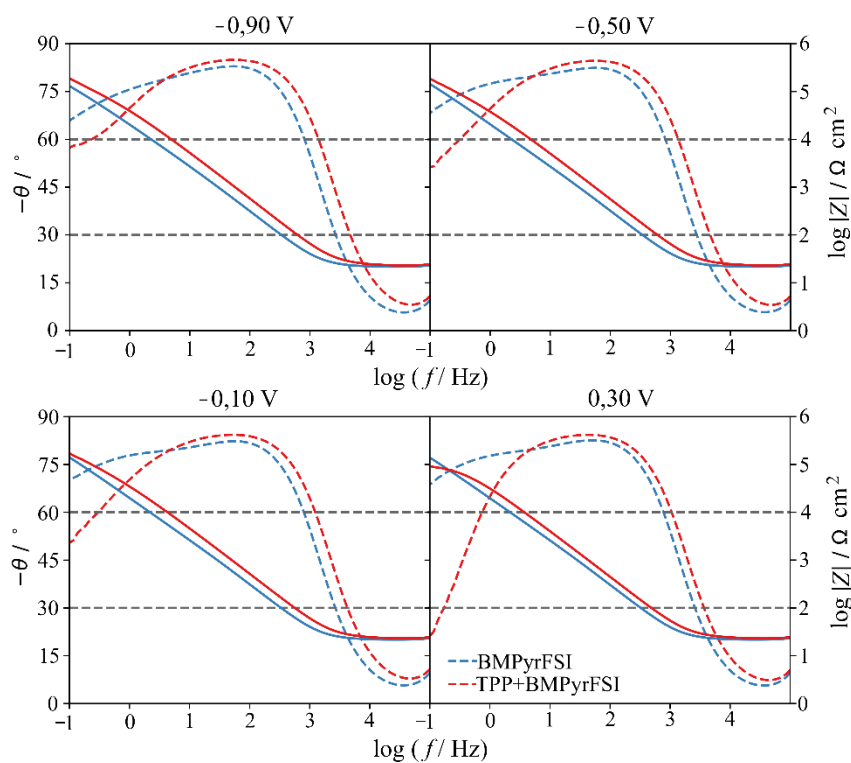
**Joonis 8. a)** Tsüklilise voltamperomeetria  $j$  ja  $E$  sõltuvusgraafikud BMPyrFSI | Bi(111) (sinine) ja BMPyrFSI + TPP | Bi(111) (punane) süsteemidel laotuskiirusel 10 mV/s. **b)** Järjestikmahtuvuse  $C_s$  ja potentsiaali  $E$  sõltuvusgraafikud BMPyrFSI | Bi(111) (sinine) ja BMPyrFSI + TPP | Bi(111) (punane) süsteemide jaoks  $f = 215$  Hz.

Lisandiga süsteemis on kesksageduslikus alas ( $10 \text{ Hz} < f < 1 \text{ kHz}$ )  $|\theta|$  kõrgem kõikidel potentsiaalidel võrreldes lisandita BMPyrFSI-ga (joonis 9). Siiski, selles vahemikus on mõlemas süsteemis toimuvad protsessid adsorptsioonilimeeritud. Kesksageduslikus alas on kõikidel potentsiaalidel  $|\theta|$  maksimum (50 Hz juures) BMPyrFSI | Bi(111) süsteemis  $82^\circ$  ja BMPyrFSI + TPP | Bi(111) süsteemis  $84^\circ$ . Madalsageduslikus alas ( $f < 10 \text{ Hz}$ ) on kõikidel potentsiaalidel mõõdetud  $|\theta|$  väärtused BMPyrFSI | Bi(111) süsteemis kõrgemad kui TPP lisandiga süsteemis. See viitab TPP lisandi tõttu toimuvatele aeglasele segakineetilistele või difusioonilistele protsessidele.

Kõrgsageduslikus alas ( $f > 1 \text{ kHz}$ ) on mõlemas süsteemis kõikidel mõõdetud potentsiaalidel limiteerivaks EKK laadumine, sest  $|\theta|$  väärtused on madalad ja  $\log |Z|$  tõusu väärtused on nulli lähedal. Antud sagedusvahemikus on TPP lisandiga süsteemi  $|\theta|$  lisandita süsteemist kõrgem. Sellest võib järeldada, et EKK laadumine toimub TPP lisandiga süsteemis kiiremini. Sellist nähtust ei esinenud EMImBF<sub>4</sub> + 4,4'BP | Bi(111) süsteemis, kus  $|\theta|$  väärtused olid lisandiga süsteemis madalamad lisandita IL-iga süsteemist [105].

BMPyrFSI | Bi(111) ja BMPyrFSI + TPP | Bi(111) süsteemide Nyquisti graafikutelt (lisa 4) on näha lisandiga süsteemis suuremat  $Z'$  kõrgsageduslikku ( $f = 100 \text{ kHz}$ ) takistust. See viitab elektrolüüdi juhtivuse langusele TPP lisamisel BMPyrFSI-le.

Eraldi tuleb rõhutada mõõdetud potentsiaalvahemiku äärmisel potentsiaalil ( $E = 0,30$  V) esinevat  $|\theta|$  väärtuste langust  $f = 0,1$  Hz juures, mis viitab segakineetilisele käitumisele (koos laenguülekanne protsessidega) TPP lisandiga süsteemis. Sama järeldust kinnitavad ka  $|Z|$  tõusu väärtused TPP lisandiga süsteemis, kus esineb suurem kõrvalekalle mahtuvuslikust käitumisest võrreldes lisandita IL-i väärtustega. Lisandita süsteemis on  $0,1 \text{ Hz} < f < 1 \text{ kHz}$  tõusud vahemikus  $-0,89$  kuni  $-0,90$ , lisandiga süsteemis  $-0,89$  kuni  $-0,87$  ( $|Z|$  tõusud on toodud lisa 2. tabelis 2). Vahemikus  $0,1 \text{ Hz} < f < 1 \text{ Hz}$  on selgelt näha erinevust lisandita (tõusud vahemikus  $-0,81$  kuni  $-0,85$ ) ja lisandiga (tõusud vahemikus  $-0,46$  kuni  $-0,69$ ) süsteemi vahel (lisa 2. tabel 3).



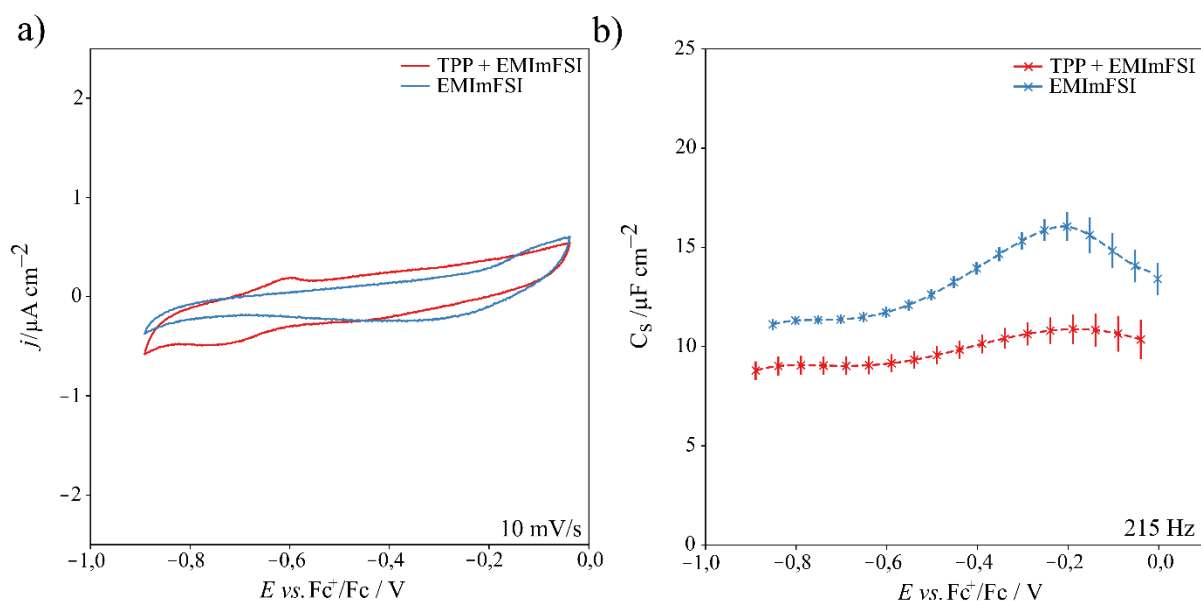
**Joonis 9.** Bode diagrammid (tähistatud punktiirjoonega) ja  $|Z|$  sõltuvus  $\log f$ -ist (tähistatud täisjoonega) BMPyrFSI | Bi(111) (sinine) ja BMPyrFSI + TPP | Bi(111) (punane) süsteemidel.

### 4.3 1-etüül-3-metüülimidasoolium bis(fluorosulfonüül)imiid

EMImFSI | Bi(111) süsteemis on elektrokeemiliselt stabiilne vahemik  $-0,89 \text{ V} < E < -0,04 \text{ V}$  ning see ei muutu EMImFSI + TPP | Bi(111) süsteemis TPP lisandi mõjul (Joonis 10a). Sellest vahemikust negatiivsematele ja positiivsematele potentsiaalidele liikudes esines eksponentsiaalne  $|j|$  väärtuste kasv. Elektrokeemiliselt stabiilne vahemik erineb märgatavalt Pt elektroodil mõõdetud vahemikust, mis oli  $4,50 \text{ V}$  [47]. TPP lisandiga CV graafikul esineb väike

oksüdeerumispiik  $-0,60$  V juures ja  $-0,70$  V juures redutseerumispiik. Kõik potentsiaalid on EMImFSI | Bi(111) ja EMImFSI + TPP | Bi(111) süsteemides antud  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  suhtes.

Mahtuvusgraafikul (joonis 10b) on näha erinevust EMImFSI | Bi(111) ja EMImFSI + TPP | Bi(111) süsteemi vahel. EMImFSI | Bi(111) süsteemi korral potentsiaali vahemikus  $-0,89$  V kuni  $-0,60$  V mahtuvuse väärtused oluliselt ei muutu. Sellest positiivsemas suunas mahtuvus tõuseb  $12 \mu\text{F cm}^{-2}$ -lt kuni jõuab maksimumini  $18 \mu\text{F cm}^{-2}$   $-0,20$  V juures. Peale maksimumi langeb mahtuvus kuni  $13 \mu\text{F cm}^{-2}$   $-0,05$  V juures. Selline kellakujuline mahtuvusgraafiku kuju langeb kokku Kornyshevi keskvälja teoorias kirjeldatuga [88]. EMImFSI + TPP | Bi(111) süsteemi korral puudub mahtuvuse väärtustes selgelt defineeritud maksimum, olles stabiilselt  $9 \mu\text{F cm}^{-2}$  ( $-0,90 \text{ V} < E < -0,60 \text{ V}$ ) ja tõustes pisut positiivsematele potentsiaalidele liikudes  $10 \mu\text{F cm}^{-2}$ -ni. Võrreldes BMPyrFSI + TPP | Bi(111) süsteemiga, ei ole EMImFSI puhul TPP lisamisel nii suurt suhtelist mõju mahtuvuse väärtustele (ca 20% EMIMFSI-s ja 50% BMPyrFSI). Siiski võib mahtuvuse väärtuste langusest järeldada, et sarnaselt BMPyrFSI-le toimub EMImFSI-s TPP adsorptiooniprotsess Bi(111) pinnal. Sellisele järeldusele, et mahtuvuse langus viitab adsorptsioonile, on jõudnud ka eelnevad orgaaniliste ühendite adsorptsiooni uurinud tööd [103,105,108,109]. TPP suhtelist lahustuvust EMImFSI-s hinnati UV-Vis spektrofotomeetriaga ja selle tulemused on lisas 1 joonisel L-3.



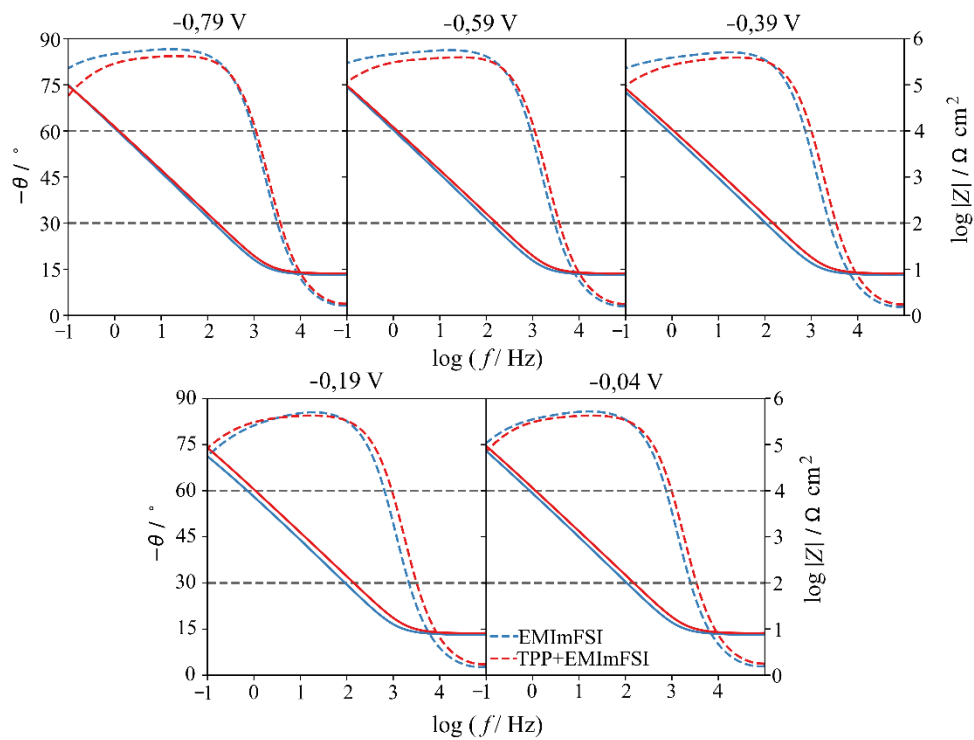
**Joonis 10.** a) Tsüklilise voltamperomeetria  $j$  ja  $E$  sõltuvusgraafikud EMImFSI | Bi(111) (sinine) ja EMImFSI + TPP | Bi(111) (punane) süsteemidel laotuskiirusel 10 mV/s. b) Järjestikmahtuvuse  $C_s$  ja potentsiaali  $E$  sõltuvusgraafikud EMImFSI | Bi(111) (sinine) ja EMImFSI + TPP | Bi(111) (punane) süsteemide jaoks  $f = 215$  Hz.

Kõrgsageduslikus alas ( $f > 1$  kHz) on kõikidel potentsiaalidel mõlemas süsteemis limiteerivaks EKK laadumine, seda kinnitavad madalad  $|\theta|$  väärtused ja nulli lähedased  $\log |Z|$  tõusu väärtused.

Kesksageduslikus alast alates on EMImFSI | Bi(111) süsteemis faasinurga platoo, mis ulatub kuni väga madalate  $f$ -idele ( $0,1 \text{ Hz} < f < 100 \text{ Hz}$ ), mis tähendab et süsteem on adsorptsioonilimeeritud väga laias  $f$ -ide vahemikus. Sellist nähtust ei esinenud varasemalt kirjeldatud EMImBF<sub>4</sub> ja BMPyrFSI süsteemides (koos TPP lisandiga ja ilma), kus  $|\theta|$  madalatel  $f$ -idel langes. EMImFSI + TPP | Bi(111) süsteemis on  $|\theta|$  maksimaalsed väärtused madalamad võrreldes lisandita süsteemiga, need on vastavalt 84° ja 86° vahemikus  $10 \text{ Hz} < f < 30 \text{ Hz}$ .

EMImFSI + TPP | Bi(111) süsteemis potentsiaalidel  $-0,79 \text{ V} < E < -0,39 \text{ V}$  on madalsageduslikus alas ( $f < 1 \text{ Hz}$ ) näha  $|\theta|$  langust 80°-lt 75° juurde, see viitab aeglasele TPP adsorptsiooniprotsesside toimumisele. Sarnane nähtus esines ka BMPyrFSI + TPP | Bi(111) süsteemis, kuid seal oli  $|\theta|$  langus suurem (positiivsematel potentsiaalidel). EMImFSI + TPP ja EMImFSI süsteemides positiivsematel potentsiaalidel ( $E > -0,39 \text{ V}$ ) sellist erinevust  $|\theta|$  väärtustes kahe süsteemi vahel ei ole. Järelikult TPP lisandiga süsteemis mahtuvuse langus 215 Hz juures (joonis 10b) ei ole seotud protsessi kineetilise iseloomuga.

Log  $|Z|$  tõusu väärtused ei erine märgatavalt TPP lisandiga ja lisandita süsteemi vahel. Lisandiga süsteemis jäid tõusu väärtused vahemikku  $-0,91$  kuni  $-0,89$ . Lisandita süsteemis olid vastavad väärtused veidi kõrgemad, jäädes vahemikku  $-0,94$  kuni  $-0,88$  (lisa 2 tabel 4). Nyquisti graafikutelt on näha, et kõrgsageduslik ( $f = 100 \text{ kHz}$ )  $Z'$  takistus on TPP lisandiga süsteemis suurem (lisa 5). Suurem takistuse väärtus viitab elektrolüüdi madalatele juhtivuslikele omadustele.



**Joonis 11.** Bode diagrammid (tähistatud punktiirjoonega) ja  $|Z|$  sõltuvus  $\log f$ -ist (tähistatud täisjoonega) EMImFSI | Bi(111) (sinine) ja EMImFSI + TPP | Bi(111) (punane) süsteemidel.

## Kokkuvõte

Uurimustöö eesmärk oli tetrafenüülporfüriini (TPP, *tetraphenylporphyrin*) lisandi mõju uurimine ioonse vedeliku (IL, *ionic liquid*) | Bi(111) piirpinna omadustele kasutades tsüklilise voltamperomeetria ja elektrokeemilise impedantsspektroskoopia meetodeid. Fotospektromeetria (UV-Vis) abil määrati erinevates IL + TPP segudes TPP lahustuvust. Elektrokeemiliseks karakteriseerimiseks valiti kolm erineva koostisega IL-i: EMImBF<sub>4</sub>, EMImFSI ja BMPyrFSI.

EMImBF<sub>4</sub> süsteemi karakteriseerides leiti, et TPP lisamine vähendas elektrokeemilist stabiilsusvahemikku 0,3 V (vs. Fc<sup>+</sup>/Fc). Lisandita EMImBF<sub>4</sub> | Bi(111) mahtuvuse väärtused ei erine märgatavalt 215 Hz juures EMImBF<sub>4</sub> + TPP | Bi(111) süsteemis mõõdetud tulemustest. Mõlema süsteemi korral jääb mahtuvus vahemikku 8 kuni 12 μF cm<sup>-2</sup>. Mahtuvuse väärtuste ja spektrofotomeetriliste tulemuste põhjal järeldati, et TPP lisand ei lahustu EMImBF<sub>4</sub>-s piisavalt ning seetõttu adsorptsioonile karakterseid tunnuseid ei esine.

BMPyrFSI elektrokeemiline stabiilsusvahemik vähenes samuti 0,3 V (vs. Fc<sup>+</sup>/Fc) TPP lisamisel. BMPyrFSI | Bi(111)-s on mahtuvus ligikaudu 5 μF cm<sup>-2</sup>, kuid BMPyrFSI + TPP | Bi(111) süsteemi mahtuvus on madalam, jäädes 2,5 kuni 3,5 μF cm<sup>-2</sup> vahele (215 Hz). Võrreldes BMPyrFSI ja EMImBF<sub>4</sub> süsteemides saadud tulemusi, võib järeldada, et TPP-l on suurem mõju BMPyrFSI-s tänu suuremale orgaanilise aine lahustuvusele (spektrofotomeetrilise analüüsi tulemuste kohaselt) ja adsorptsioonile Bi(111) pinnal. Kõikide potentsiaalide korral on kesksageduslikust alast kuni kõrgsagedusliku alani (10 Hz < *f* < 100 kHz) TPP lisandiga süsteemi faasinurga absoluut väärtused kõrgemad, mis tähendab, et elektrilise kaksikkihi laadumine toimub kiiremini.

EMImFSI korral elektrokeemiliselt stabiilne vahemik ei muutu TPP lisamisel. Mahtuvusgraafikul aga on näha erinevust lisandita IL-i ja TPP lisandiga süsteemi vahel. Lisandita süsteemi korral on mahtuvus vahemikus 12 μF cm<sup>-2</sup> kuni 18 μF cm<sup>-2</sup>, saavutades maksimumi -0,2 V (vs. Fc<sup>+</sup>/Fc) jurues. Lisandiga süsteemi korral puudub hästi defineeritud maksimum ja mahtuvus on 9 μF cm<sup>-2</sup> kuni 10 μF cm<sup>-2</sup>. Suhteline mahtuvuse langus TPP lisamisel on EMImFSI-s väiksem (ca 20%) kui BMPyrFSI süsteemis (ca 50%).

## Summary

This work focused on the effect of the TPP (tetraphenylporphyrin) additive on the ionic liquid (IL) | Bi(111) interface using cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods. The spectrophotometric (UV-Vis) method was used to study the solubility of TPP in various IL + TPP mixtures. For electrochemical characterization, the selected ILs were: EMImBF<sub>4</sub>, EMImFSI, and BMPyrFSI.

In EMImBF<sub>4</sub>, the addition of TPP reduced the electrochemical stability window by 0.30 V (*vs.* Fc<sup>+</sup>/Fc). The capacitance values of pure EMImBF<sub>4</sub> | Bi(111) do not differ significantly from those of the EMImBF<sub>4</sub> + TPP | Bi(111) system at 215 Hz. For both systems, the capacitance falls in the range of 8 to 12 μF cm<sup>-2</sup>. Based on the capacitance values and UV-Vis results, it was concluded that the TPP additive does not dissolve sufficiently in EMImBF<sub>4</sub> and therefore does not exhibit adsorption-related characteristics at the interface.

The electrochemical stability window of BMPyrFSI decreased by 0.30 V (*vs.* Fc<sup>+</sup>/Fc) when the TPP additive was present. In BMPyrFSI | Bi(111), the capacitance is approximately 5 μF cm<sup>-2</sup> at 215 Hz, while in the system with TPP additive, the capacitance is lower, ranging between 2.5 and 3.5 μF cm<sup>-2</sup>. Comparing the results of BMPyrFSI and EMImBF<sub>4</sub> systems, it can be concluded that TPP has a greater effect in BMPyrFSI due to higher solubility of the organic compound (according to spectrophotometric analysis results) and its adsorption on the Bi(111) surface. At all potentials, the phase angle values of the TPP-containing system are higher from the mid-frequency to high-frequency range (10 Hz < *f* < 100 kHz), indicating that charging of the electrical double layer occurs faster.

In the case of EMImFSI, the electrochemical stability range does not change with the addition of TPP. However, the capacitance graph shows a difference between the system without the additive and the one with TPP. In the system without the additive, the capacitance ranges from 12 μF cm<sup>-2</sup> to 18 μF cm<sup>-2</sup>, reaching a maximum at -0.2 V (*vs.* Fc<sup>+</sup>/Fc). In the system with the additive, there is no well-defined maximum, and the capacitance ranges from 9 μF cm<sup>-2</sup> to 10 μF cm<sup>-2</sup>. The relative decrease in capacitance upon TPP addition is smaller in EMImFSI (about 20%) than in the BMPyrFSI system (about 50%).

## Kasutatud kirjandus

1. Fetting, C. The European green deal. The European Sustainable Development Network, 2020 p. 53.
2. Hanna, R., Gross, R., Speirs, J., Heptonstall, P., Gambhir, A. Innovation timelines from invention to maturity. The UK Energy Research Centre 2015 p. 60-65.
3. Zhuang, Y., Wu, J., Hua, H., Wang, F., Wu, D., Xu, Y., et al. Optimizing interfacial process of Mg metal anode by porphyrin adsorption layer in Cl-free conventional electrolyte. *Chem. Eng. J.* 481 (2024) 148170.
4. Kosugi, K., Kondo, M., Masaoka, S. Quick and easy method to dramatically improve the electrochemical CO<sub>2</sub> reduction activity of an iron porphyrin complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* 60(40) (2021) 22070–22074.
5. Zaar, F., Araujo, C. M., Emanuelsson, R., Strømme, M., Sjödin, M. Tetraphenylporphyrin electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction: applicability of molecular volcano plots to experimental operating conditions. *Dalton Trans.* 52(30) (2023) 10348–10362.
6. Bryngelsson, H., Stjern Dahl, M., Gustafsson, T., Edström, K. How dynamic is the SEI? *J. Power Sources* 174(2) (2007) 970–975.
7. Wang, R., Li, H., Sun, H. Bismuth: Environmental Pollution and Health Effects. *Encyclopedia of environmental health* (2019) 415–423.
8. Romann, T., Oll, O., Pikma, P., Lust, E. Abnormal infrared effects on bismuth thin film–EMImBF<sub>4</sub> ionic liquid interface. *Electrochem. Commun.* 23 (2012) 118–121.
9. Fedorov, M. V., Kornyshev, A. A. Ionic Liquids at Electrified Interfaces. *Chem. Rev.* 114(5) (2014) 2978–3036.
10. Walden, P. Ueber die Molekulargröße und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze. *Proc. Imper. Acad. Sci.* 8(6) (1914) 405–422.
11. Kim, E., Han, J., Ryu, S., Choi, Y., Yoo, J. Ionic liquid electrolytes for electrochemical energy storage devices. *Materials* 14(14) (2021) 4000.
12. Wilkes, J. S., Levisky, J. A., Wilson, R. A., Hussey, C. L. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorg. Chem.* 21(3) (1982) 1263–1264.
13. Wilkes, J. S., Zaworotko, M. J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (13) (1992) 965–967.
14. Rogers, R. D. Materials science - Reflections on ionic liquids. *Nature* 447(7147) (2007) 917–918.

15. Krossing, I., Slattery, J. M., Daguenet, C., Dyson, P. J., Oleinikova, A., Weingärtner, H. Why are ionic liquids liquid? A simple explanation based on lattice and solvation energies. *J. Am. Chem. Soc.* 128(41) (2006) 13427–13434.
16. Freemantle, M. Designer solvents. *Chem. & Eng. News Archive* (1998) 76(13) 32–37.
17. Peplow, M. Warning shot for green chemistry. *Nature* 10 (2005).
18. Gonçalves, A. R., Paredes, X., Cristino, A., Santos, F., Queirós, C. S. Ionic liquids—A review of their toxicity to living organisms. *Int. J. Mol. Sci.* 22(11) (2021) 5612.
19. Vishwakarma, S. Ionic liquids-designer solvents for green chemistry. *Int. J. Basic Sci. Appl. Comput.* 1(1) (2014) 1–4.
20. Kianfar, E., Mafi, S. Ionic liquids: properties, application, and synthesis. *Fine Chem. Eng.* (2021) 21–29.
21. Shirota, H., Castner, E. W. Physical Properties and Intermolecular Dynamics of an Ionic Liquid Compared with Its Isoelectronic Neutral Binary Solution. *J. Phys. Chem. A* 109(42) (2005) 9388–9392.
22. Philippi, F., Rauber, D., Eliassen, K. L., Bouscharain, N., Niss, K., Kay, C. W., et al. Pressing matter: why are ionic liquids so viscous? *Chem. Sci.* 13(9) (2022) 2735–2743.
23. Holbrey, J. D., Seddon, K. R. The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (13) (1999) 2133–2140.
24. Sowmiah, S., Srinivasadesikan, V., Tseng, M.-C., Chu, Y.-H. On the chemical stabilities of ionic liquids. *Molecules* 14(9) (2009) 3780–3813.
25. Singh, S. K., Savoy, A. W. Ionic liquids synthesis and applications: An overview. *J. Mol. Liq.* 297 (2020) 112038.
26. Suarez, P. A. Z., Selbach, V. M., Dullius, J. E. L., Einloft, S., Piatnicki, C. M. S., Azambuja, D. S., et al. Enlarged electrochemical window in dialkyl-imidazolium cation based room-temperature air and water-stable molten salts. *Electrochim. Acta* 42(16) (1997) 2533–2535.
27. Satpathy, S., Das, S., Bhattacharyya, B. K. How and where to use super-capacitors effectively, an integration of review of past and new characterization works on super-capacitors. *J. Energy Storage* 27 (2020) 101044.
28. MacFarlane, D. R., Tachikawa, N., Forsyth, M., Pringle, J. M., Howlett, P. C., Elliott, G. D., et al. Energy applications of ionic liquids. *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 232–250.
29. Greaves, T. L., Drummond, C. J. Protic ionic liquids: properties and applications. *Chem. Rev.* 108(1) (2008) 206–237.

30. Alcalde, E., Dinarès, I., Ibáñez, A., Mesquida, N. A simple halide-to-anion exchange method for heteroaromatic salts and ionic liquids. *Molecules* 17(4) (2012) 4007–4027.
31. Angell, C., Xu, W., Yoshizawa, M., Hayashi, A., Belieres, J., Lucas, P., et al. *Electrochemical aspects of ionic liquids*. New York: Wiley-Interscience, 2005, p. 5-23.
32. Angell, C. A., Ansari, Y., Zhao, Z. *Ionic liquids: past, present and future*. *Faraday Discuss.* 154(0) (2011) 9–27.
33. Freemantle, M. *An Introduction to Ionic Liquids*. Royal Society of chemistry, 2010, p. 2-11.
34. Hurley, F. H., Wier, T. P. Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts. *J. Electrochem. Soc.* 98(5) (1951) 203.
35. Macfarlane, D. R., Forsyth, S. A., Golding, J., Deacon, G. Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion. *Green Chem.* 4(5) (2002) 444–448.
36. Angell, C. A., Byrne, N., Belieres, J. P. Parallel developments in aprotic and protic ionic liquids: Physical chemistry and applications. *Acc. Chem. Res.* 40(11) (2007) 1228–1236.
37. Ohno, H., Yoshizawa, M. Ion conductive characteristics of ionic liquids prepared by neutralization of alkylimidazoles. *Solid State Ion.* 154 (2002) 303–309.
38. Stoimenovski, J., Izgorodina, E. I., MacFarlane, D. R. Ionicity and proton transfer in protic ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12(35) (2010) 10341–10347.
39. Belieres, J.-P., Gervasio, D., Angell, C. A. Binary inorganic salt mixtures as high conductivity liquid electrolytes for > 100 C fuel cells. *Chem. Commun.* (46) (2006) 4799–4801.
40. Lacarbonara, G., Chini, S., Ratso, S., Kruusenberg, I., Arbizzani, C. A MnO<sub>x</sub>-graphitic carbon composite from CO<sub>2</sub> for sustainable Li-ion battery anodes. *Mater. Adv.* 3(18) (2022) 7087–7097.
41. Angell, C. A. A new class of molten salt mixtures the hydrated dipositive ion as an independent cation species. *J. Electrochem. Soc.* 112(12) (1965) 1224.
42. Kar, M., Winther-Jensen, B., Forsyth, M., MacFarlane, D. R. Chelating ionic liquids for reversible zinc electrochemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15(19) (2013) 7191–7197.
43. Zheng, J. P., Moganty, S. S., Goonetilleke, P. C., Baltus, R. E., Roy, D. A Comparative Study of the Electrochemical Characteristics of [Emim(+)] [BF<sub>4</sub>-] and [Bmim(+)] [BF<sub>4</sub>-] Ionic Liquids at the Surfaces of Carbon Nanotube and Glassy Carbon Electrodes. *J. Phys. Chem. C* 115(15) (2011) 7527–7537.

44. Cameron, A. P., Davey, S. B., Latham, K. G., Donne, S. W. Capacitive charge storage at the glassy carbon electrode: Comparison between aqueous and non-aqueous electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 168(10) (2021) 100508.
45. Oll, O., Romann, T., Siimenson, C., Lust, E. Influence of chemical composition of electrode material on the differential capacitance characteristics of the ionic liquid|electrode interface. *Electrochem. Commun.* 82(Supplement C) (2017) 39–42.
46. Liu, W., Yan, X., Lang, J., Xue, Q. Effects of concentration and temperature of EMIMBF<sub>4</sub>/acetonitrile electrolyte on the supercapacitive behavior of graphene nanosheets. *J. Mater. Chem.* 22(18) (2012) 8853–8861.
47. Lethesh, K. C., Bahaa, A., Abdullah, M., Bamgbopa, M. O., Susantyoko, R. A. Temperature-dependent electrochemical stability window of bis (trifluoromethanesulfonyl) imide and bis (fluorosulfonyl) imide anion based ionic liquids. *Front. Chem.* 10 (2022) 859304.
48. Sayah, S., Ghamouss, F., Santos-Peña, J., Tran-Van, F., Lemordant, D. The intriguing properties of 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis (fluorosulfonyl) imide Ionic Liquid. *J. Solution Chem.* 48 (2019) 992–1008.
49. Wang, M., Huai, L., Hu, G., Yang, S., Ren, F., Wang, S., et al. Effect of LiFSI concentrations to form thickness-and modulus-controlled SEI layers on lithium metal anodes. *J. Phys. Chem. C* 122(18) (2018) 9825–9834.
50. Benchakar, M., Naéjus, R., Damas, C., Santos-Pena, J. Exploring the use of EMImFSI ionic liquid as additive or co-solvent for room temperature sodium ion battery electrolytes. *Electrochim. Acta* 330 (2020) 135193.
51. Casado, N., Hilder, M., Pozo-Gonzalo, C., Forsyth, M., Mecerreyes, D. Electrochemical behavior of PEDOT/lignin in ionic liquid electrolytes: suitable cathode/electrolyte system for sodium batteries. *ChemSusChem* 10(8) (2017) 1783–1791.
52. Lee, K. T., Jeong, S., Cho, J. Roles of surface chemistry on safety and electrochemistry in lithium ion batteries. *Acc. Chem. Res.* 46(5) (2013) 1161–1170.
53. Sanchez-Ramirez, N., Assresahegn, B. D., Belanger, D., Torresi, R. M. A Comparison among Viscosity, Density, Conductivity, and Electrochemical Windows of N-n-Butyl-N-methylpyrrolidinium and Triethyl-n-pentylphosphonium Bis (fluorosulfonyl imide) Ionic Liquids and Their Analogues Containing Bis (trifluoromethylsulfonyl) Imide Anion. *J. Chem. Eng. Data* 62(10) (2017) 3437–3444.
54. Zhou, Q., Henderson, W. A., Appetecchi, G. B., Montanino, M., Passerini, S. Physical and electrochemical properties of N-alkyl-N-methylpyrrolidinium bis (fluorosulfonyl) imide ionic liquids: PY13FSI and PY14FSI. *J. Phys. Chem. B* 112(43) (2008) 13577–13580.

55. Borodin, O., Smith, G. D. Structure and dynamics of N-methyl-N-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid from molecular dynamics simulations. *J. Phys. Chem. B* 110(23) (2006) 11481–11490.
56. Sayah, S., Ghamouss, F., Tran-Van, F., Santos-Peña, J., Lemordant, D. A bis (fluorosulfonyl) imide based ionic liquid as safe and efficient electrolyte for Si/Sn-Ni/C/Al composite anode. *Electrochim. Acta* 243 (2017) 197–206.
57. Jürjo, S., Oll, O., Lust, E. Yttrium Separation from Phosphorite Extract Using Liquid Extraction with Room Temperature Ionic Liquids Followed by Electrochemical Reduction. *Metals* 14(8) (2024) 927.
58. Oll, O., Väärtnõu, M., Gorbatovski, G., Zhao, J., Siimenson, C., Siinor, L., et al. Adsorption of anions on bismuth and cadmium single crystal plane electrodes from various solvents and ionic liquid mixtures. *Electrochim. Acta* 319 (2019) 895–908.
59. Chen, Q.-S., Solla-Gullón, J., Sun, S.-G., Feliu, J. M. The potential of zero total charge of Pt nanoparticles and polycrystalline electrodes with different surface structure: The role of anion adsorption in fundamental electrocatalysis. *Electrochim. Acta* 55(27) (2010) 7982–7994.
60. Hofmann, Ph. The surfaces of bismuth: Structural and electronic properties. *Prog. Surf. Sci.* 81(5) (2006) 191–245.
61. Kallip, S., Kasuk, H., Grozovski, V., Möller, P., Lust, E. Adsorption of camphor and 2,2'-bipyridine on Bi(1 1 1) electrode surface. *Electrochim. Acta* 53(11) (2008) 4035–4045.
62. S. Kallip, E. Lust. In situ STM studies of Bi(111) electrodes in aqueous electrolyte solutions. *Electrochem. Commun.* 7(8) (2005) 863–867.
63. Wang, X.-F., Tamiaki, H. Cyclic tetrapyrrole based molecules for dye-sensitized solar cells. *Energy Environ. Sci.* 3(1) (2010) 94–106.
64. Albert, A., Brückner, K., Corey, R., Freudenberg, K., Inhoffen, H., Lemberg, R., et al. Porphyrins in nature. *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.* (1954) 299–349.
65. Rothmund, P. Formation of porphyrins from pyrrole and aldehydes. *J. Am. Chem. Soc.* 57(10) (1935) 2010–2011.
66. Min Park, J., Lee, J. H., Jang, W.-D. Applications of porphyrins in emerging energy conversion technologies. *Coord. Chem. Rev.* 407 (2020) 213157.
67. Mai, S., Zhang, W., Mu, X., Cao, J. Structural Decoration of Porphyrin/Phthalocyanine Photovoltaic Materials. *ChemSusChem* 17(15) (2024) e202400217.
68. Auwärter, W., Écija, D., Klappenberger, F., Barth, J. V. Porphyrins at interfaces. *Nat. Chem.* 7(2) (2015) 105–120.

69. Mondal, B., Sen, P., Rana, A., Saha, D., Das, P., Dey, A. Reduction of CO<sub>2</sub> to CO by an Iron Porphyrin Catalyst in the Presence of Oxygen. *ACS Catal.* 9(5) (2019) 3895–3899.
70. Gamboa, M., Campos, M., Torres, L. A. Experimental determination of enthalpies of solution of tetraphenyl porphyrin (TPP) and some metal derivatives, in chloroform: Interpretation of the solvation processes at a molecular level. *Inorg. Chem.* 49(2) (2010) 659–664.
71. Marchiori, C. F. N., Damas, G. B., Araujo, C. M. Tuning the photocatalytic properties of porphyrins for hydrogen evolution reaction: An in-silico design strategy. *J. Power Sources Adv.* 15 (2022) 100090.
72. Manton, J. C., Hidalgo, D., Frayne, L., Brandon, M. P., Vos, J. G., Pryce, M. T. Electrocatalytic hydrogen evolution using metal-free porphyrins. *Int. J. Hydrogen Energy* 43(41) (2018) 18843–18849.
73. Dąbrowski, A. Adsorption—from theory to practice. *Adv. Colloid Interface Sci.* 93(1–3) (2001) 135–224.
74. Helmholtz, H. von. Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche. *Ann. Phys.* 165(6) (1853) 211–233.
75. Gouy, M. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys. Théor. Appl.* 9(1) (1910) 457–468.
76. Chapman, D. L. LI. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philos. Mag. Ser. 6* Der Elektrolytischen Doppelschicht 25(148) (1913) 475–481.
77. Stern, O. Zur Theorie Der Elektrolytischen Doppelschicht. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 30(21–22) (1924) 508–516.
78. Grahame, D. C. The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. *Chem. Rev.* 41(3) (1947) 441–501.
79. Brett, C. M., Brett, O. Principles, Methods, and Applications. *Electrochem.* 67(2) (1993) 444.
80. Kornyshev, A. A. Double-Layer in Ionic Liquids: Paradigm Change? *J. Phys. Chem. B* 111(20) (2007) 5545–5557.
81. Kilic, M. S., Bazant, M. Z., Ajdari, A. Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages. I. Double-layer charging. *Phys. Rev. E* 75(2) (2007) 021502.
82. Han, Y., Huang, S., Yan, T. A mean-field theory on the differential capacitance of asymmetric ionic liquid electrolytes. *J. Phys.: Condens. Matter* 26(28) (2014) 284103.

83. Fedorov, M. V., Kornyshev, A. A. Ionic Liquid Near a Charged Wall: Structure and Capacitance of Electrical Double Layer. *J. Phys. Chem. B* 112(38) (2008) 11868–11872.
84. Lauw, Y., Horne, M. D., Rodopoulos, T., Nelson, A., Leermakers, F. A. M. Electrical Double-Layer Capacitance in Room Temperature Ionic Liquids: Ion-Size and Specific Adsorption Effects. *J. Phys. Chem. B* 114(34) (2010) 11149–11154.
85. Si, X., Li, S., Wang, Y., Ye, S., Yan, T., Si, X., et al. Effects of Specific Adsorption on the Differential Capacitance of Imidazolium-Based Ionic Liquid Electrolytes, Effects of Specific Adsorption on the Differential Capacitance of Imidazolium-Based Ionic Liquid Electrolytes. *ChemPhysChem* 13(7) (2012) 1671--1676.
86. Zhang, Q., Han, Y., Wang, Y., Ye, S., Yan, T. Comparing the Differential Capacitance of two Ionic Liquid Electrolytes: Effects of Specific Adsorption. *Electrochem. Commun.* 38 (2014) 44-46
87. Fedorov, M. V., Georgi, N., Kornyshev, A. A. Double layer in ionic liquids: The nature of the camel shape of capacitance. *Electrochem. Commun.* 12(2) (2010) 296–299.
88. Fedorov, M. V., Kornyshev, A. A. Towards understanding the structure and capacitance of electrical double layer in ionic liquids. *Electrochim. Acta* 53(23) (2008) 6835–6840.
89. Casalini, S., Bortolotti, C. A., Leonardi, F., Biscarini, F. Self-assembled monolayers in organic electronics. *Chem. Soc. Rev.* 46(1) (2017) 40–71.
90. Scarselli, M., Castrucci, P., Monti, D., De Crescenzi, M. Studies of the adsorption of tetraphenylporphyrin molecules on graphite. *Surf. Sci.* 601(23) (2007) 5526–5532.
91. Rojas, G., Chen, X., Bravo, C., Kim, J.-H., Kim, J.-S., Xiao, J., et al. Self-Assembly and Properties of Nonmetalated Tetraphenyl-Porphyrin on Metal Substrates. *J. Phys. Chem. C* 114(20) (2010) 9408–9415.
92. Feng, Y., Chen, S., Guo, W., Zhang, Y., Liu, G. Inhibition of iron corrosion by 5, 10, 15, 20-tetraphenylporphyrin and 5, 10, 15, 20-tetra-(4-chlorophenyl) porphyrin adlayers in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. *J. Electroanal. Chem.* 602(1) (2007) 115–122.
93. Giovannetti, R. Macro To Nano Spectroscopy. *Books on Demand*, 6, 2012, p. 87-108.
94. Wagner, R. W., Johnson, T. E., Lindsey, J. S. Soluble synthetic multiporphyrin arrays. 1. Modular design and synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* 118(45) (1996) 11166–11180.
95. Marszał, M. P., Baczek, T., Kaliszan, R. Evaluation of the silanol-suppressing potency of ionic liquids. *J. Sep. Sci.* 29(8) (2006) 1138–1145.
96. 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.* 95(2) (2018) 197–206.

97. Sarker, S., Ahammad, A. S., Seo, H. W., Kim, D. M. Electrochemical impedance spectra of dye-sensitized solar cells: fundamentals and spreadsheet calculation. *Int. J. Photoenergy* 1 (2014) 851705.
98. Sophocleous, M., Atkinson, J. K. A review of screen-printed silver/silver chloride (Ag/AgCl) reference electrodes potentially suitable for environmental potentiometric sensors. *Sens. Actuator A Phys.* 267 (2017) 106–120.
99. Siinor, L., Lust, K., Lust, E. Influence of anion composition and size on the double layer capacitance for Bi(111) | room temperature ionic liquid interface. *Electrochem. Commun.* 12(8) (2010) 1058–1061.
100. Grozovski, V., Ivaništšev, V., Kasuk, H., Romann, T., Lust, E. Balance of the interfacial interactions of 4,4'-bipyridine at Bi(111) surface. *Electrochim. Acta* 120 (2014) 86–95.
101. Siinor, L., Siimenson, C., Doneux, T., Buess-Herman, C. Adsorption of 2,2'-bipyridine at an Au(111)|ionic liquid electrified interface. *Electrochem. Commun.* 78(Supplement C) (2017) 56–59.
102. Kumar, R., Yadav, P., Rathi, P., Sankar, M. Synthesis, spectroscopic, electrochemical redox, solvatochromism and anion binding properties of  $\beta$ -tetra-and-octaphenylethynyl substituted meso-tetraphenylporphyrins. *RSC Adv.* 5(100) (2015) 82237–82246.
103. Ers, H., Siinor, L., Siimenson, C., Lust, E., Pikma, P. Order beyond a monolayer: The story of two self-assembled 4,4'-bipyridine layers on the Sb(111) | ionic liquid interface. *Electrochim. Acta* 421 (2022) 140468.
104. Ers, H., Siinor, L., Pikma, P. The adsorption of 4,4'-bipyridine at a Cd(0001)|ionic liquid interface – The descent into disorder. *Electrochem. Commun.* 148 (2023) 107451.
105. Ers, H., Siinor, L., Pikma, P. Maintaining the order: 4,4'-bipyridine self-assembled layers on the Bi(111) | ionic liquid interface. *Electrochim. Acta* 485 (2024) 144081.
106. Orazem, M. E., Pébère, N., Tribollet, B. Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data. *J. Electrochem. Soc.* 153(4) (2006) B129–B136.
107. Boubour, E., Lennox, R. B. Insulating properties of self-assembled monolayers monitored by impedance spectroscopy. *Langmuir* 16(9) (2000) 4222–4228.
108. Nurk, G., Jänes, A., Lust, K., Lust, E. Adsorption kinetics of 2-methyl-2-butanol on bismuth single crystal planes. *J. Electroanal. Chem* 515(1–2) (2001) 17–32.
109. Lust, E., Jänes, A., Lust, K. Adsorption of propanol on bismuth single-crystal-plane electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 436(1) (1997) 141–153.

## **Tänuavaldused**

Tahan tänada oma juhendajaid Heigot ja Liisi abivalmiduse ja toetuse eest lõputöö kirjutamisel.

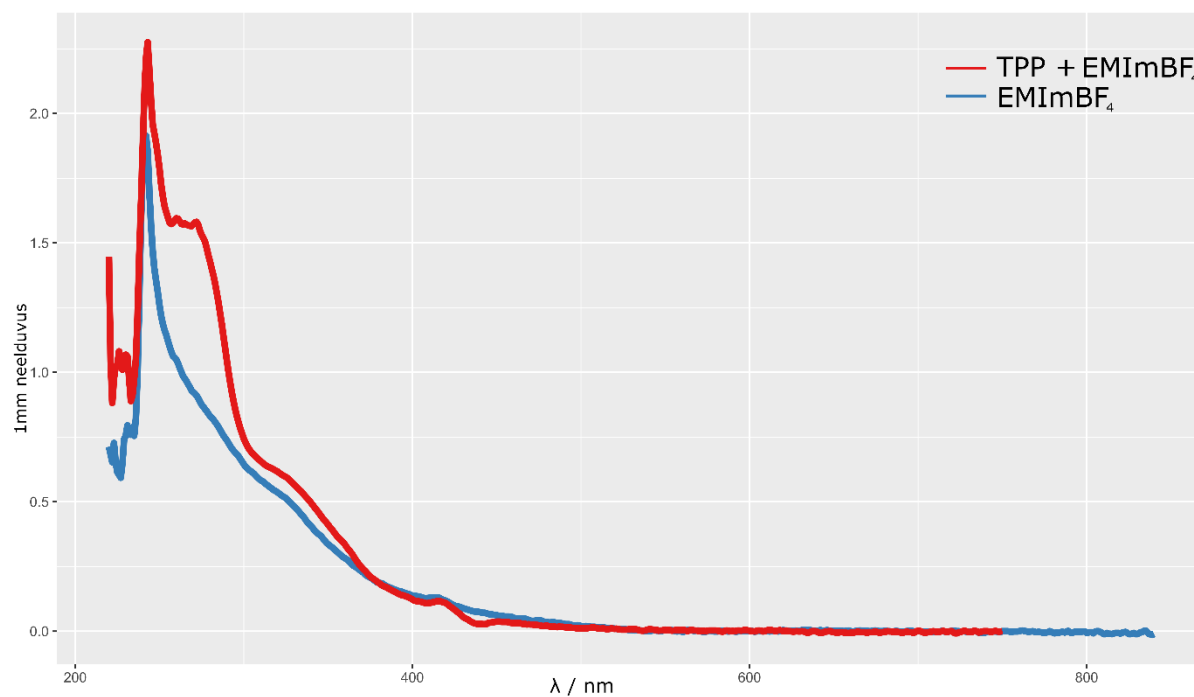
Seda tööd toetasid Eesti Teadusagentuuri grant PRG2677 ja Eesti Haridus- ja Teadusministeeriumi grant TK210

## Lisad

### Lisa 1 UV-Vis spektrofotomeetria

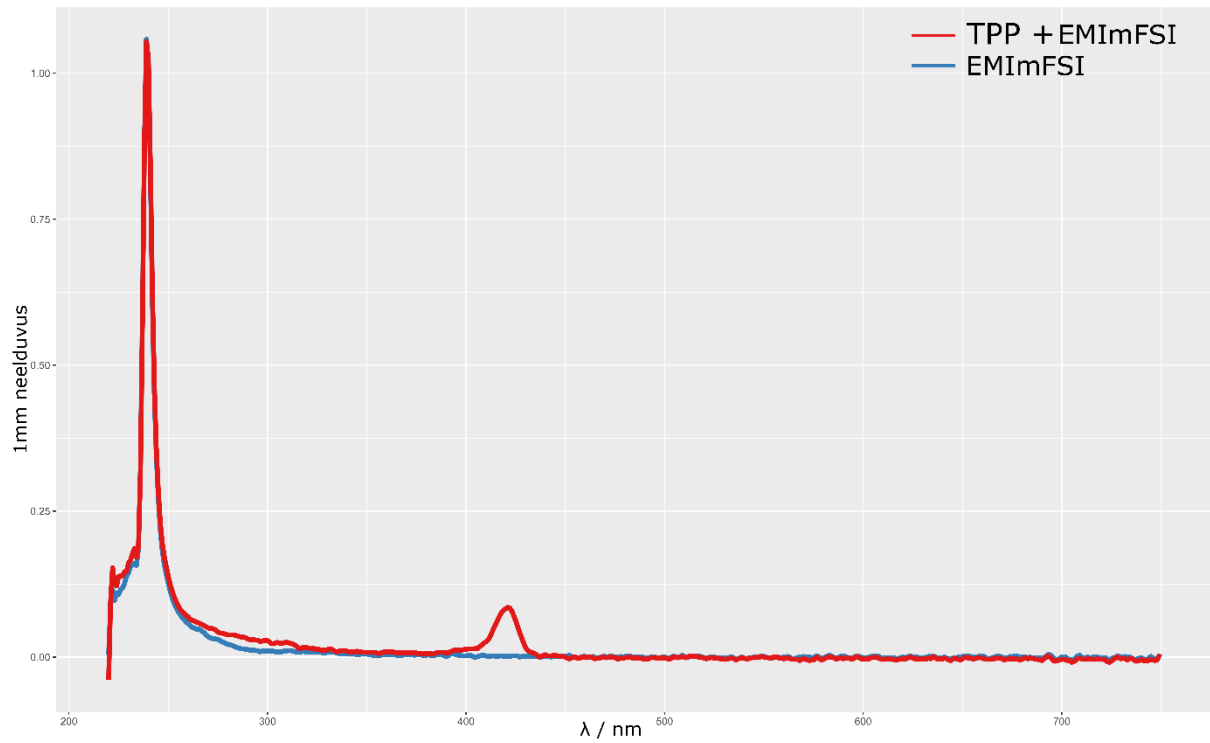
UV-Vis spektrofotomeetria abil hinnati TPP lahustuvust IL-is. Spektrite mõõtmiseks valmistati küllastunud lahused ja need mõõtmistulemused sobivad kokku elektrokeemiliste süsteemide tulemustega.

EMImBF<sub>4</sub> puhul on näha minimaalset B piiki ja Q piik ei ole nähtav. Elektrokeemiliste mõõtmiste puhul ei olnud erilist efekti märgata TPP lisamisel EMImBF<sub>4</sub> IL-ile.



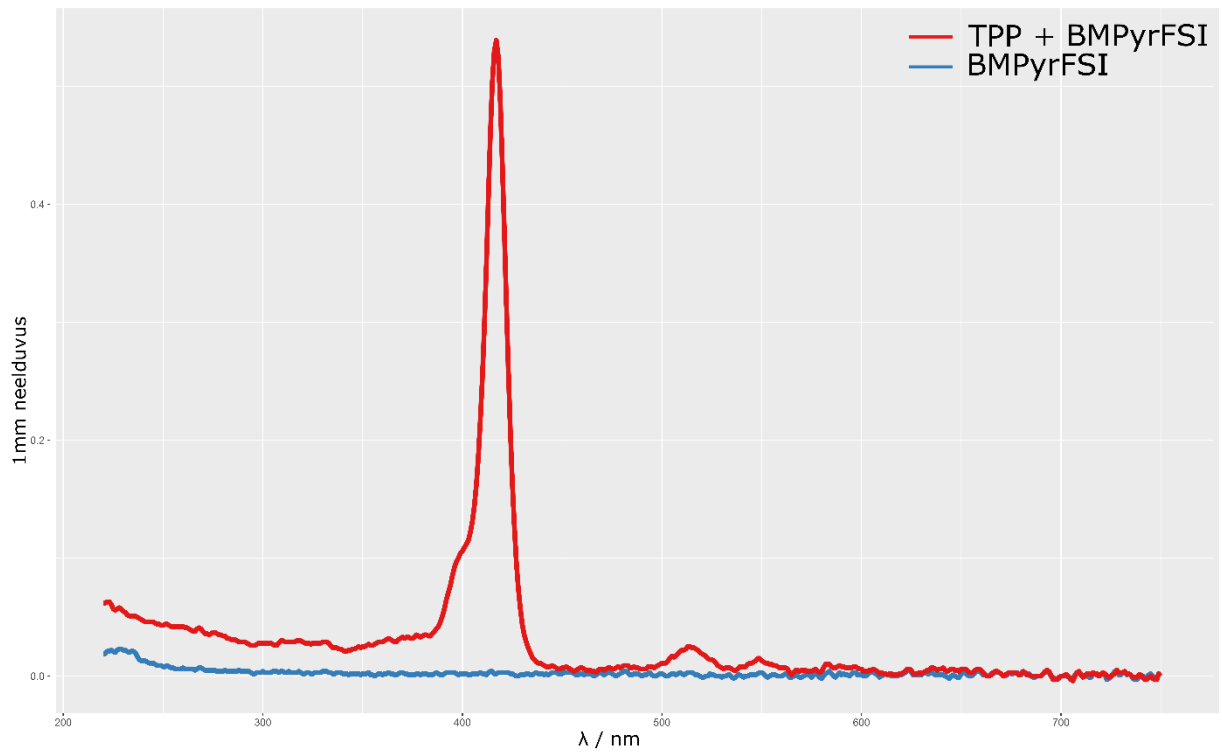
**Joonis L-1.** EMImBF<sub>4</sub> ja EMImBF<sub>4</sub> + TPP neelduvusspektrid.

Tugevat B piiki on näha EMImFSI-s, kus esines ka elektrokeemiliste mõõtmiste vahel erinevus lisandita ja TPP lisandiga süsteemi vahel. Väiksematel lainepikkustel toimuv neeldumine tuleneb IL-i neeldumisest.



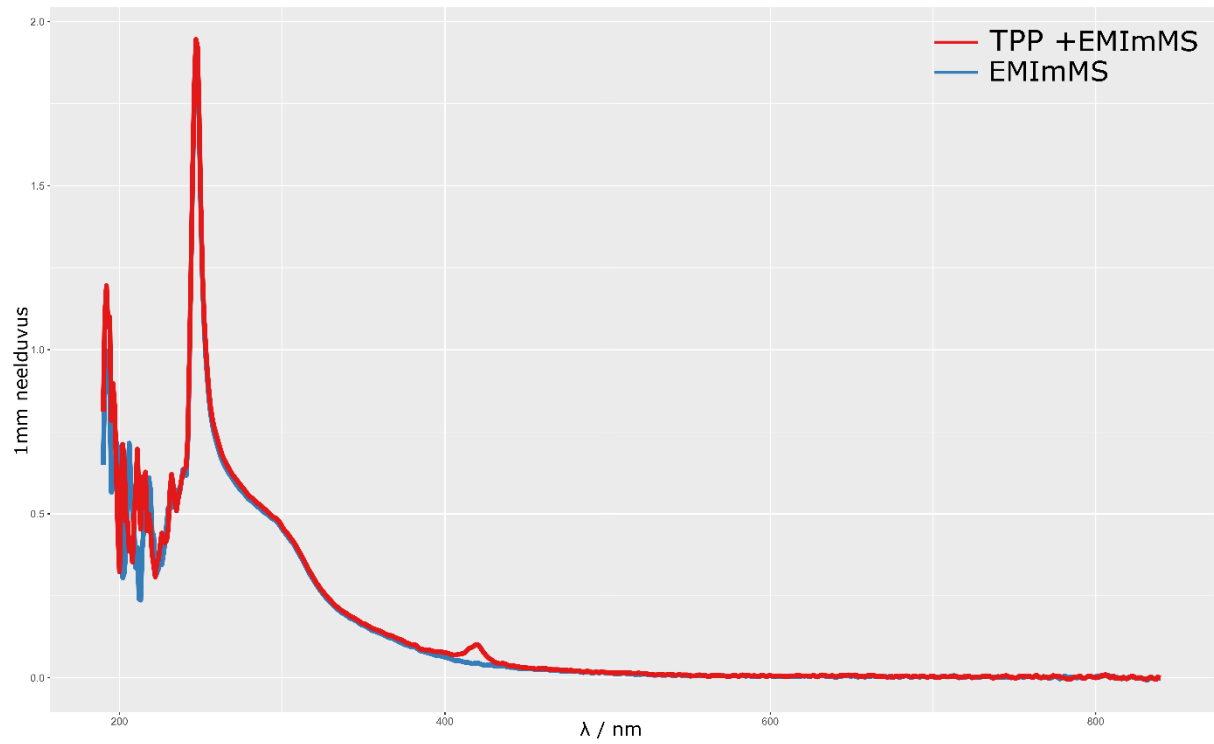
**Joonis L-2.** EMImFSI ja EMImFSI + TPP neelduvusspektrid.

BMPyrFSI-s on näha tugevat B piiki, kus esines samuti elektrokeemiliste mõõtmiste vahel erinevus lisandita ja TPP lisandiga süsteemi vahel. Lisaks on näha BMPyrFSI-l ka Q piiki, mis viitab samuti porfüriini lahustuvusele. Väiksematel lainepikkustel toimuv neeldumine tuleneb IL-i neeldumisest.



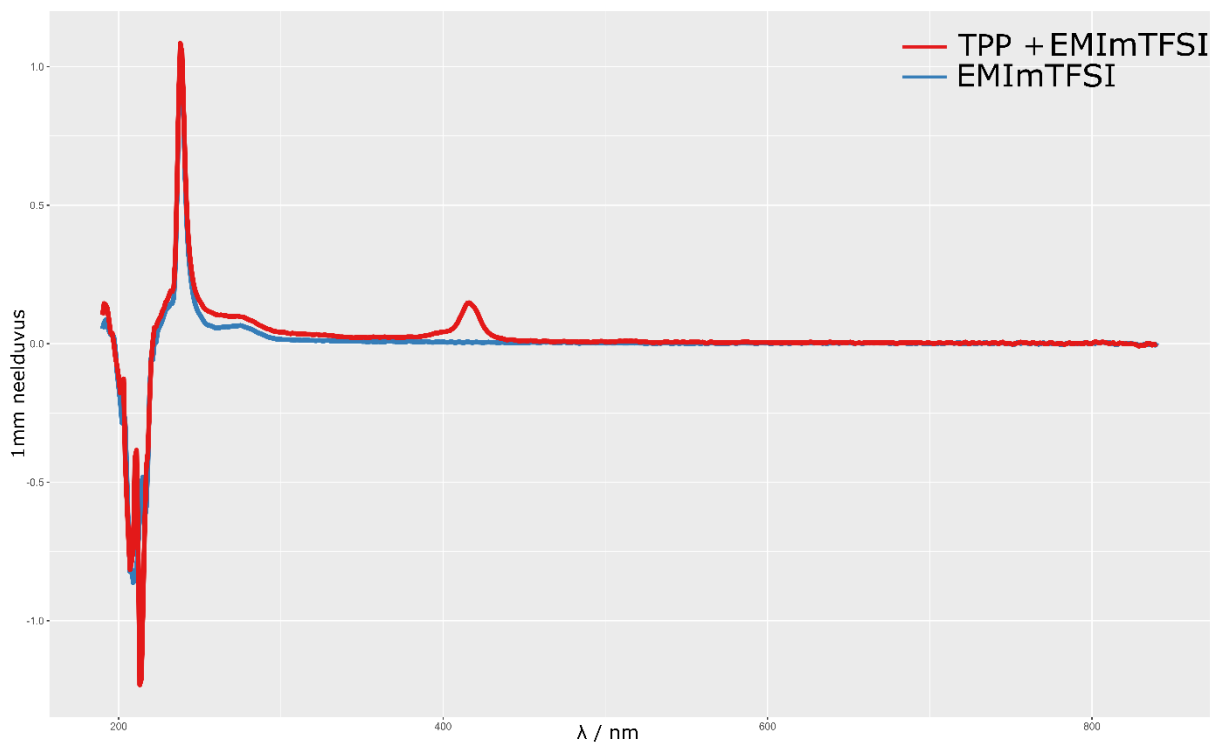
**Joonis L-3.** BMPyrFSI ja BMPyrFSI + TPP neelduvusspektrid.

1-etiül-3-metiülimidasoolium metüülsulfuaadi (EMImMS) ja TPP lahuses on näha B piiki.



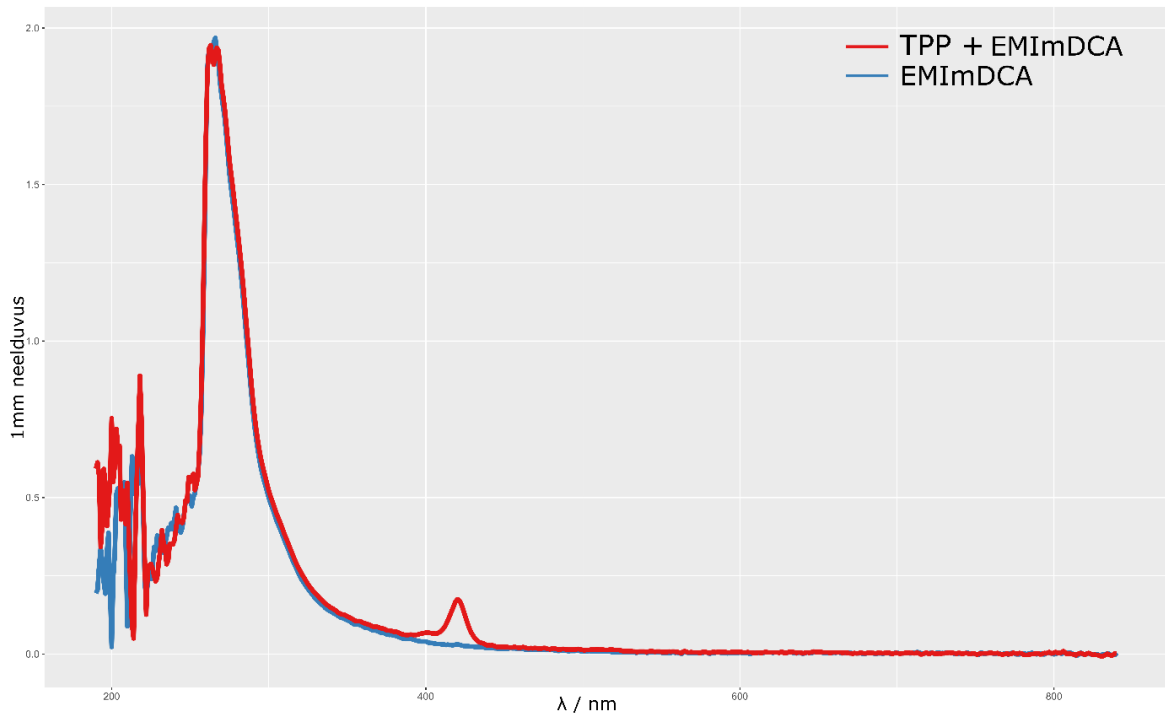
**Joonis L-4.** EMImMS ja EMImMS + TPP neelduvusspektrid.

1-etiül-3-metüülimidasoolium bis(trifluorometüülsulfonüül)imiidi (EMImTFSI) ja TPP lahuses on näha B piiki.



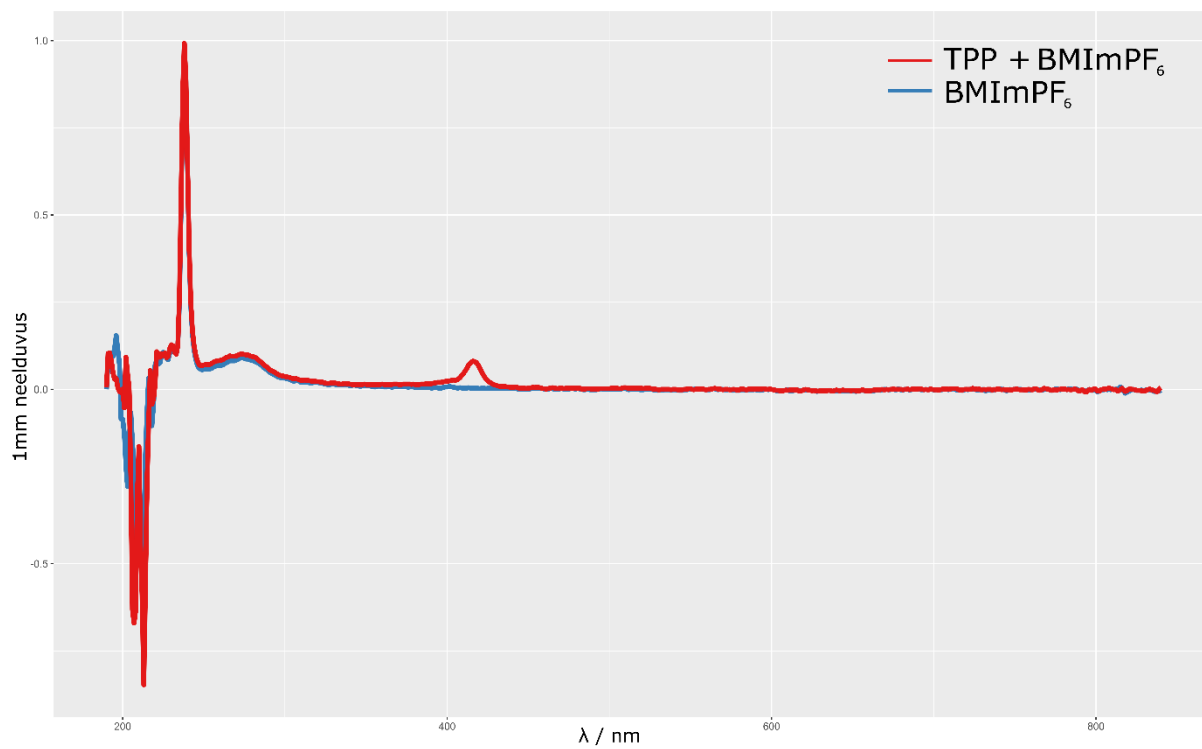
**Joonis L-5.** EMImTFSI ja EMImTFSI + TPP neelduvusspektrid.

1-etiül-3-metüülimidasoolium ditsüaanamiidi (EMImDCA) ja TPP lahuses on näha B piiki.



**Joonis L-6.** EMImDCA ja EMImDCA + TPP neelduvusspektrid.

1-butüül-3-metüülimidasoolium heksafluorofosfaadi (BMImPF<sub>6</sub>) ja TPP lahuses on näha B piiki.



Joonis L-7. EMImPF<sub>6</sub> ja EMImPF<sub>6</sub> + TPP neelduvusspektrid.

## Lisa 2 Log $|Z|$ tõusud sagedstel $0,1 \text{ Hz} < f < 1 \text{ kHz}$

**Tabel 1.** EMImBF<sub>4</sub> log  $|Z|$  tõusud sagedustel  $0,1 \text{ Hz} < f < 1 \text{ kHz}$ .

$E$ vs. Fc <sup>+</sup> /Fc V	-1,21 V	-1,11 V	-1,01 V	-0,91 V	-0,81 V	-0,71 V	-0,61 V	-0,51 V
EMImBF <sub>4</sub>	-0,943	-0,952	-0,960	-0,959	-0,952	-0,924	-0,898	-0,900
EMImBF <sub>4</sub> + TPP	-0,901	-0,934	-0,944	-0,940	-0,934	-0,921	-0,905	-0,896

**Tabel 2.** BMPyrFSI log  $|Z|$  tõusud sagedustel  $0,1 \text{ Hz} < f < 1 \text{ kHz}$ .

$E$ vs. Fc <sup>+</sup> /Fc V	-0,9 V	-0,5 V	-0,1 V	0,3 V
BMPyrFSI	-0,896	-0,900	-0,891	-0,902
BMPyrFSI + TPP	-0,891	-0,891	-0,891	-0,874

**Tabel 3.** BMPyrFSI log  $|Z|$  tõusud sagedustel  $0,1 \text{ Hz} < f < 1 \text{ Hz}$ .

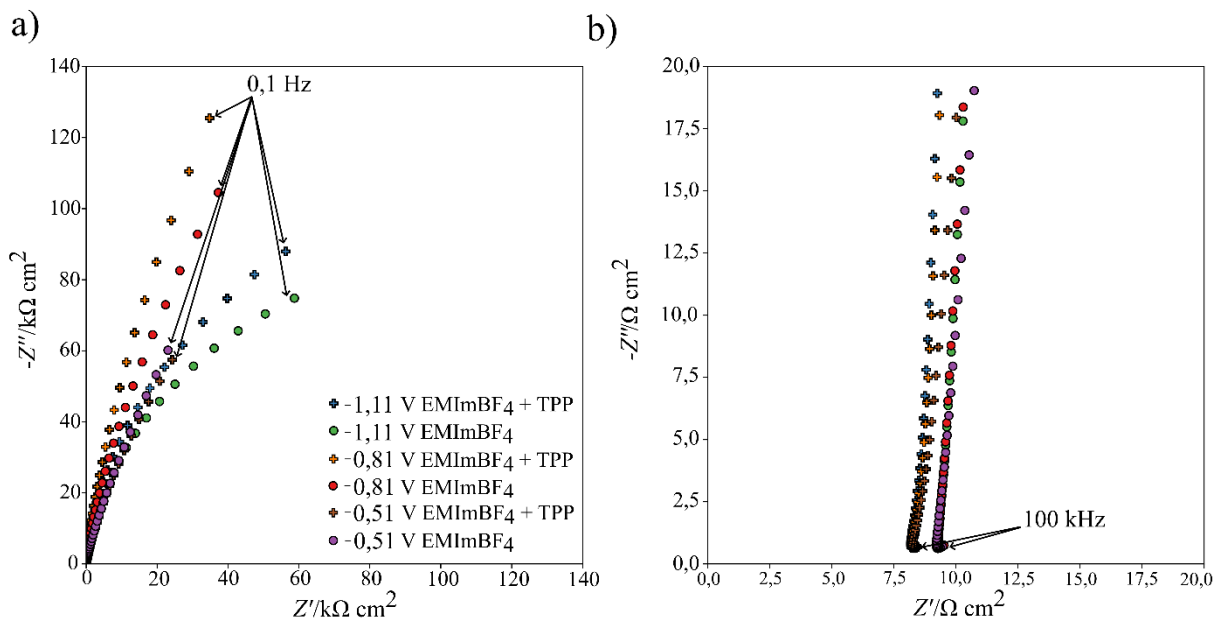
$E$ vs. Fc <sup>+</sup> /Fc V	-0,9 V	-0,5 V	-0,1 V	0,3 V
BMPyrFSI	-0,809	-0,843	-0,852	-0,851
BMPyrFSI + TPP	-0,671	-0,682	-0,687	-0,460

**Tabel 4.** EMImFSI  $\log |Z|$  tõusud sagedustel  $0,1 \text{ Hz} < f < 1 \text{ kHz}$ .

$E$ vs. $Fc^+/Fc$ V	-0,79 V	-0,59 V	-0,39 V	-0,19 V	-0,04 V
EMImFSI	-0,940	-0,938	-0,920	-0,877	-0,918
EMImFSI + TPP	-0,892	-0,904	-0,889	-0,903	-0,910

### Lisa 3 Nyquisti graafik EMImBF<sub>4</sub>

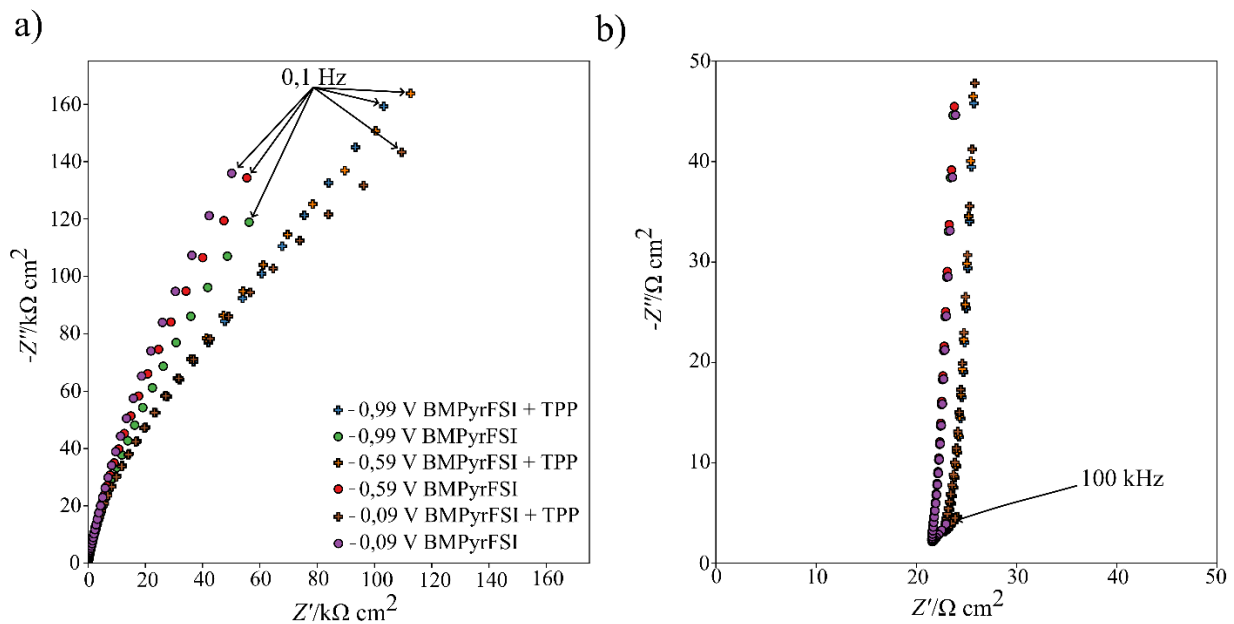
Impedantsi andmeid esitatakse tavaliselt Nyquisti graafikuna, kus telgedel on  $Z''$  ja  $Z'$ . Nyquisti graafikul (joonis L-8a) on potentsiaalil  $E = -0,9$  V näha  $Z''$  suuremat takistust TPP lisandiga süsteemi puhul. Lisandiga süsteemi madalsageduslik ( $f = 0,1$  Hz)  $Z'$  takistus on  $40 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  ja  $Z''$  takistus  $130 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , lisandita süsteemil  $Z'$  takistus  $40 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  ja  $Z''$  takistus  $110 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ . Potentsiaalil  $E = -0,6$  V sarnaneb Nyquist  $-0,9$  V potentsiaalile, sest ka seal on lisandiga süsteemi madalsageduslikul alal  $Z''$  suurema takistusega. Lisandiga süsteemi madalsageduslik ( $f = 0,1$  Hz)  $Z'$  takistus on  $60 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  ja  $Z''$  takistus  $90 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , lisandita süsteemil  $Z'$  takistus  $60 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  ja  $Z''$  takistus  $70 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ . Potentsiaalil  $E = -0,3$  V erineb Nyquisti graafik eelnevalt kirjeldatud negatiivsematest potentsiaalidest. Madalsageduslikul alal ( $f = 0,1$  Hz) on lisandiga süsteemi  $Z''$  väiksema takistusega, kuid suurema  $Z'$  takistusega. Mõlema süsteemi  $Z''$  takistused on  $60 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  ja  $Z'$  takistused  $25 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ . Kõrgsageduslikus alas ( $f = 100$  kHz), mis kirjeldab lahuse takistust, on märgata lisandiga süsteemi väiksemat  $Z'$  takistust (joonis L-8b).



**Joonis L-8. a)** Nyquisti graafik kõikide mõõdetud sagedustega. TPP lisandiga EMImBF<sub>4</sub> on tähistatud plussiga ja EMImBF<sub>4</sub> on tähistatud punktidega.  $-1,11$  V on tähistatud sinise ja rohelise värviga,  $-0,81$  V on punase ja oranžiga,  $-0,51$  V on pruuni ja lillaga. **b)** Nyquisti graafiku kõrgsageduslik osa.

## Lisa 4 Nyquisti graafik BMPyrFSI

Nyquisti graafikul (joonis L-9a) on kõikidel esitatud potentsiaalidel näha  $Z'$  ja  $Z''$  suuremat takistust TPP lisandiga süsteemi puhul (kõikidel mõõdetud sagedustel).  $E = -0,99$  V juures on lisandiga süsteemi madalsageduslik ( $f = 0,1$  Hz)  $Z'$  takistus  $105 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  ja  $Z''$  takistus  $155 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , lisandita süsteemil  $Z'$  takistus  $50 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  ja  $Z''$  takistus  $115 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ . Potentsiaalil  $E = -0,59$  V on lisandiga süsteemi madalsageduslik ( $f = 0,1$  Hz)  $Z'$  takistus  $115 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  ja  $Z''$  takistus  $160 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , lisandita süsteemil  $Z'$  takistus  $55 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  ja  $Z''$  takistus  $130 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ . Potentsiaalil  $E = -0,09$  V on madalsageduslikul alal ( $f = 0,1$  Hz) on lisandiga süsteemi  $Z''$  takistused  $140 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  ja  $Z'$  takistused  $110 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ . Kõrgsageduslikus alas ( $f = 100$  kHz), mis kirjeldab lahuse takistust, on märgata lisandiga süsteemi suuremat  $Z'$  takistust (joonis L-9b).



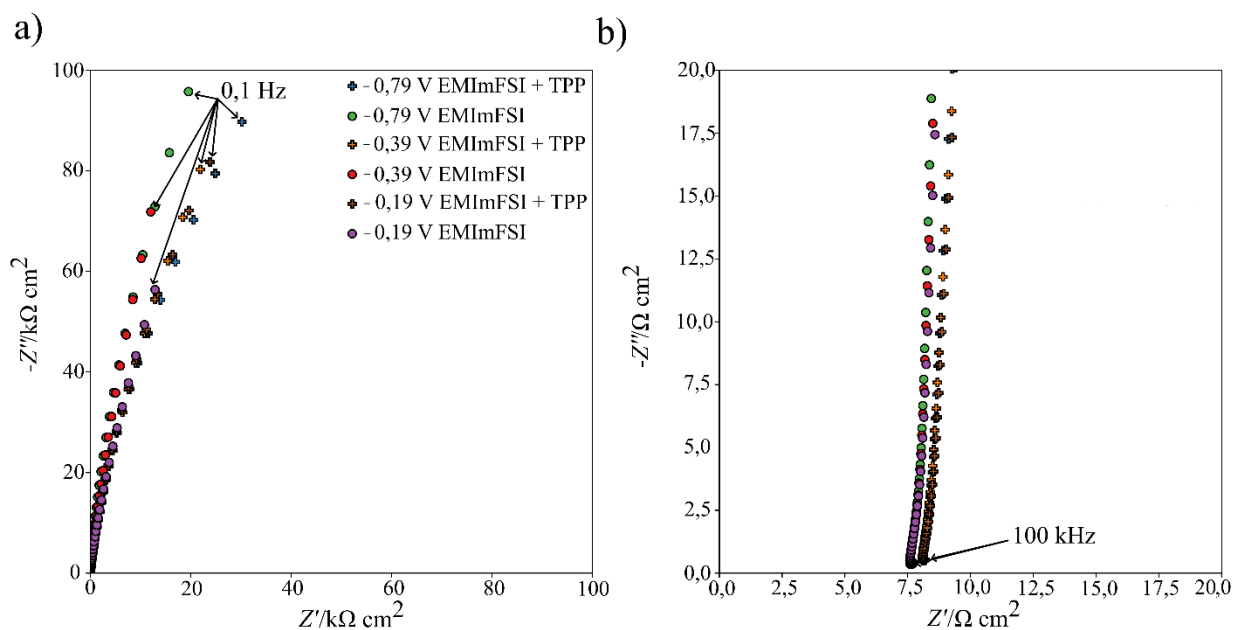
**Joonis L-9. a)** Nyquisti graafik kõikide mõõdetud asgedustega. TPP lisandiga BMPyrFSI on tähistatud plussiga ja BMPyrFSI on tähistatud punktidega.  $-0,99$  V on tähistatud sinise ja rohelise värviga,  $-0,59$  V on punase ja oranžiga,  $-0,09$  V on pruuni ja lillaga. **b)** Nyquisti graafiku kõrgsageduslik osa.

## Lisa 5 Nyquisti graafik EMImFSI

Nyquisti graafikul (joonis L-10a) on potentsiaalil  $E = -0,79$  V madalsageduslikul alal ( $f = 0,1$  Hz) näha  $Z'$  suuremat takistust ( $40 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ) TPP lisandiga süsteemi puhul võrreldes lisandita EMImFSI-ga ( $20 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ).  $Z''$  takistus on lisandiga süsteemil  $90 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  ja lisandita süsteemil  $95 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ .

Potentsiaalil  $E = -0,39$  V on lisandiga süsteemi madalsageduslik ( $f = 0,1$  Hz)  $Z'$  takistus  $25 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  ja  $Z''$  takistus  $80 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ , lisandita süsteemil on  $Z'$  takistus  $15 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  ja  $Z''$  takistus  $70 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ .

Potentsiaalil  $E = -0,19$  V on madalsageduslikul alal ( $f = 0,1$  Hz) lisandiga süsteemi  $Z''$  ja  $Z'$  suurema takistusega,  $80 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  ja  $20 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  vastavalt. lisandita süsteemi  $Z''$  takistus on  $55 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  ja  $Z'$  takistus  $20 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ . Kõrgsageduslikus alas ( $f = 100$  kHz), mis kirjeldab lahuse takistust, on märgata lisandiga süsteemi suuremat  $Z'$  takistust (joonis L-10b).



**Joonis L-10. a)** Nyquisti graafik kõikide mõõdetud asgedustega. TPP lisandiga EMImFSI on tähistatud plussiga ja EMImFSI on tähistatud punktidega.  $-0,79$  V on tähistatud sinise ja rohelise värviga,  $-0,39$  V on punase ja oranžiga,  $-0,19$  V on pruuni ja lillaga. **b)** Nyquisti graafiku kõrgsageduslik osa.

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

Mina, August Luure ,

---

*(autori nimi)*

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

**Uurimus tetrafenüülporfüriini adsorptsioonist Bi(111)-ioonvedelik ,  
piirpindadel**

---

*(lõputöö pealkiri)*

mille juhendaja(d) on PhD Heigo Ers ja PhD Liis Siinor ,

---

*(juhendaja nimi)*

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada Tartu Ülikooli digitaalarhiivi kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni;

2. annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi kaudu Creative Commons litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni;
3. olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile;
4. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

August Luure

**07.05.2025**