

## Research Paper

# The gravimetric, impedance, and morphology study of pyrrole-formylpyrrole copolymer synthesized by electro-polymerization

Mehrdad Gholami<sup>1\*</sup>

1. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Islamic Azad University of Marvdasht, Analytical Chemistry, Marvdasht, Iran.

Received: 2017/06/09

Revised: 2022/08/17

Accepted: 2019/11/02

Use your device to scan and read the article  
online



DOI:

[10.30495/jnm.2022.14727.1568](https://doi.org/10.30495/jnm.2022.14727.1568)

### Keywords:

PolypyrroleFormyl  
pyrroleElectropolymerizationPyrrole-  
formyl pyrrole copolymera

### Abstract

**Introduction:** Due to the special electrochemical properties of conductive polymers, which include high electrical conductivity, low ionization energy, and low energy transfer, these polymers have been widely considered. One of the most important conductive polymers is polypyrrole, which is widely used in sensors and biosensors, light-emitting diodes, capacitors, batteries, and membranes. The electrochemical method of synthesis of conductive polymers has received more attention because it produces a thin and uniform layer with the ability to control the exact thickness.

**Method:** In this study, pyrrole-formylpyrrole copolymer (Py-co-FPy) is synthesized by constant current polymerization at 480  $\mu$ A constant flow for 200 seconds in an aqueous solution of lithium perchlorate, pyrrole (Py) and formylpyrrole (FPy).

**Results:** The properties of the pyrrole-formylpyrrole copolymer were studied by FESEM field emission electron microscopy, STEM scanning transmission electron microscope, TGA gravimetric calorimetry and EIS electrochemical impedance spectroscopy. Field emission electron microscopy images show that the synthesized pyrrole-formylpyrrole copolymer (Py-co-FPy) has a hollow helical structure. The results of impedance studies also show that the pyrrole-formylpyrrole copolymer increases the flow of ions through the pyrrole-formaldehyde copolymer to the electrode surface, so that the electron conductivity of the pyrrole-formylpyrrole copolymer is 2.5 times higher than that of polypyrrole.

**Conclusion:** Due to the high conductivity of pyrrole-formylpyrrole copolymer, this compound can be used in many applications in sensors, biosensors, batteries, and supercapacitors. The results of thermometric analysis of gravity show that pyrrole-formylpyrrole copolymer has higher thermal stability than polypyrrole.

**Citation:** Mehrdad Gholami, The gravimetric, impedance, and morphology study of pyrrole-formylpyrrole copolymer synthesized by electro-polymerization, Quarterly Journal of New Materials. 2022; 12 (46): 49-58.

**\*Corresponding author:** Mehrdad Gholami

**Address:** Department of Chemistry, Islamic Azad University of Marvdasht, Analytical Chemistry, Marvdasht, Iran.

**Tell:** +989034086487

**Email:** dr.gholami@miau.ac.ir

## Extended Abstract

### Introduction

Conducting polymers have obtained great attention in several fields owing to their remarkable electrochemical and mechanical characteristics such as low ionization energy, high electrical conductivity. Furthermore, extensive attention has been focused on the copolymers, due to their astounding electrical, physical, and electrochemical characteristics. Recently, chemical copolymerization of formyl pyrrole (FPy) and pyrrole (Py) using acidic catalysts in the copolymerization was reported. In this study (Py-co-FPy) copolymer was successfully prepared through the electro-copolymerization process in an aqueous solution containing pyrrole, formyl pyrrole, and lithium perchlorate ( $\text{LiClO}_4$ ). The synthesized copolymer showed high electrochemical activity and improved the surface coverage in comparison with PPy alone. The conjugated structure between Py and FPy in the presence of the methine group can cause the enhancement of conductivity compared to polypyrrole. Moreover, the impedance data revealed that the (Py-co-FPy) copolymer has 2.5 times lower charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) compared to (PPy).

### Materials and Methods

Chemicals including pyrrole, formyl pyrrole and lithium per-chlorate were analytical reagent grade and purchased from Merck (Germany). All aqueous solutions were prepared using deionized water with a resistivity of  $\sim 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ . All glass apparatus were kept in  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  nitric acid when not in use. Pyrrole was purified by vacuum distillation, shielded from light, and kept at  $4^\circ \text{C}$  until the electro-copolymerization solution was prepared.

All electrochemical studies were performed using a Galvanostat–Potentiostat; Autolab 302N controlled by Nova1.10 software, Metrohm, Switzerland. A three-electrode cell was used for all the measurements; a glassy carbon electrode GCE with a diameter of 3 mm as the working electrode, a platinum auxiliary electrode, and a saturated calomel

as the reference electrode (SCE) (BAS Inc., Japan). The surface evaluation was performed by field emission scanning electron microscopy (FESEM) in a Hitachi SU8000 (Japan) microscope and the energy-filtering transmissions electron microscope (EFTEM) LIBRA 120 equipped with an Olympus SIS ITEM Version 5.0 (build 1243) (Carl Zeiss, Germany). Thermogravimetric analysis (TGA) was performed on a Perkin-Elmer TGA 4000 instrument at a heating rate of  $10^\circ \text{C}/\text{min}$  in  $\text{N}_2$  atmosphere.

### Findings and Discussion

The electro-copolymerization of (Py-co-FPy) was successfully carried out in an aqueous solution containing monomers of (Py),(FPy), and  $\text{LiClO}_4$ . The FESEM study revealed that this copolymer has several wheel-like helix structures; most of the wheels have a small hole on their apices with an average diameter of about 45 nm, which can be a reason for the enhancement of charge transport through the copolymer film. Moreover, the conjugated structure between Py and FPy in the presence of the methine group causes the improvement of conductivity compared to polypyrrole.

### Conclusion

It was revealed that the Py-co-FPy copolymer has more thermal stability compared to polypyrrole. This copolymer exhibits interesting properties and has a strong potential to be used in several applications such as sensors.

### Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

### Funding

No funding.

### Authors' contributions

All of the steps of this experiment have been done by Mehrdad Gholami.

### Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

## مقاله پژوهشی

## مطالعه تجزیه گرمایی وزن سنجی، امپدانس و ریخت شناسی کپلیمر، پایرول - فرمیل پایرول سنتز شده از طریق الکترو پلیمریزاسیون

مهرداد غلامی<sup>\*۱</sup>

۱- استادیار، گروه شیمی، شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت، فارس، ایران

## چکیده

**مقدمه:** نظر به ویژه گیهای خاص الکترو شیمیایی پلیمر های رسانا که شامل رسانایی الکتریکی بالا، انرژی یونیزاسیون کم و انتقالات نوری کم انرژی می میشوند، این پلیمرها به طور گسترده ای مورد توجه قرار گرفته اند. یکی از مهمترین پلیمر های رسانا پلی پایرول میباشد که بطور گسترده در حسگرها و بیو حسگرها، دیودهای نورانی، خازنها، باتریها، و غشاها بکار گرفته میشود. روش الکتروشیمیایی سنتز پلیمر های رسانا به خاطر اینکه تولید لایه نازک و یکنواختی با قابلیت کنترل ضخامت دقیق را دارد بیشتر مورد توجه قرار گرفته است.

**روش:** در این مطالعه کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول (PY-CO-FPY) از طریق الکتروپلیمریزاسیون در جریان ثابت  $480 \mu A$  برای مدت ۲۰۰ ثانیه در محلول آبی لیتیم پر کلرات، پایرول (PY) و فرمیل پایرول (FPY) سنتز میگردد.

**یافته ها:** خصوصیات کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول با میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی FESEM، میکروسکوپ الکترونی عبوری روبشی STEM، تجزیه گرما وزن سنجی TGA و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی EIS مورد مطالعه قرار گرفت. تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی نشان میدهند که کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول (PY-CO-FPY) سنتز شده دارای ساختار مارپیچی حلزون مانند تو خالی می باشد. نتایج مطالعات امپدانس همچنین نشان می دهند که کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول جریان یونها را از میان کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول به سطح الکترواد افزایش میدهد، به طوریکه رسانایی الکترونی کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول ۲٫۵ برابر بیشتر از پلی پایرول می باشد.

**نتیجه گیری:** با توجه به رسانایی بالای کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول، این ترکیب میتواند کاربردهای متعددی رادر حسگرها، بیو حسگرها، باتریها و ابر خازنها از آن بدست آورد. نتایج تجزیه گرما وزن سنجی نشان می دهند که کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول دارای پایداری حرارتی بیشتری از پلی پایرول است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۳/۱۹

تاریخ داوری: ۱۴۰۱/۰۵/۲۶

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۸/۱۱

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

[10.30495/jnm.2022.14727.1568](https://doi.org/10.30495/jnm.2022.14727.1568)

## واژه‌های کلیدی:

الکترو پلیمریزاسیون، پایرول، فرمیل پایرول، کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول

\* نویسنده مسئول: مهرداد غلامی

نشانی: گروه شیمی، شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت، فارس، ایران.

تلفن: +989034086487

پست الکترونیکی: dr.gholami@miau.ac.ir

## مقدمه

پلیمرهای رسانا به خاطر ویژه گیهای خاص الکترو شیمیایی همچون رسانایی الکتریکی بالا، انرژی یونیزاسیون کم و انتقالات نوری کم انرژی، به طور گسترده ای مورد توجه قرار گرفته اند [5-1]. پلی پایرول یکی از مهمترین پلیمرهای رسانا میباشد که کاربردهای فراوانی را در حسگرها و بیو حسگرها [6-11]، دیوهای نورانی [12, 13]، خازنهای [5, 14, 15]، باتریها [16, 17]، الکترودهای آرنیمی [18-20] و غشاها [21, 22] دارد. بسته به نوع کاربرد این پلیمر، روشهای متعددی برای سنتز این ماده بکار برده می شود. به عنوان مثال می توان از سنتز شیمیایی [23]، الکتروشیمیایی [24, 25] و فوتوشیمیایی [26] یاد کرد. با این وجود، روش الکتروشیمیایی به خاطر اینکه تولید لایه نازک یکنواختی با قابلیت کنترل ضخامت دقیق را دارد بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [27].

کپلیمرهای رسانا توجه قابل ملاحظه ای را به خاطر ویژه گیهای متحیر کننده ای که دارند به خود جلب نموده اند [28-35]. کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول یکی از کپلیمرهای رسانایی است که با توجه به رسانایی الکتریکی بالایی که دارد میتواند کاربردهای بسیار زیادی در حسگرها و باتریها و ابر خازن ها دارا باشد. اخیراً، سنتز شیمیایی کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول با استفاده از کاتالیزور اسیدی گزارش شده است [36-38]. کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول سنتز شده از طریق شیمیایی آمورف بوده رنگ سبز تیره متالیکی تولید می کند که هنگامی که ملکولهای ید در آن نشاندن می شوند دارای هدایت الکتریکی بالایی می گردد [36]. مطالعات نشان می دهد که خواص شیمیایی و فیزیکی کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول سنتز شده با روش شیمیایی به شدت با نوع و غلظت اسید بکار برده شده در مراحل سنتز به عنوان کاتالیزور تفاوت می یابد [37]. در شکل ۱ (a) فرمول شیمیایی پلی پایرول (PPy) و (b) کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول (Py-co-FPy) با هم مقایسه شده اند.



شکل ۱- (a) فرمول شیمیایی پلی پایرول (PPy) و (b) کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول (Py-co-FPy).

در این مطالعه، کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول (Py-co-FPy) در محلول آبی حاوی پایرول، فرمیل پایرول و  $\text{LiClO}_4$  به صورت الکتروشیمیایی سنتز میگردد. کپلیمر سنتز شده دارای فعالیت الکتریکی بسیار زیاد نسبت به پایرول می باشد. علت این رسانایی الکتریکی بالا می تواند وجود ساختار رزناس مزدوج بوجود آمده بین پایرول و فرمیل پایرول در حضور گروه متین باشد [35]. همچنین مطالعات امپدانس نشان می دهد که کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول (Py-co-FPy) به اندازه ۲٫۵ برابر دارای مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) کمتری نسبت به پلی پایرول (PPy) می باشد.

## بخش تجربی

## مواد لازم:

پایرول، فرمیل پایرول و لیتیم پر کلرات با درجه تجزیه ای از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. کلیه محلولها با آب بدون یون به مقاومت تقریبی  $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  تهیه شدند.

تمامی ظروف شیشه ای در اسید نیتریک  $1,0$  مولار نگهداشته می شدند. پایرول توسط روش تقطیر در خلاء خالص گردید و سپس به دور از نور در دمای  $4$  درجه سانتی گراد نگهداری شد.

## دستگاهها:

کلیه مطالعات الکتروشیمیایی توسط دستگاه پتانسیو استات گالوانو استات اتولب مدل 302N که با نرم افزار Nova 1.10 تجهیز شده بود، انجام گرفت. یک سیستم سه الکترودی برای کلیه اندازه گیریها بکار گرفته شد. الکترودی کار بکار گرفته شده در این آزمایش یک الکترودی کربن شیشه ای با قطر  $3$  میلیمتر بود. یک الکترودی مرجع کالومل در کلیه این آزمایشها همراه با الکترودی مقابل پلاتینی مورد استفاده قرار گرفتند. ارزیابی سطوح سنتز شده توسط یک میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی FESEM ساخت ژاپن Hitachi SU8000 و میکروسکوپ الکترونی عبوری روبشی STEM انجام شد. تجزیه و تحلیل حرارتی (TGA) توسط دستگاه PerkinElmer TGA 4000 انجام گرفت.

## طرز تهیه الکتروشیمیایی کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول

الکترو پلیمریزاسیون کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول با روش کرنو پتانسیومتری بر روی الکترودی کربن شیشه ای با قطر  $3$  میلیمتر در جریان ثابت  $480 \mu\text{A}$  برای مدت  $200$  ثانیه انجام شد [39, 40]. محلول الکترولیت بکار گرفته شده،  $0,1$  مولار نسبت به پایرول،  $0,1$  مولار نسبت به فرمیل پایرول و  $0,1$  مولار نسبت به لیتیم پر کلرات بود. کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول به صورت لایه نازکی در روی سطح الکترودی کربن شیشه ای سنتز شد. رنگ این کپلیمر سبز تیره بود. کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول سنتز شده از طریق شیمیایی نیز دارای رنگ سبز می باشد [35-37].

## طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

مطالعات امپدانس در محلول  $1,0$  مولار سولفوریک اسید در دامنه فرکانسی بین  $0,1$  هرتز تا  $100$  کیلو هرتز همزمان با اعمال سیگنالی با دامنه  $5,0$  میلی ولت (در حدود پتانسیل مدار باز) انجام شد. اعتبار مدار معادل فیت شده با به حد اقل رساندن ( $\chi^2$ ) تا میزان  $10^{-4}$  انجام پذیرفت.

ای شکل به صورت حلزونی ادامه می‌ابد. این نیروی دافعه الکتروستاتیکی همچنین باعث ایجاد توده‌های حلزونی شکل گسسته ای از این کپلیمر می‌شود. در شکل ۳ خلاصه‌ای از مکانیزم تشکیل اشکال حلزونی شکل گسسته از این کپلیمر به تصویر کشیده شده است [۳۶، ۴۲].

### تجزیه حرارتی (TGA)

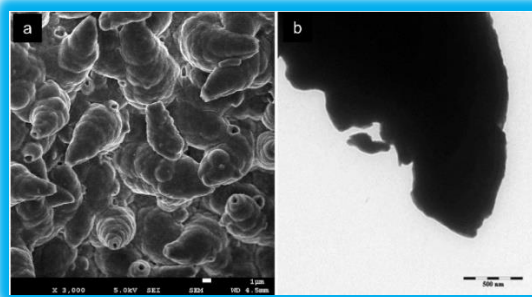
شکل ۴ (a) و (b) به ترتیب نمایش دهنده تجزیه حرارتی (TGA) پلی‌پایرول و کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول میباشند. همانطور که مشاهده می‌شود پایداری حرارتی کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول در دامنه گرمایی  $300-800^{\circ}\text{C}$  بیشتر از پلی‌پایرول است. این پایداری حرارتی را میتوان به افزایش میزان رزونانس الکترون های  $\pi$  ناشی از پیدایش گروه متین در زنجیره کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول نسبت داد [۴۳] با وجود اینکه تخریب حرارتی کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول از  $220^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد آغاز می‌شود شروع تجزیه حرارتی این کپلیمر در  $650^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد بوده که نسبت به پلی‌پایرول که در  $595^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد، در دمای بالاتری بسیار بالاتر می‌باشد. تجزیه کامل برای پلی‌پایرول و کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول به ترتیب در دماهای  $660^{\circ}\text{C}$  و  $720^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد صورت می‌گیرد که اساساً به خاطر رها شدن بخشی از اتمهای کربن، نیتروژن و هیدروژن در شکل ملکولهای گازی شکل گرفته از این عناصر است. این نتایج نشان می‌دهند که کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول دارای پایداری حرارتی بیشتری از پلی‌پایرول است

### میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی FESEM ، میکروسکوپ الکترونی عبوری روشی STEM

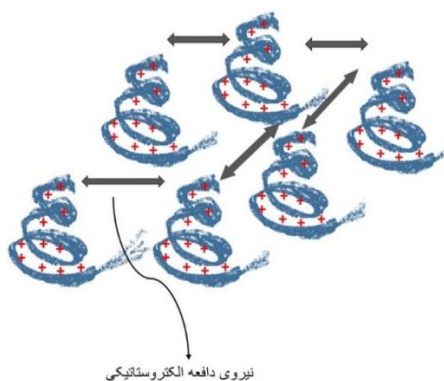
تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی نشان میدهند که کپلیمر سنتز شده دارای ساختار مارپیچی حلزون مانند می‌باشد. شکل ۲ (b) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری روشی STEM را نشان میدهد که پس از پراکنده نمودن این کپلیمر در آب تهیه شده است. این تصویر نیز ساختار ساختار مارپیچی حلزون را تأیید میکند.

### مکانیزم تشکیل اشکال حلزونی شکل گسسته از کپلیمر پایرول فرمیل پایرول

مکانیزم عمومی برای فرایند الکترو پلیمریزاسیون شامل (۱) اکسیداسیون ملکولهای مونومر همراه با تشکیل رادیکال کاتیون (۲) تشکیل دایمر که از به هم پیوستن دو رادیکال کاتیون حاصل می‌شود (۳) اکسیداسیون دایمر تشکیل شده (۴) واکنش دایمر رادیکال کاتیونی با مونومر رادیکال کاتیونی که منجر به تشکیل تریمر می‌شود (۵) ادامه واکنشهای قید شده تا تشکیل پلیمر مورد نظر [۳۶، ۴۱]. با توجه به این مکانیزم در حین تشکیل کپلیمر، رادیکال کاتیونهایی تولید می‌شوند که با شروع رشد پلیمریزاسیون در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای ملکولهای کپلیمر ابتدا به صورت رشته‌های میله‌ای شکل رشد می‌یابند، با ادامه فرایند رشد در اثر نیروهای دافعه الکتروستاتیکی ناشی از بار مثبت رادیکال کاتیونهای تشکیل شده در روی سطح، رشد رشته‌های میله



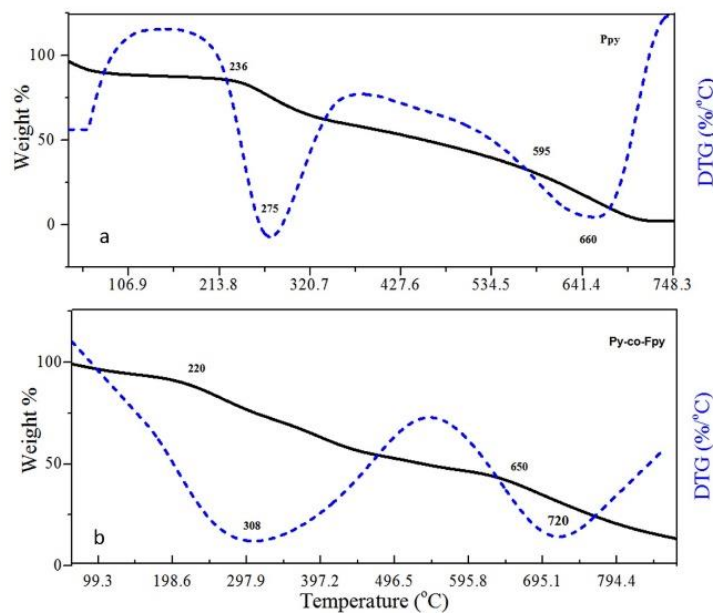
شکل ۲- (a) تصویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی FESEM (b) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری روشی STEM کپلیمر سنتز شده



شکل ۳- خلاصه‌ی مکانیزم تشکیل اشکال حلزونی شکل گسسته از کپلیمر پایرول فرمیل پایرول

جدول ۱- پارامترهای بدست آمده از مدارهای معادل پیشنهادی در شکل 4 (d, e).

الکترواد	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	C $\mu F$	Q ( $\mu Mho$ )	W ( $\mu Mho$ )	n
کربن شیشه ای	17.6	$1.8 \times 10^6$	2.63	-	-	-
پلی پایرول	20.8	81.6	-	$1.56 \times 10^3$	$3.99 \times 10^3$	0.74
کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول	17.3	32.4	-	$2.35 \times 10^3$	7.86	0.67



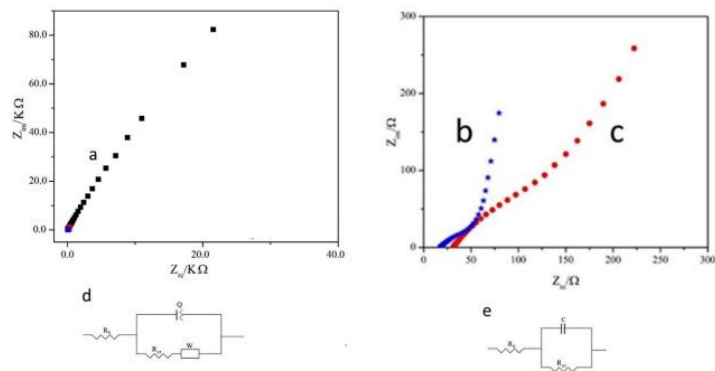
شکل ۴- (a) تجزیه حرارتی (TGA) پلی پایرول و (b) کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول

### مطالعه امپدانس

پارامترها شامل مقاومت انتقال بار الکترولیت ( $R_s$ )، مقاومت انتقال بار بین سطح الکترواد-محلول ( $R_{ct}$ )، ظرفیت خازنی لایه دوگانه (Q) و عنصر واربرگ (W) می باشند. داده های بدست آمده از مدلسازی شده مربوط به الکتروادهای مورد مطالعه در جدول ۱. نشان داده شده اند.

در مطالعه ای مستقل خاصیت ابر خازنی این کپلیمر سنتز شده با روش الکترو کپلیمریزاسیون مورد بررسی دقیق قرار گرفت و خاصیت ابر خازنی این کپلیمر با تغییر نسبت مولی مونو مرهای پایرول و فرمیل پایرول با هم مقایسه شد، نکته جالب اینجاست که نتایجی کاملاً قابل مقایسه با نتایج بدست آمده در جدول ۱ برای نسبت های مولی مساوی از مونو مرهای پایرول و فرمیل پایرول در این مطالعه گزارش شده است. به علاوه برای غالب نسبت های مولی دیگر مدار معادلی مشابه با مدار شکل 4 (d) گزارش شده است که تایید کننده مقادیر بدست آمده از جدول ۱ این مطالعه می باشد [۵]. پارامترهای امپدانس داده شده در جدول ۱ بوسیله فیت کردن مدار معادل نشان داده شده در شکل ۴ (d, e) با خطای تقریبی ۵٪ بدست آمده اند.

در شکل ۵ (a) نمودار نایکوئیست مربوط به الکترواد کربن شیشه ای (b) نمودار نایکوئیست مربوط به پلی پایرول و (c) نمودار نایکوئیست مربوط به کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول که در محلول ۱,۰ مولار  $H_2SO_4$  تهیه شده است نشان داده شده اند. این نتایج نشان می دهند که مقاومت انتقال بار برای پلی پایرول به طور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد. رسانایی بالای پلی پایرول باعث کاهش مقاومت انتقال بار این ماده است [44]. همانطور که در شکل ۵ (b, c) مشاهده می شود، قطر های نیم دایره این نمودارها مقاومت ( $31.4 \Omega$ ) را برای کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول و مقاومت ( $81.6 \Omega$ ) را برای پلی پایرول پیش بینی مینماید. این نتایج همچنین نشان می دهند که کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول جریان یونها را از میان کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول به سطح الکترواد افزایش میدهد، به طوریکه رسانایی الکترونی کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول ۲,۵ برابر بیشتر از پلی پایرول است. به منظور شبیه سازی رفتار کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول و پلی پایرول با استفاده از داده های بدست آمده از امپدانس مدل مداری راندلس بکار برده شد. پارامترهای متعددی برای مدل سازی مدار مشابه بکار برده شد. این



شکل ۵- نمودار نایکوویست (a) برای الکترود کربن شیشه ای (b) کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول و (c) پلی پایرول را در محلول ۱,۰ مولار  $H_2SO_4$  نشان میدهند. مدار معادل برای پلی پایرول و کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول (d) و الکترود کربن شیشه ای (e) نشان داده شده‌اند.

### نتیجه گیری

الکترو پلیمریزاسیون کپلیمر پایرول-فرمیل پایرول با موفقیت در محلول آبی که حاوی پایرول فرمیل پایرول و لیتیم پرکلرات بود انجام گرفت. تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی نشان میدهند که کپلیمر سنتز شده دارای ساختار مارپیچی حلزون مانند تو خالی می باشد که توجیه کننده افزایش انتقال بار در این لایه پلیمری است. به علاوه ساختار رزنانس مزدوج بین پایرول و فرمیل پایرول در حضور گروه متین باعث افزایش رسانایی این کپلیمر نسبت به پلی پایرول است. همچنین این مطالعات نشان داد که کپلیمر سنتز شده دارای پایداری حرارتی بهتری از پلی پایرول است. این کپلیمر نه تنها دارای مورفولوژی حلزونی شکل است بلکه با کنترل مدت زمان الکتروپلیمریزاسیون به راحتی میتوان ضخامت لایه پوشش داده شده را تحت کنترل قرار داد که این خود نکته بسیار مثبتی است که می تواند کمک شایانی در تولید و بهینه سازی سنسورها و یا ابر خازن های تولید شده با این کپلیمر بنماید.

### ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

### حامی مالی

هزینه تحقیق حاضر توسط نویسندگان مقاله تامین شده است.

### مشارکت نویسندگان

کلیه مراحل انجام این تحقیق توسط نویسنده مقاله به تنهایی انجام شده است.

نگارش نهایی: مهرداد غلامی.

### تعارض منافع

این مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع میباشد.

### References:

1. Rudge, A., et al., Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 1994. 47(1-2): p. 89-107.
2. Janata, J. and M. Josowicz, Conducting polymers in electronic chemical sensors. *Nat Mater*, 2003. 2(1): p. 19-24.
3. Patil, A., A. Heeger, and F. Wudl, Optical properties of conducting polymers. *Chemical Reviews*, 1988. 88(1): p. 183-200.
4. Gholami, M., P.M. Nia, and Y. Alias, Morphology and electrical properties of electrochemically synthesized pyrrole-formyl pyrrole copolymer. *Applied Surface Science*, 2015. 357, Part A: p. 806-813.
5. Gholami, M., et al., Flexible supercapacitor based on electrochemically synthesized pyrrole formyl pyrrole copolymer coated on carbon microfibers. *Applied Surface Science*, 2016. 378: p. 259-269.
6. Bulakhe, R.N., et al., Fabrication and performance of polypyrrole (Ppy)/TiO<sub>2</sub> heterojunction for room temperature operated LPG sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013. 181(0): p. 417-423.
7. Navale, S.T., et al., Room temperature NO<sub>2</sub> gas sensor based on PPy/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid nanocomposites. *Ceramics International*, 2014. 40(6): p. 8013-8020.
8. Prakash, S., et al., Copper nanoparticles entrapped in SWCNT-PPy nanocomposite on Pt electrode as NO<sub>x</sub> electrochemical sensor. *Talanta*, 2011. 85(2): p. 964-969.
9. Gholami, M., et al., Preparation of a miniaturised iodide ion selective sensor using polypyrrole and pencil lead: effect of double-coating, electropolymerisation time, and current density. *Chemical Papers*, 2013. 67(8): p. 1079-1086.
10. Gholami, M., et al., A novel method for fabricating Fe<sup>2+</sup> ion selective sensor using polypyrrole and sodium dodecyl sulfate based on carbon screen-printed electrode. *Measurement*, 2015. 69(0): p. 115-125.
11. Gupta, V.K., et al., Molecular imprinted polypyrrole modified glassy carbon electrode for the determination of tobramycin. *Electrochimica Acta*, 2013. 112(0): p. 37-43.
12. Nabatova-Gabain, N., Y. Wasai, and T. Tsuboi, Spectroscopic ellipsometry study of Ir(ppy)<sub>3</sub> organic light emitting diode. *Current Applied Physics*, 2006. 6(5): p. 833-838.
13. Rogach, A.L., et al., Light-emitting diodes with semiconductor nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008. 47(35): p. 6538-6549.
14. Tsai, M.-L., P.-J. Chen, and J.-S. Do, Preparation and characterization of Ppy/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al used as a solid-state capacitor. *Journal of Power Sources*, 2004. 133(2): p. 302-311.
15. Ates, M., Review study of electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuits of conducting polymers on carbon surfaces. *Progress in Organic Coatings*, 2011. 71(1): p. 1-10.
16. Sultana, I., et al., Electrodeposited polypyrrole (PPy)/para (toluene sulfonic acid) (pTS) free-standing film for lithium secondary battery application. *Electrochimica Acta*, 2012. 60(0): p. 201-205.
17. Zhao, J., et al., Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PPy composite nanospheres as anode for lithium-ion batteries with superior cycling performance. *Electrochimica Acta*, 2014. 121(0): p. 428-433.



18. Yang, Z., et al., Potentiometric glucose biosensor based on core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-enzyme-polypyrrole nanoparticles. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014. 51(0): p. 268-273.
19. Schuhmann, W., Conducting polymer based amperometric enzyme electrodes. *Microchimica Acta*, 1995. 121(1-4): p. 1-29.
20. Gerard, M., A. Chaubey, and B. Malhotra, Application of conducting polymers to biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 2002. 17(5): p. 345-359.
21. Zhao, F., et al., E-Fenton degradation of MB during filtration with Gr/PPy modified membrane cathode. *Chemical Engineering Journal*, 2013. 230(0): p. 491-498.
22. Burgmayer, P. and R.W. Murray, Ion gate electrodes. Polypyrrole as a switchable ion conductor membrane. *The Journal of Physical Chemistry*, 1984. 88(12): p. 2515-2521.
23. Amaike, M. and T. Iihama, Chemical polymerization of pyrrole with disulfide structure and the application to lithium secondary batteries. *Synthetic metals*, 2006. 156(2): p. 239-243.
24. Diaz, A., K.K. Kanazawa, and G.P. Gardini, Electrochemical polymerization of pyrrole. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1979(14): p. 635-636.
25. میرزایی، دهقانیان and چنگیز، رسوب نشانی اسپینل کباتیت نیکل روی فوم نیکل به روش الکتروشیمیایی جریان ثابت و کاربرد ابرخازنی آن. علمی-پژوهشی مواد نوین، ۲۰۱۹. ۹-۳۹ (35): p. 48.
26. Segawa, H., T. Shimidzu, and K. Honda, A novel photo-sensitized polymerization of pyrrole. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989(2): p. 132-133.
27. Ünür, E., et al., Synthesis and characterization of thiophene-capped polytetrahydrofuran conducting copolymers. *Materials Chemistry and Physics*, 2005. 91(2-3): p. 261-268.
28. Cihaner, A., Electrochemical synthesis of new conducting copolymers containing pseudo-polyether cages with pyrrole. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007. 605(1): p. 8-14.
29. Baleb, A.A., et al., Impedimetry and microscopy of electrosynthetic poly(propylene imine)-co-polypyrrole conducting dendrimeric star copolymers. *Electrochimica Acta*, 2014. 128(0): p. 448-457.
30. Cabuk, M., et al., Synthesis, characterization and antimicrobial activity of biodegradable conducting polypyrrole-graft-chitosan copolymer. *Applied Surface Science*, 2014. 318(0): p. 168-175.
31. Cabuk, M., M. Yavuz, and H.I. Unal, Electrokinetic properties of biodegradable conducting polyaniline-graft-chitosan copolymer in aqueous and non-aqueous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014. 460(0): p. 494-501.
32. Caffrey, P.O. and M.C. Gupta, Electrically conducting superhydrophobic microtextured carbon nanotube nanocomposite. *Applied Surface Science*, 2014. 314(0): p. 40-45.
33. Foundas, M., et al., Boehmite suspension behaviour upon adsorption of methacrylate-phosphonate copolymers. *Powder Technology*, 2015. 269(0): p. 385-391.
34. Fu, P., et al., Corrosive inhibition behavior of well-dispersible aniline/p-phenylenediamine copolymers. *Progress in Organic Coatings*, 2013. 76(4): p. 589-595.
35. Pattanauwat, P., M. Tagaya, and T. Kobayashi, A novel highly sensitive humidity

sensor based on poly(pyrrole-co-formyl pyrrole) copolymer film: AC and DC impedance analysis. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015. 209(0): p. 186-193.

36.Hoshina, Y. and T. Kobayashi, Electrically Conductive Films Made of Pyrrole-Formyl Pyrrole by Straightforward Chemical Copolymerization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012. 51(17): p. 5961-5966.

37.Kobayashi, Y.H. and Takaomi, Effect of Acidic Catalyst on Properties of Novel Conductive Copolymer Films Made of Pyrrole and Formyl Pyrrole. *Engineering*, 2012. 04: p. 139.

38.Tagaya, M., et al., Nanostructural analysis of self-standing pyrrole/2-formylpyrrole copolymer films. *Micron*, 2013. 46(0): p. 22-26.

39.Xie, Q., S. Kuwabata, and H. Yoneyama, EQCM studies on polypyrrole in aqueous solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1997. 420(1-2): p. 219-225.

40.Zhou, M. and J. Heinze, Electropolymerization of pyrrole and electrochemical study of polypyrrole: 1. Evidence for structural diversity of polypyrrole. *Electrochimica Acta*, 1999. 44(11): p. 1733-1748.

41.Ansari, R., Polypyrrole conducting electroactive polymers: synthesis and stability studies. *Journal of Chemistry*, 2006. 3(4): p. 186-201.

42.Chen, G., et al., Whelk-like Helixes of Polypyrrole Synthesized by Electropolymerization. *Advanced Functional Materials*, 2007. 17(11): p. 1844-1848.

43.Bhugul, V. and G. Choudhari, Synthesis and characterization of polypyrrole-zinc oxide nano composites by ex-situ technique and study of their thermal &Electrical properties. 2013.

44.Moozarm Nia, P., et al., Electrodeposition of copper oxide/polypyrrole/reduced graphene oxide as a nonenzymatic glucose biosensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015. 209(0): p. 100-108.