УДК 621.35

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ НАНОПОРИСТИХ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ МАТРИЦЬ ДЛЯ СТВОРЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

***Тульський Г.Г.*[1]**, *д.т.н., професор,*
***Ляшок Л.В.*[1]**, *к.т.н., професор,*
***Васильченко О.В.*[2]**, *к.т.н., доцент,*
***Литвинова Т.М.*[1]**, *студентка*
***Скатков Л.І.*[3]**
[1]*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,*
[2]*Національний університет цивільного захисту України,*
[3]*Університет Бен-Гуріона в Негеві, Беер-Шева, Ізраїль*

Наразі інтенсивно розвиваються дослідження з розроблення методів одержання композиційних систем, що дають змогу поєднати властивості матриці, яка надає необхідних експлуатаційних якостей, та іммобілізованого компонента, що забезпечує функціональні характеристики композиційного матеріалу [1].

За сферою застосування нанокомпозити можна розділити на конструкційні та функціональні. Для композитів першої групи введення наповнювача дає змогу вирішувати проблеми зміцнення, корозійних властивостей тощо.

Роль наповнювача в композитах функціонального призначення набагато важливіша, оскільки електричні, магнітні, оптичні та інші властивості матеріалу, як правило, істотно залежать від відповідних характеристик наночастинок.

Можливості створення функціональних композитів засновані на використанні матриць із провідних полімерів (наприклад, поліанілін) і модифікаторів з напівпровідникових і провідних неорганічних оксидів (Al_2O_3, TiO_2, Nb_2O_5, Ta_2O_5), а також наповнювачів різної природи [2]. У цих композитах велике значення має взаємодія між наповнювачем і матрицею на молекулярному рівні, що може призводити до синергізму корисних властивостей органічного та неорганічного компонентів матеріалу. Тому створення наноструктурованих матриць, що забезпечують високорозвинену поверхню композитного матеріалу, є актуальним завданням.

Поліанілін (ПАн) синтезували електрохімічним методом при циклюванні потенціалу електрода від 0,0 В до 1,0 В (н.е.п.) у розчині 0,1М $C_6H_5NH_2$+1М H_2SO_4. Поляризаційні вимірювання виконували потенціостатом ПІ-50-1.1 з програматором ПР-8. Дослідження проводили в скляній герметичній трьохелектродній комірці.

Електрохімічний синтез анодних оксидних плівок (АОП) проводили за допомогою джерела постійного струму серії Б5-50 у режимі стабілізації напруги. Морфологію поверхні та товщину оксидних покриттів аналізували за даними скануючих електронних мікроскопів JSM-7001F та JSM-6390LV. Імпедансні вимірювання виконували автоматичним мостом змінного струму Р5083 у діапазоні частот 0,021–100 кГц. Обробку результатів вимірювання імпедансу проводили за допомогою програми EIS Spectrum Analyser.

Полімерний ланцюг електропровідного ПАн складається з бензольних кілець і азотовмісних груп, що чергуються. Встановлено, що сірчана кислота забезпечує синтез плівки з глобулярною пористою структурою, а при використанні хлорної кислоти формуються плівки без великих пор.

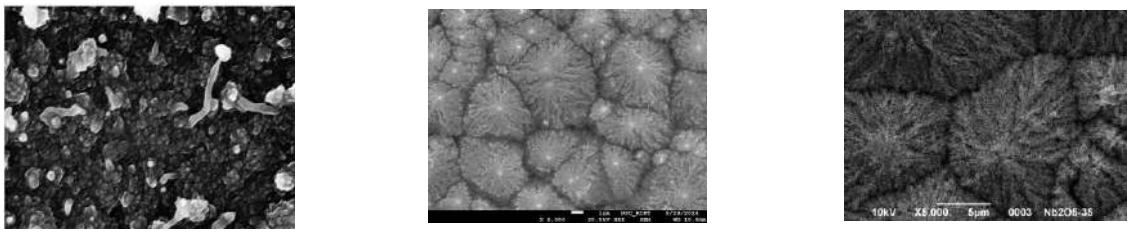
ПАн залежно від потенціалу допування або кінцевого потенціалу циклювання існує в трьох формах: лейкоемеральдину, емеральдину та пернігранілін. Форма окислення впливає на електропровідність полімерної матриці. Методом імпедансної спектроскопії встановлено, що в проміжному стані окиснення (емеральдин) провідність

ПАн збільшується до рівня металевого провідника. Це пов'язано з тим, що електрохімічно активним фрагментом у провідному поліаніліні є подвійний зв'язок (1), відщеплення електрона від якого призводить до формування катіон-радикала (полярона):

$$B-NH-B-NH_2 \xleftrightarrow{-e} B-\overset{\bullet}{N}\overset{+}{H}-B-\overset{\bullet}{N}\overset{+}{H}_2 \longleftrightarrow B-N\overset{+}{H}=Q=\overset{+}{N}H_2 \xleftrightarrow{-2H^+} B-N=Q=NH, \quad (1)$$

Експериментально доведено, що під час анодного окиснення ніобію в розчині 1М H_2SO_4 з додаванням фторид-іона можливе формування оксидного шару кристалічної провідної структури. На швидкість анодного окиснення ніобію суттєво впливає хімічна активність електроліту, тому згідно з результатами досліджень доцільним є додавання в сірчанокислий електроліт NaF.

Аналіз результатів СЕМ-обстеження показав, що під час синтезу поліаніліну формується плівка глобулярної структури (Рис. 1, а), а морфологія оксидних покриттів на ніобії являє собою сукупність неправильних багатогранників конічної форми (Рис. 1, б, в), що складаються з кристалів.



а **б** **в**

Рис. 1. СЕМ-обстеження поверхні з синтезованим ПАН: а) протонований ПАН емеральдинової форми; б) ПАН оксидних покриттів, синтезованих на ніобії за 60 В у розчині 1М H_2SO_4+0,5М NaF упродовж 2 год.; в) АОП ПАН на ніобії в розчині 1М H_2SO_4+0,5М NaF упродовж 5 год.

Серед різних методів іммобілізації композиційних компонентів у провідні підкладки найдоцільнішим є електрохімічний метод осадження з розчинів $2\cdot10^{-3}$М $PdCl_2$+0,1М $C_6H_5NH_2$+1М H_2SO_4 для ПАн та $PdCl_2$ для оксидних покриттів. Такий спосіб отримання електродів передбачає формування матриці з включенням наночастинок паладію [3]. Варіюючи пористістю матриць і кількістю осадженого Pd, можна змінювати розмір паладієвих частинок. Розроблені композиційні електроди можна застосовувати як індикаторні для детектування водню в сенсорах амперометричного типу.

Запропоновані методи синтезу композиційних електродів дають змогу керувати пористістю, кількістю активних частинок паладію, що є необхідним для ефективної роботи електродів у сенсорній системі.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ryshchenko I., Lyashok L., Vasilchenko A., Asotskyi V., Skatkov L. Use of Palladium-modified Polyaniline Electrode as a Sensitive Element of Fire Sensor. Materials Science Forum. Vol. 1006. 2020. P. 245–252.