

УДК 544.6

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2024.75.117>

*Ярослав КОВАЛИШИН, Вікторія ЛОВЧИЦЬКА,
Марія БОРНЯК, Олександр РЕШЕТНЯК*

СИНТЕЗ КОМПОЗИТІВ ПОЛІПІРОЛ – КАРБОНОВІ НАНОТРУБКИ МЕТОДОМ ЦИКЛІЧНОЇ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ

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

Виконано синтез композитів поліпірол (PPy) – карбонові нанотрубки (CNT) методом циклічної вольтамперометрії з водних розчинів за різних співвідношень між компонентами за кімнатної температури. Досліджено вплив складу реакційної суміші та швидкості розгортання потенціалу на значення потенціалів і струмів піків окиснення PPy. Найбільшу кількість електрохімічно активного продукту отримуємо за низьких швидкостей розгортання потенціалу та вмісту CNT більше 5%. За нижчих вмістів CNT їхня кількість є недостатньою для забезпечення участі в процесі глибших шарів покриття. Зі збільшенням швидкості розгортання потенціалу для розчинів з вмістом CNT 0–2% простежується збільшення струмів окиснення PPy, а для вищих вмістів CNT спостерігаються нерегулярні зміни або її зменшення струму.

Ключові слова: поліпірол, карбонові нанотрубки, циклічна вольтамперометрія.

1. Вступ

Полімери з системою спряжених подвійних зв'язків, зокрема поліпірол (PPy), завдяки особливій електронній будові володіють багатьма специфічними властивостями: електричною провідністю, здатністю до оборотних хімічних або електрохімічних редокс-перетворень, залежною від порядку з'єднання мономерних ланок мікроструктурою, великою кількістю адсорбційних центрів. Це зумовлює широкі можливості використання поліпіролу та композитів на його основі, зокрема як платформ для хімічних і біологічних сенсорів [1], чутливих шарів в аналізі, компонентів електроактивних матеріалів джерел струму, антистатичних та антикорозійних покриттів, у фотокаталізі та ін. [2–4]. Якщо композити на основі поліпіролу використовують у системах, де можливі редокс-процеси за його участі, часто необхідно додавати струмопровідні добавки для забезпечення доброї електричної провідності. Одним з таких додатків є карбонові нанотрубки (CNT), які завдяки високій механічній міцності, великій питомій площі поверхні та добрій електричній провідності визнані як один з перспективних матеріалів у багатьох галузях [5–6].

Композити поліпіролу з CNT можуть поєднувати переваги обох матеріалів, поліпшуючи їх електро- та теплопровідність, стабільність і електрохімічну активність, збільшуючи механічну міцність та площу поверхні [7–8]. Синтез композитів виконують з сумішшю піролу та CNT у водному, водно-органічному, органічному середовищі шляхом хімічного окиснення [9, 10], електрохімічно [11], радіаційно [12] чи навіть з газової фази [13]. Композити PPy-CNT мають багато різних застосувань, зокрема як електродні матеріали у суперконденсаторах [14], паливних комірках [15] і джерелах струму [16], як матеріали чутливих шарів чи платформ сенсорів [17, 18], поглинаючі електромагнітне випромінювання покриття [19, 20], адсорбційні матеріали [21, 22], антикорозійні покриття [23], нейронні протези [24]. Вивчення взаємозв'язку між умовами синтезу, структурою та властивостями композитів при додаванні CNT є важливим питанням для обґрунтованого синтезу матеріалів з заданими властивостями та їх практичного застосування.

2. Матеріали та методика експерименту

У дослідженнях використовували пірол (Sigma-Aldrich, reagent grade, 98%, без подальшого очищення), KCl (хч), багатостінні CNT, зовнішній діаметр 10 – 40 нм (без подальшої модифікації). Питома поверхня CNT 200 – 400 м²/г, трубки виробництва ООО «ТМ Спецмаш», м. Київ ТУ У24.1-03291669-009:2009, синтезовані методом хімічного осадження з парової фази на поверхні каталізатора в інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України.

Синтез композитів поліпіролу з вуглецевими нанотрубками виконували електрохімічно з 0,1 М водного розчину піролу в 2 М KCl, додаючи відповідні кількості CNT. У приготовлених розчинах масова частка CNT становила 1; 2; 3; 4; 5; 7,5; 10; 20 % (мас. % від сумарної маси піролу та нанотрубок). Вихідну суміш піддавали ультразвуковій обробці протягом 5 хвилин. Синтез композитів виконували на дисковому платиновому електроді діаметром 3 мм. Допоміжним електродом слугувала платинова пластинка площею 1 см², а електродом порівняння був насичений хлорсрібний електрод. Перемішування суміші забезпечували барботуванням крізь розчин аргону. Процес полімеризації досліджували методом циклічної вольтамперометрії, потенціал електрода змінювали в межах від –0.90 до +1.10 В за різних швидкостей сканування.

3. Результати досліджень та обговорення

Приклад отримуваних ЦВА-кривих зображено на рис. 1 для 0,1 М водного розчину піролу в 2 М KCl за масової частки CNT 4%. Потенціал окиснення піролу на першому циклі розгортання потенціалу дорівнює близько 0,96 – 0,99 В. На 2–3 циклах розгортання потенціалу він зменшується до 0,90 – 0,93 В. Це свідчить про наявність електрокаталітичних властивостей PPy плівки в процесі окиснювальної конденсації піролу.

У подальших циклах сканування потенціал окиснення піролу поступово збільшується, що зумовлено зростанням товщини осадженої плівки. Внаслідок цього відбувається зростання опору, що спричиняє додатковий омичний стрибок потенціалу при проходженні електричного струму [8, 11].

Варто зазначити, що за низьких швидкостей на першому циклі розгортання потенціалу можна зафіксувати два максимуми струму. Перший з них простежується за потенціалів 0,86 – 0,89 В і відповідає процесу відриву електрона від молекули піролу з утворення відповідного катіон-радикала [25]. Наступний максимум

відповідає процесу подальшого окиснення утворених проміжних сполук з утворенням полімеру.

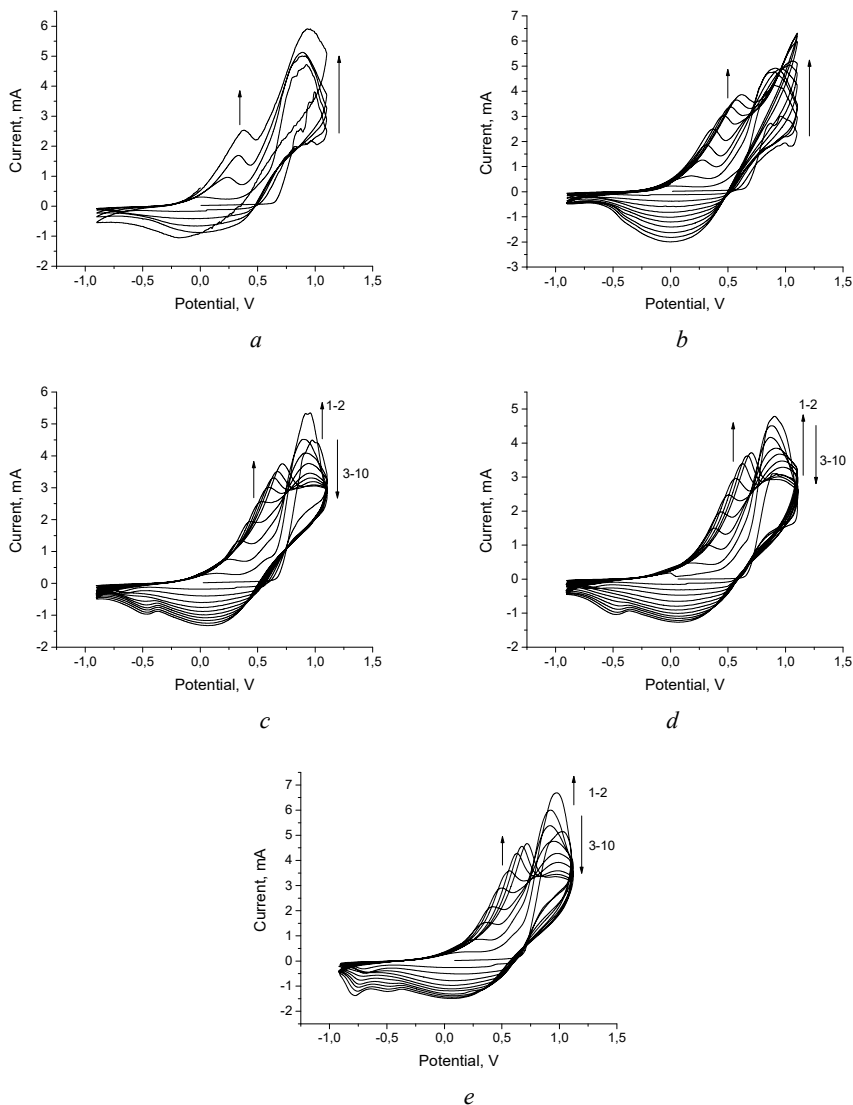


Рис. 1. ЦВА-криві платинового електрода в 0,1 М водному розчині піролу в 2 М КСІ за масової частки CNT 4 %:
a – 10 мВ/с; *b* – 20 мВ/с; *c* – 30 мВ/с; *d* – 50 мВ/с, *e* – 100 мВ/с.

Fig. 1. CVA curves of a platinum electrode in a 0.1 M aqueous solution of pyrrole in 2 M KCl with a CNT mass fraction of 4%:
a – 10 mV/s; *b* – 20 mV/s; *c* – 30 mV/s; *d* – 50 mV/s, *e* – 100 mV/s.

За швидкості розгортання 10 мВ/с простежується зростання струмів окиснення піролу під час п'яти повторних циклів сканування потенціалу, за швидкості 20 мВ/с струми окиснення зростають протягом перших трьох циклів і надалі суттєво не змінюються, за вищих швидкостей простежується зростання струмів на другому циклі розгортання потенціалу та подальше їх зменшення на наступних циклах. Істотне зростання струму на другому циклі розгортання потенціалу можна пояснити електрокаталітичними властивостями РРу плівки. На перших циклах сканування потенціалу осаджується покриття, яке складається з РРу та CNT. Воно характеризується фібрилярною структурою, завдяки чому зростає ефективна площа поверхні електрода. У цьому випадку також зростає товщина покриття, як наслідок сповільнюється процес перенесення заряду від металевої поверхні до часточок мономера. Тому за низьких швидкостей розгортання встигає перенестись значна кількість електричного заряду і струми окиснення зростають. Однак за високих швидкостей розгортання потенціалу осаджене покриття істотно сповільнює перенесення заряду і на 3 – 10 циклах сканування потенціалу струми окиснення зменшуються.

Максимуми струмів, які спостерігаються в широкому діапазоні потенціалів 0,00 – +0,80 В відповідають процесу окиснення-допування РРу. Широкі мінімуми в околі від 0,00 до +0,20 В відповідають зворотному процесу відновлення-дедопування та переходу полімеру в непровідну форму [8–11]. По мірі нагромадження продукту на електродній поверхні струми окиснення та відновлення збільшуються. Потенціали піків відновлення в ході сканування практично не змінюються, а потенціали піків окиснення суттєво зростають. Пояснити це можна тим, що відновлюється окиснена струмопровідна форма РРу і в цьому випадку не виникає істотних додаткових омичних стрибків потенціалу. В процесі відновлення полімер переходить в малопровідну форму. Тому під час окиснення в РРу виникає омичний стрибок потенціалу, який тим більший, чим товстіше полімерне покриття.

На рис. 2 зображено залежності потенціалів і струмів максимуму окиснення РРу (0,00 – +0,80 В) залежно від вмісту CNT у вихідній суміші пірол+CNT. Результати подано для 5-х циклів сканування, за різних швидкостей розгортання потенціалу.

Зі збільшенням вмісту нанотрубок у межах 1–5 % простежується зростання струму окиснення поліпіролу за низьких швидкостей сканування потенціалу від 1,0 до 2,8 мА. Цей факт свідчить про різке збільшення кількості окисненого мономера та про низький опір синтезованих композитів. Подальше збільшення вмісту CNT призводить до сповільнення зростання і навіть, у деяких випадках, зменшення струмів. Це можна пояснити тим, що за низьких швидкостей розгортання потенціалу час полімеризації великий, товщина осадженого покриття велика, зовнішня його частина має рихлу та дендритоподібну структуру. Тому можливе осипання його з поверхні електрода, наслідком чого є зменшення струмів.

Збільшення швидкості розгортання потенціалу сповільнює зростання струмів. За швидкості розгортання 100 мВ/с взагалі простежується зменшення струмів окиснення РРу зі збільшенням вмісту CNT у межах від 0 до 4 %.

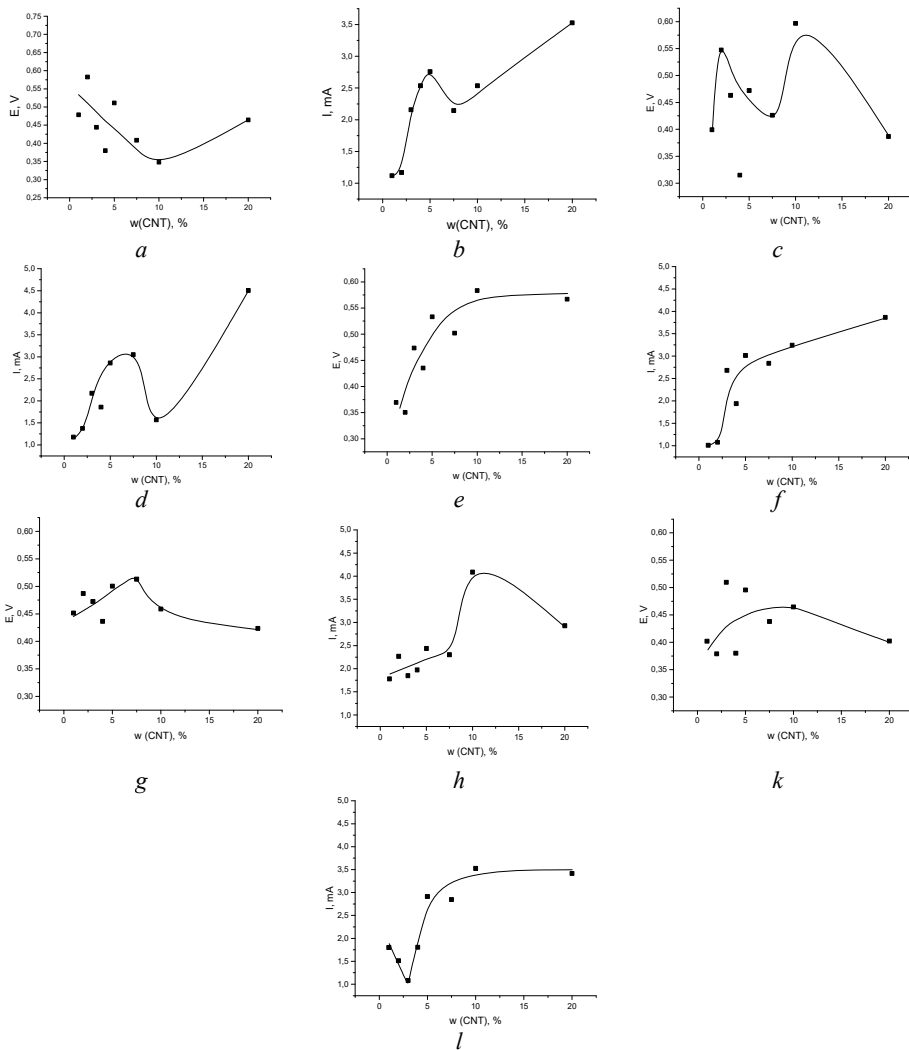


Рис. 2. Залежність потенціалів і струмів максимуму окиснення РРу залежно від вмісту CNT у вихідній суміші пірол+CNT. Результати подано для 5-х циклів сканування потенціалу, швидкість розгортання – 10 мВ/с (a, b); 20 мВ/с (c, d); 30 мВ/с (e, f); 50 мВ/с (g, h); 100 мВ/с (k, l).

Fig. 2. Dependence of the potentials and currents of the PPy oxidation maximum depending on the CNT content in the initial pyrrole+CNT mixture. The results are presented for the fifth cycles of potential scanning, the scanning speed is 10 mV/s (a, b); 20 mV/s (c, d); 30 mV/s (e, f); 50 mV/s (g, h); 100 mV/s (k, l).

Це свідчить про зменшення кількості електроактивного компонента і зумовлено тим, що зі швидкою зміною потенціалу час полімеризації піролу зменшується.

Відповідно, кількість синтезованого полімеру менша і недостатня для надійного закріплення значної кількості CNT на поверхні. Частина агломератів нанотрубок разом з осадженим на них полімером може осипатись з електродної поверхні.

Все вище сказане дає змогу пояснити, чому зі збільшенням швидкості розгортання потенціалу для розчинів з вмістом CNT 0–2 % простежується збільшення струмів окиснення, а для вищих вмістів CNT простежується зменшення або нерегулярні зміни струму.

В області вмістів CNT 0–10 % найвищі струми (близько 3 мА) спостерігаються для вмісту CNT 5 %. Очевидно в цьому випадку отримуємо покриття, яке містить максимальну кількість електроактивного полімеру, здатного брати участь в електроактивному процесі. Збільшення вмісту CNT до 20 % призводить до істотного зростання струмів окиснення (до ~4,5 мА). В цьому випадку покриття міститиме в своєму складі велику кількість CNT, що забезпечить участь в електрохімічному процесі не лише приповерхневих шарів, які контактують з розчином, а й глибших шарів полімеру. Також в цьому випадку значною буде і ємнісна складова струму. Однак і за вмісту CNT 20 % збільшення швидкості розгортання призводить до зменшення струму і, відповідно, зменшення кількості осадженого електроактивного матеріалу.

Щодо змін потенціалів відповідних піків, то за швидкості розгортання потенціалу 10 мВ/с простежується загальна тенденція до зменшення потенціалів піків зі збільшенням вмісту нанотрубок у вихідному розчині. Такий факт свідчить про зменшення опорів синтезованих композитів.

Збільшення швидкості розгортання потенціалу до 30 мВ/с призводить, навпаки, до зростання потенціалів піків. Збільшення потенціалів відповідних піків підтверджує виникнення додаткового стрибка потенціалу в осадженому на поверхні електрода шарі, що можна пояснити збільшенням опору синтезованих плівок зі збільшенням їхньої товщини. Очевидно, що за такої швидкості розгортання потенціалу і вмісту CNT < 5 %, кількість нанотрубок, які включаються в структуру зростаючого полімерного шару, достатня для різкого збільшення ефективної площі поверхні (і, відповідно, зростання струмів), але недостатня для істотного зменшення питомого опору композиту. Іншою причиною спостережуваних залежностей може бути той факт, що після сканування потенціалу в катодну область РРу переходить у малопрвідну відновлену форму. Окиснення РРу супроводжується інтеркаляцією йонів-допантів з розчину вглиб полімеру. Зі збільшенням швидкості розгортання потенціалу глибші шари не встигатимуть достатньо швидко окиснитись і певний час залишатимуться малопрвідними, що і зумовить виникнення додаткового стрибка потенціалу. Подальше збільшення кількості CNT призводить до сповільнення росту потенціалів піків і струмів окиснення. Це можна пояснити зменшенням електричного опору полімерного покриття завдяки зростанню в ньому вмісту CNT.

За ще вищих швидкостей розгортання потенціалу (50–100 мВ/с) кількість окисненого піролу та товщина осаджених на електроді плівок є невеликими. Відповідно, їх опори близькі і суттєвих змін потенціалів піків окиснення не простежується.

На рис. 3 зображено залежності струму окиснення РРу від кореня квадратного швидкості розгортання потенціалу за різних вмістів CNT для 5-х циклів сканування потенціалу. Отримані результати свідчать, що залежно від вмісту нанотрубок у розчині може простежуватися тенденція до зростання та зменшення струмів.

Проведено лінійну апроксимацію отриманих залежностей. На рис. 4 зображено залежність тангенсів кута нахилу відповідних залежностей від вмісту CNT.

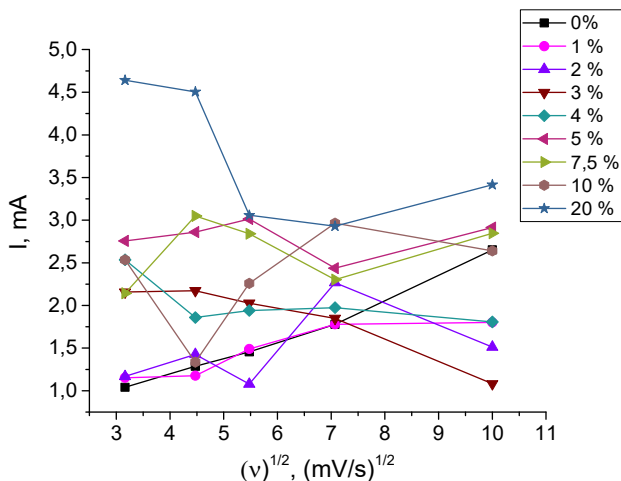


Рис. 3. Залежності струму окиснення піролу від кореня квадратного швидкості розгортання потенціалу за різних вмістів CNT.

Fig. 3. Dependences of the pyrrole oxidation current on the square root of the potential sweep speed at different CNT contents.

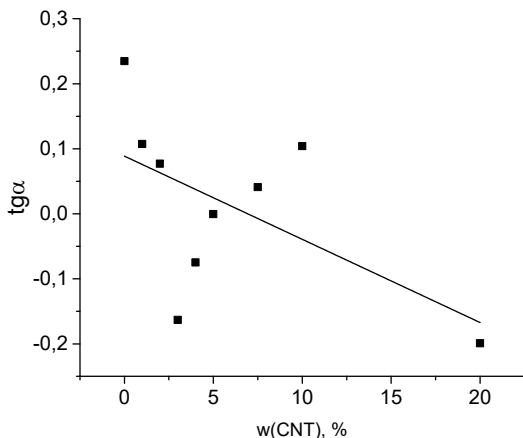


Рис. 4. Вплив вмісту CNT на значення тангенса кута нахилу залежностей струму окиснення піролу від кореня квадратного швидкості розгортання потенціалу.

Fig. 4. The influence of the CNT content on the value of the tangent of the slope angle of the dependences of the pyrrole oxidation current on the square root of the potential sweep rate.

Варто зазначити, що розраховані значення тангенсів кутів нахилу характеризуються значними похибками визначення. Однак простежується загальна тенденція до зменшення нахилів зі збільшенням вмісту CNT. На підставі рівняння Рендлса-Шевчика для залежності пікового струму від кореня квадратного швидкості розгортання потенціалу можна стверджувати, що від'ємні значення тангенса кута нахилу можливі лише у випадку зменшення кількості речовини, яка бере участь в електрохімічному процесі.

4. Висновки

Проведені дослідження дають змогу підсумувати, що при синтезі композитів PPy–CNT з водних розчинів на поверхні платинового електрода методом циклічної вольтамперометрії найбільшу кількість електрохімічно активного продукту отримуємо за низьких швидкостей розгортання потенціалу та вмісту CNT більше 5 %. За нижчих вмістів CNT їхня кількість недостатня для забезпечення участі в процесі не лише близьких до розчину, а й глибших шарів покриття.

Зі збільшенням швидкості розгортання потенціалу для розчинів з вмістом CNT 0–2 % простежується збільшення струмів окиснення PPy, а для вищих вмістів CNT спостерігаються нерегулярні зміни або й зменшення струму.

5. Подяка

Подані у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (номер державної реєстрації держбюджетної теми: 0123U101857 «Фізико-хімія функціональних наноматеріалів для електрохімічних систем»).

This work was partly supported by the Simons Foundation (Award Number: 1290588).

ЛІТЕРАТУРА

1. *Nowicka A. M., Fau M., Rapecki T., Donten M.* Polypyrrole–Au Nanoparticles Composite as Suitable Platform for DNA Biosensor with Electrochemical Impedance Spectroscopy Detection. *Electrochim. Acta.* 2014. Vol. 140. P. 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.187>.
2. *Kumar R., Sentharamaikkannan P., Saravanakumar S.S. et al.* 8 – Electroactive polymer composites and applications, In: Bouhfid R., Abou el Kacem Qaiss, Jawaid M. *Polymer Nanocomposite-Based Smart Materials.* Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, 2020. P. 149–156. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-103013-4.00008-X>.
3. *Raza S., Li X., Soyekwo F. et al.* A comprehensive overview of common conducting polymer-based nanocomposites; Recent advances in design and applications. *Europ. Polymer J.* 2021. Vol. 160. P. 110773. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110773>.
4. *Youssef G.* Chapter 8 – Electroactive polymers. In: Youssef G. *Applied Mechanics of Polymers Properties, Processing, and Behavior* Elsevier. USA: San Diego State University, 2022. P. 193–220. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821078-9.00010-7>.
5. *Charles L. B., João V. S., Rodrigo V. G. et al.* A Review on Carbon Nanotubes Family of Nanomaterials and Their Health Field. *Charles. ACS Omega.* 2024. Vol. 9(8). P. 8687–8708. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c08824>.
6. *Anzar N., Hasan R., Tyagi M. et al.* Carbon nanotube – A review on Synthesis, Properties and plethora of applications in the field of biomedical science. *Sensors International.* 2020. Vol. 1. P. 100003. <https://doi.org/10.1016/j.sintl.2020.100003>.

7. *Rahaman M., Aldalbahi A.* Chemical and Electrochemical Synthesis of Polypyrrole Using Carrageenan as a Dopant: Polypyrrole/Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites. *Polymers*. 2018. Vol. 10(6). P. 632. <https://doi.org/10.3390/polym10060632>.
8. *Zou H., Feng Ya., Tang X. et al.* Interfacial thermal conduction mechanism of polypyrrole/carbon nanotube composites. *Compos. Sci. Technol.* 2024. Vol. 245. P. 110346. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2023.110346>.
9. *Yang L., Li M., Zhang Y. et al.* Synthesis and characterization of polypyrrole nanotubes/multi-walled carbon nanotubes composites with superior electrochemical performance. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 2014. Vol. 25. P. 1047–1052. <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1685-1>.
10. *Wang J., Cai K., Shen S., Yin J.* Preparation and thermoelectric properties of multi-walled carbon nanotubes/polypyrrole composites. *Synth. Met.* 2014. Vol. 195. P. 132–136. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.06.003>.
11. *Hermas A. A., Al-Juaid S. S., Al-Thabaiti S. A. et al.* In situ electropolymerization of conducting polypyrrole/carbon nanotubes composites on stainless steel: Role of carbon nanotubes types. *Prog. Org. Coat.* 2012. Vol. 75(4). P. 404–410. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.07.006>.
12. *Karim M. R., Lee C. J., Chowdhury A. M. S. et al.* Radiolytic synthesis of conducting polypyrrole/carbon nanotube composites. *Mat. Lett.* 2007. Vol. 61(8–9). P. 1688–1692. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.07.100>.
13. *Lee Y.-K., Lee K.-J., Kim D.-S. et al.* Polypyrrole-carbon nanotube composite films synthesized through gas-phase polymerization. *Synth. Met.* 2010. Vol. 160(7–8). P. 814–818. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.01.028>.
14. *Jyothibasu J. P., Kuo D. W. & Lee R. H.* Flexible and freestanding electrodes based on polypyrrole/carbon nanotube/cellulose composites for supercapacitor application. *Cellulose*. 2019. Vol. 26. P. 4495–4513. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02376-2>.
15. *Zou Y., Xiang C., Yang L., Sun L.-X. et al.* A mediatorless microbial fuel cell using polypyrrole coated carbon nanotubes composite as anode material. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. Vol. 33(18). P. 4856–4862. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.06.061>.
16. *Huang S., Wang X., Hu R. et al.* Polypyrrole-S-coated MWCNT composites as cathode materials for lithium-sulfur batteries. *Ionics*. 2020. Vol. 26. P. 5455–5462. <https://doi.org/10.1007/s11581-020-03736-w>.
17. *Huyen D.N., Tun N.T., Vinh T.D., Thien N.D.* Synergistic Effects in the Gas Sensitivity of Polypyrrole/Single Wall Carbon Nanotube Composites. *Sensors*. 2012. Vol. 12. P. 7965–7974. <https://doi.org/10.3390/s120607965>.
18. *Tu X., Xie Q., Jiang S., Yao S.* Electrochemical quartz crystal impedance study on the overoxidation of polypyrrole-carbon nanotubes composite film for amperometric detection of dopamine. *Biosens. Bioelectron.* 2007. Vol. 22(12). P. 2819–2826. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2006.11.022>.
19. *Zhang K., Chen X., Gao X. et al.* Preparation and microwave absorption properties of carbon nanotubes/iron oxide/polypyrrole/carbon composites. *Synth. Met.* 2020. Vol. 260. P. 116282. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.116282>.
20. *Yang R.-B., Reddy P. M., Chang C.-J. et al.* Synthesis and characterization of Fe₃O₄/polypyrrole/carbon nanotube composites with tunable microwave absorption properties: Role of carbon nanotube and polypyrrole content. *Chem. Eng. J.* 2016. Vol. 285. P. 497–507. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.031>.
21. *Cai Y., Wang Y., Han X. et al.* Optimization on electrode assemblies based on ion-doped polypyrrole/carbon nanotube composite in capacitive deionization process. *J. Electroanal. Chem.* 2016. Vol. 768. P. 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.02.041>.

22. Wang Y., Zhang L., Wu Y. et al. Polypyrrole/carbon nanotube composites as cathode material for performance enhancing of capacitive deionization technology. *Desalination*. 2014. Vol. 354. P. 6267. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.09.021>.
23. Ioniță M., Prună A. Polypyrrole/carbon nanotube composites: Molecular modeling and experimental investigation as anti-corrosive coating. *Prog. Org. Coat.* 2011. Vol. 72(4). P. 647–652. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.07.007>.
24. Lu Y., Li T., Zhao X. et al. Electrodeposited polypyrrole/carbon nanotubes composite films electrodes for neural interfaces. *Biomaterials*. 2010. Vol. 31(19). P. 5169–5181. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.03.022>.
25. Hansen G. H., Henriksen R. M., Kamounah F. S. et al. Oxidative coupling and polymerization of pyrroles: Part I. The electrochemical oxidation of 2,4-dimethyl-3-ethylpyrrole in acetonitrile. *Electrochim. Acta*. 2005. Vol. 50(25–26). P. 4936–4955. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.076>.

SUMMARY

Yaroslav KOVALYSHYN, Viktoriya LOVCHYTSKA, Maria BORNIAK, Oleksandr RESHETNYAK

SYNTHESIS OF POLYPYRROLE - CARBON NANOTUBE COMPOSITES BY CYCLIC VOLTAMPEROMETRY METHOD

*Ivan Franko Lviv National University,
Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: yaroslav.kovalyshyn@lnu.edu.ua*

Synthesis of polypyrrole-carbon nanotube composites was carried out by cyclic voltammetry from aqueous solutions at different ratios between components at room temperature. The influence of the composition of the reaction mixture and the speed of the potential sweep on the values of the potentials and currents of the oxidation peaks of polypyrrole was investigated. With an increase in the content of nanotubes in the range of 1–5%, an increase in the oxidation current of polypyrrole is observed at low potential sweep rates from 1.0 to 2.8 mA. This fact indicates a sharp increase in the amount of oxidized monomer and indicates the low resistance of the synthesized composites. A further increase in the CNT content leads to slower growth and even, in some cases, a decrease in currents. The largest amount of electrochemically active product is obtained at low potential sweep speeds and a CNT content of more than 5%. At lower CNT contents, their number is insufficient to ensure participation in the process of deeper coating layers. When the speed of the potential sweep increases for solutions with a CNT content of 0–2%, an increase in PPy oxidation currents is observed, and for higher CNT contents, irregular changes or a decrease in the current are observed.

Regarding changes in the potentials of the corresponding peaks, at a potential sweep speed of 10 mV/s, there is a general tendency to decrease the potentials of the peaks with an increase in the content of nanotubes in the initial solution. This fact indicates a decrease in the resistance of the synthesized composites. An increase in the potential sweep speed up to 30 mV/s leads, on the contrary, to an increase in peak potentials. An increase in the potentials of the corresponding peaks indicates the occurrence of an additional potential jump in the layer deposited on the surface of the electrode, which can be explained by an increase in the resistance of the synthesized films as their thickness increases. At even higher potential sweep speeds (50–100 mV/s), the amount of oxidized pyrrole and the thickness of the films deposited on the electrode are small. Accordingly, their supports are close and no significant changes in the potentials of the oxidation peaks are observed.

Keywords: polypyrrole, carbon nanotubes, cyclic voltammetry.

Стаття надійшла: 19.06.2024.
Після доопрацювання: 20.07.2024.
Прийнята до друку: 04.10.2024.