

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

**ПИЛИПЕНКО ОЛЕКСІЙ ІВАНОВИЧ**

УДК 621.35

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ФОРМУВАННЯ  
ТОЧКОВО-КОНТАКТНОГО  
ГАЗОЧУТЛИВОГО ЕЛЕМЕНТУ**

Спеціальність 05.17.03 – технічна електрохімія

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків – 2012

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технічної електрохімії Національного технічного університету “Харківській політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України, м. Харків.

**Науковий керівник:**

кандидат технічних наук, доцент  
**Поспелов Олександр Петрович,**  
Національний технічний університет  
“Харківській політехнічний інститут”, м. Харків,  
старший науковий співробітник кафедри  
технічної електрохімії

**Офіційні опоненти:**

доктор хімічних наук, професор  
**Калугін Володимир Дмитрович,**  
Національний університет цивільного  
захисту України, м. Харків,  
професор кафедри спеціальної хімії  
та хімічної технології

кандидат технічних наук  
**Косогін Олексій Володимирович,**  
Національний технічний університет України  
“Київській політехнічний інститут”, м. Київ,  
доцент кафедри технології  
електрохімічних виробництв

Захист відбудеться «25» жовтня 2012 р. о 15<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті “Харківській політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківській політехнічний інститут”

Автореферат розісланий «19» вересня 2012 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Однією з ключових задач у сфері контролю стану навколишнього середовища є проблема газового моніторингу. Це обумовлене інтенсивним розповсюдженням хімічних сполук у газовій фазі, що приводить до їх швидкого накопичення в довкіллі. Важливим також є технологічний аспект газового аналізу, пов'язаний з інтенсифікацією виробничих процесів, підвищенням вимог до якості продукції, необхідністю створення безпечних умов праці для робітників.

Центральним елементом приладу для газового аналізу є вимірювач в якості якого використовують фізичний або хімічний сенсор. Широке розповсюдження хімічних сенсорів обумовлюється насамперед їх надійністю, простотою, здатністю оперативно реагувати на зміну складу газових середовищ. Серед сучасних тенденцій у області розробки хімічних сенсорів можна назвати підвищення чутливості і швидкості аналізу, створення сенсорних пристроїв, конструктивно об'єднаних з ПК та системами поточного контролю, мультисенсорів, здатних забезпечити отримання комплексної інформації про досліджуваний об'єкт.

Слід зазначити, що традиційні технології виготовлення сенсорів не в повній мірі задовольняють зростаючим вимогам щодо точності, надійності і оперативності аналізу, тому багатообіцяючою є розробка газових датчиків з використанням нанорозмірних матеріалів.

Перспективним напрямком газоаналітичного приладобудування є створення сенсорних пристроїв на основі точкових контактів, які представляють собою структури надмалого перетину, що утворюються при локальному торканні двох масивних металевих провідників. У механічних методах отримання точкових контактів, які знайшли широке розповсюдження у науковій практиці, наноструктура часто має значну кількість структурних недосконалостей. Одночасно встановлено, що для практичного застосування бажаним є виготовлення зразків з мінімальною кількістю дефектів, здатних забезпечувати балістичний режим протікання електричного струму. Значний інтерес викликає дослідження сенсорних властивостей дендритних контактів, що обумовлюється близькістю будови їх кристалічної решітки до ідеальної. Оскільки одержання металу у вигляді дендритного осаду є типовим явищем для гальванотехніки, природно застосувати електрохімічні прийоми спрямованого синтезу таких об'єктів. До того ж густина струму і потенціал, які визначають швидкість та напрямок електрохімічних реакцій, дозволяють легко контролювати процес синтезу, що полегшує створення наноструктур з заданими параметрами.

Отже, розробка технології електрохімічного отримання високоякісних точкових контактів з метою подальшого створення на їх основі газових сенсорних пристроїв має суттєву науково-технічну значимість. Актуальність вирішення вказаного завдання визначила напрямок досліджень, проведених у даній дисертаційній роботі.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційну роботу виконано на кафедрі технічної електрохімії НТУ "ХПІ" відповідно до завдань держбюджетних тем МОН України "Дослідження електродних рівноваг і кінетичних закономірностей в електрохімічних системах з метою

ресурсозбереження та охорони довкілля" (ДР №0106U001503) та "Дослідження електрохімічних процесів формування електродних матеріалів для потреб водневої енергетики і захисту навколишнього середовища" (ДР №0109U002410), в яких здобувач був виконавцем окремих етапів.

**Мета дослідження** – розробка технології електрохімічного формування і стабілізації точкових контактів для створення на їх основі газочутливих елементів з використанням гіпотези про зв'язок підвищеної реакції свіжоутвореної поверхні зразка до дії донорних і акцепторних газів.

Для досягнення поставленої мети поставлені наступні задачі:

- дослідити особливості електрохімічного формування дендритних точкових контактів в комірці зі значною неоднорідністю розподілу електричного поля;
- виявити вплив основних параметрів електролізу на процес отримання і властивості наноструктур;
- запропонувати теоретичну модель електрохімічної системи, що містить дендритний точковий контакт;
- встановити можливість стабілізації створених зразків і підвищення стабільності електроліту при використанні загущених розчинів;
- отримати лабораторні зразки стабільних дендритних контактів і провести дослідження їх реакції до дії аміаку, нітратної кислоти, суміші газів, які видихає людина;
- розробити технологічні прийоми електрохімічного отримання високоякісних наноструктур з підвищеною газовою чутливістю.

*Об'єкт дослідження* – процеси отримання газочутливих точкових контактів, придатних до використання у звичайних умовах.

*Предмет дослідження* – закономірності електрохімічного формування дендритних точкових контактів з заданими властивостями і підвищеною чутливістю до дії аміаку, нітратної кислоти, суміші газів, яку видихає людина.

**Методи дослідження.** При виконанні дисертаційної роботи використані сучасні фізико-хімічні методи досліджень. Електрохімічний синтез точкових контактів виконували в гальвано- та потенціостатичному режимах; визначення параметрів наноструктур проводили змінним струмом по методиці синхронного детектування на основі схеми мікроконтактного спектрометра. Кінетичні характеристики електрохімічних процесів визначали за допомогою лінійної та циклічної вольтамперометрії. Природу каналу провідності наноструктур встановлювали за вольтамперними характеристиками зразків. Моделювання дендритного контакту проводили на макроскопічній моделі у вигляді протяжного елемента; розподіл електронного струму визначали гальванометричним і магнітним методами, а також шляхом вимірювання падіння напруги на каліброваному резисторі; визначення розподілу потенціалу виконували мультиметрами за стандартною методикою. Дослідження процесів загущення розчинів виконували за даними кондуктометрії. Газову чутливість отриманих зразків визначали на лабораторному стенді з подачею аналіту заданої концентрації.

**Наукова новизна отриманих результатів** полягає в тому, що здобувачем вперше встановлено наступне:

– виявлено, що процес утворення дендритних точкових контактів при накладанні на систему електричного поля може проходити в циклічному режимі за рахунок реалізації у короткозамкненій комірці протяжного елемента з розподіленим потенціалом; в результаті циклічного процесу утворюються наноструктури нового типу – дендритні точкові контакти, які мають розміри у межах 0,3-50 нм і мінімальну кількість структурних дефектів;

– направлений синтез дендритних наноструктур можна проводити, змінюючи значення концентрації сульфату міді в електроліті і струм електролізу, що обумовлене процесами переважного формування наноструктур визначених геометричних розмірів; при концентрації  $\text{CuSO}_4$  0,005 М (струм 20 мкА) найбільш вірогідне значення опору наноструктури становить 765,0 Ом, частота утворення 0,30 Гц; при силі струму 5 мкА (концентрація  $\text{CuSO}_4$  0,05 М) найбільш вірогідне значення опору наноструктури становить 812,5 Ом, частота утворення 0,22 Гц;

– встановлено, що наявність затримок значень опору на хронорезистограмах при електрохімічному розчиненні каналу провідності дендритної наноструктури відповідає квантовому shell-ефекту балістичних точкових контактів;

– запропоновано модель електрохімічної комірки з дендритним контактом, що базується на визначенні розподілу електричного струму і потенціалу в металевих провідниках у іонопровідних середовищах, а також дослідженні кінетики електродних процесів на межі розділу металу з електролітом; співставлення експериментальних і розрахованих значень "часу життя" зразків з міді у 0,5 М розчині  $\text{CuSO}_4$  при напрузі 10 мВ показало їх збіжність з відхиленням не більше  $\pm 20\%$ ;

– визначено, що підвищення стабільності дендритних контактів і стійкості електроліту до випаровування можна здійснювати введенням до складу розчину желатину у кількості 50-200 г/дм<sup>3</sup>, що є наслідком утворенням просторової сітки з молекул полімеру у розчині в результаті іммобілізації; добавка желатину у кількості 100 г/дм<sup>3</sup> у 0,01 М розчин сульфату міді підвищує стабільність наноструктур у 3-5 разів та електроліту у 2-3 рази;

– досліджено і встановлено, що протікання окисно-відновних реакцій на поверхні каналу провідності мідних дендритних контактів забезпечує відгук зразків до імпульсної дії аміаку, нітратної кислоти, суміші газів, яку видихає людина; чутливість до дії аміаку і нітратної кислоти становить відповідно 0,017 і 0,1 мг/м<sup>3</sup> та є нижчою за ГДК для даних речовин.

**Практичне значення отриманих результатів** для галузі електрохімічних виробництв полягає в розробці технології електрохімічного формування дендритних точкових контактів на основі міді з балістичним режимом протікання струму в розчинах  $\text{CuSO}_4$  з концентрацією 0,005-0,75 М при струмах електролізу 5-1000 мкА, що дозволяє проводити направлений синтез наноструктур в діапазоні значень електричного опору 0,3-3000 Ом; для підвищення стійкості зразків і стабільності електроліту рекомендовано застосовувати загущені розчини з вмістом добавки 50-200 г/дм<sup>3</sup>. Мідні точкові контакти, одержані з рідких та загущених електролітів, проявляють чутливість до дії аміаку, нітратної кислоти, газів, які видихає людина. Чутливість зразків наноструктур, одержаних з рідких електролітів, до дії аміаку становить 0,017 мг/м<sup>3</sup>, нітратної кислоти – 0,1 мг/м<sup>3</sup>, що є нижчим за відповідні

значення ГДК (0,04 і 0,15 мг/м<sup>3</sup>); зразки, одержані з загущених електролітів, проявляють чутливість до дії аміаку і нітратної кислоти з концентрацією 20 мг/м<sup>3</sup>; для ряду контактів з однаковими вихідними характеристиками спостерігається задовільна відтворюваність паралельних газових випробувань з відхиленням  $\pm 20\%$ .

Лабораторні зразки наноструктурних сенсорних пристроїв на основі мідних дендритних контактів пройшли дослідні випробування у ДУ “Інститут охорони здоров'я дітей та підлітків” НАМН України (м. Харків), що дало змогу виявити відмінності параметрів відгуку на дію газів, які видихають пацієнти з захворюваннями шлунково-кишкового тракту.

Результати досліджень впроваджені у навчальний процес кафедри технічної електрохімії НТУ “ХП” при викладанні дисциплін за напрямком 0916 – хімічна технологія та інженерія.

Науково-технічна новизна розробок підтверджена 6 патентами України на корисну модель.

**Особистий внесок здобувача** полягає в систематизації науково-технічних даних по темі дослідження, плануванні і безпосередньому виконанні експериментів з дослідження електрохімічних процесів формування дендритних наноструктур, розмірного квантового shell-ефекту точкових контактів, визначення розподілу струму і потенціалу в протяжному елементі, чутливості зразків до дії аміаку, нітратної кислоти, суміші газів, яку видихає людина, обробці і узагальненні результатів. Постановка дослідницьких задач та обговорення отриманих результатів виконувались спільно з науковим керівником.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати роботи доповідались на V та VI Всеукраїнських електрохімічних з'їздах (м. Чернівці, 2008 р.; м. Дніпропетровськ, 2011 р.); конференції «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» (м. Мінськ, 2008 р.); конференції «Хімія, фізика та технологія модифікування поверхні» (м. Київ, 2009 р.); 6-й конференції «Сотрудничество для решения проблемы отходов» (м. Харків, 2009 р.); XVII, XVIII, XIX Міжнародних науково-практичних конференціях «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2009, 2010, 2011 рр.); конференціях «Молодіжний електрохімічний форум» (м. Харків, 2009, 2010 рр.); Четвертій всеукраїнській науковій конференції «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Донецьк, 2010 р.); II та III Всеукраїнській наукових конференціях «Хімічні Каразінські читання» (м. Харків, 2010, 2011 рр.); III Міжнародній конференції з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2010 р.); міжнародній конференції «Сучасні проблеми нано-, енерго та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих технологій» (м. Харків, 2010 р.); конференції «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи» (м. Луцьк, 2010 р.); міжнародній конференції «Ярмарок інновацій. Інвестиції в нанотехнології» (м. Харків, 2010 р.).

**Публікації.** Основний зміст дисертації відображений у 30 наукових публікаціях, з них: 9 статей в наукових фахових виданнях України, 6 патентів України на корисну модель.

**Структура дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, додатків, списку літератури. Загальний об'єм дисертації складає

190 сторінок; в тому числі 8 таблиць і 68 рисунків по тексту, 291 найменувань використаних джерел на 31 сторінці, 2 додатків на 4 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, визначено об'єкт і предмет дослідження, наведено перелік застосовуваних методів дослідження, показано наукову новизну і практичне значення роботи.

**Перший розділ** присвячено огляду науково-технічної інформації щодо змісту проблеми газового моніторингу та засобів аналітичної техніки, призначених для кількісного і якісного визначення газів. Описані основні класи хімічних сенсорних пристроїв і відмічені характерні сучасні тенденції в цій сфері. Окремо виділена інформація, присвячена наноструктурних сенсорам, показані причини виникнення мікроконтактного ефекту газової чутливості і перспективність розробки сенсорних пристроїв на основі точкових контактів. Наведені методи одержання цих об'єктів та окремо описані електрохімічні прийоми синтезу точково-контактних наноструктур. На основі виконаного огляду окреслені основні проблеми в даній області, а також вказані шляхи їх вирішення.

У **другому розділі** наведено характеристику використаних при дослідженнях матеріалів і електролітів, опис та схеми експериментальних установок з зазначенням застосованих типів апаратури і приборів.

Експериментальні дослідження проводили на лабораторній базі кафедри технічної електрохімії НТУ "ХП". Для отримання точкових контактів використовували високочисті матеріали. Виготовлення електродів складалося з обробки заготовок в стандартних розчинах хімічної і електрохімічної підготовки поверхні металів. Розчини для попередніх операцій, а також робочі електроліти готували на дистильованій воді з застосуванням реактивів марки "х.ч." та "ч.д.а.". Електрохімічне формування дендритних контактів і дослідження їх характеристик проводили на основі схеми вимірювань мікроконтактного спектрометра, розробленої у ФТІНТі ім. Б.І. Веркіна НАНУ (м. Харків). Кінетичні параметри електрохімічних реакцій визначали методами лінійної і циклічної вольтамперометрії за допомогою серійного блоку приладів, що включав потенціостат ПИ-50-1 та програматор ПР-8.

Електрохімічну комірку з точковим контактом моделювали макроскопічним протяжним елементом. Гальванометричне вимірювання розподілу струму в протяжному елементі проводили за допомогою вольтамперметрів М2020 і методом зняття падіння напруги з каліброваних резисторів Р321 мультиметрами Keithley-2000. Магнітне вимірювання розподілу струму проводили ферозондовим магнітометром диференціального типу ФМ-30. Вимірювання розподілу потенціалу мультиметрами Keithley-2000 з металевим електродом порівняння ідентичним матеріалу протяжного елемента.

Електропровідність розчинів в процесі загущення електролітів визначали комплексним вимірювачем Е7-13 у фторопластовій комірці спеціальної конструкції. Газову чутливість зразків точкових контактів досліджували на спеціально

сконструйованому лабораторному стенді. Реєстрацію та обробку експериментальних даних проводили за допомогою програм Polarization, SensorResponse, MCSpectr, ProgramToUser, розроблених у ФТІНТі ім. Б.І. Веркіна НАНУ (м. Харків).

**Третій розділ** присвячений дослідженню електрохімічних процесів формування дендритних контактів і встановленню впливу основних параметрів електролізу на процес синтезу. Утворення дендритних наноструктур досягалось за рахунок забезпечення у комірці значної неоднорідності електричного поля, для чого використовували електродну конфігурацію "голка – ковадло", в якій голка являлась катодом, а протиелектрод (ковадло) – анодом. Встановлено, що при зануренні вістря голки у розчин електроліту на ній реалізується підвищена катодна густина струму; це приводить до виникнення дендритів, які ростуть у напрямку силових ліній електричного поля перпендикулярно поверхні аноду. Лінійна швидкість росту дендритів неоднакова, і один з них через деякий час торкається поверхні аноду і утворює контакт з прямою провідністю (рис. 1, а).

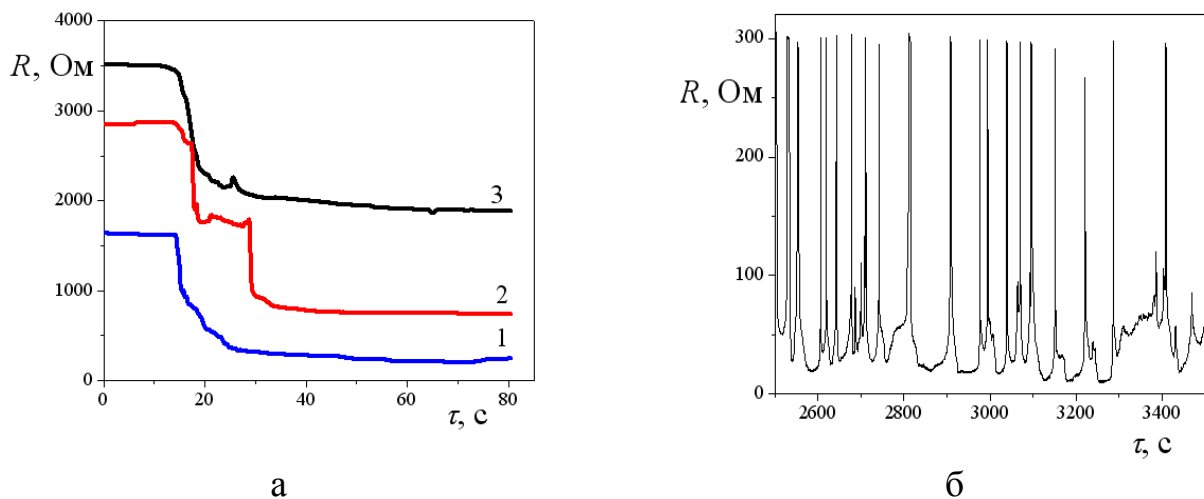


Рис. 1. а) – хронорезистограма процесу електрохімічного формування мідних дендритних контактів. Концентрація  $\text{CuSO}_4$ , М: 0,005(1), 0,01(2), 0,05(3). Струм між електродами 20 мкА; б) – фрагмент хронорезистограми ЦПТК для системи з мідних електродів у 0,1 М розчині  $\text{CuSO}_4$ . Струм між електродами 300 мкА.

Виявлено, що подальша експозиція такої короткозамкненої комірки в електричному полі приводить до появи циклічного процесу точково-контактної комутації (ЦПТК), в ході якого електричний опір точкового контакту послідовно змінюється у часі і проходить стадії зниження, стабілізації і росту (рис. 1, б). На підставі експериментальних даних можна виділити характерні періоди ЦПТК: виникнення і ріст дендриту, комутація з анодом, електрохімічне розчинення та руйнування контакту, повторний ріст дендриту і виникнення нового контакту.

Руйнування наноструктури пояснено тим, що в момент утворення контакту верхівка дендрита, розташована безпосередньо у зоні дотику до ковадла, попадає під дію анодної поляризації, яка викликає розчинення матеріалу зразку; одночасно саме в області контакту дендрит має мінімальну площу перерізу. Сукупність вказаних факторів обумовлює високу швидкість електрохімічного розчинення контакту.



Тривалість ЦПТК може досягати декількох годин і лімітується стабільністю електроліту. Даний ефект спостерігався при варіюванні концентрації  $\text{CuSO}_4$  в межах 0,005-0,75 М і значень струму електролізу в межах 5-1000 мкА; частота виникнення наноструктур складала 0,01-0,5 Гц.

Аналіз хронопотенціограм і поляризаційних залежностей робочого електроду показують, що зменшення робочої густини струму викликає перехід від змішаного до електрохімічного контролю катодного процесу. Зміні природи лімітуючої стадії сприяє і незначна відстань між вершиною дендриту та протиелектродом за рахунок зняття дифузійних обмежень, що обумовлене компенсацією зменшення іонів міді у електроліті завдяки утворенням цих іонів при анодному розчиненні протиелектроду.

На прикладі системи "мідні електроди – розчин сульфату міді" визначений вплив концентрації електроліту і величини струму електролізу на найбільш вірогідне значення опору і частоту утворення дендритних контактів. Встановлено, що для кожної певної концентрації електроліту або струму електролізу спостерігається утворення зразків з визначеним значенням опору (відхилення не більше  $\pm 20\%$ ). Підвищення вищевказаних параметрів електролізу зміщує ЦПТК в область утворення контактів більших діаметрів і знижує частоту утворення наноструктур (табл. 1).

Таблиця 1

**Вплив концентрації  $\text{CuSO}_4$  і сили струму електролізу на найбільш вірогідне значення опору  $R$  і частоту утворення  $f$  мідних дендритних контактів**

Концентрація $\text{CuSO}_4$ , М (струм 20 мкА)	Опір $R$ , Ом	Частота $f$ , Гц	Струм, мкА (концентрація $\text{CuSO}_4$ 0,05 М)	Опір $R$ , Ом	Частота $f$ , Гц
0,005	765,0	0,283	5	812,5	0,216
0,010	619,0	0,199	10	444,5	0,194
0,050	438,5	0,131	20	386,0	0,182
0,100	355,5	0,117	50	181,0	0,170
0,250	250,5	0,073	100	103,5	0,153
0,500	208,0	0,069	500	83,0	0,151
0,750	117,5	0,048	1000	57,0	0,147

Підтвердження високої якості і балістичного режиму проходження струму в зразках дендритних контактів отримали шляхом дослідження розмірного shell-ефекту. Одержані результати показали, що в процесі розчинення контакту у спостерігається ступінчастий характер зміни опору наноструктури, обумовлений квантуванням провідності і оболонковим ефектом (рис. 2, а).

В результаті обробки масивів експериментальних даних побудовані гістограми провідності дендритних наноструктур (рис. 2, б), які відображають залежність вірогідності існування контакту від кількості атомів в його каналі провідності. Положення максимумів провідності на гістограмі відповідають дендритним контактам з визначеними розмірами, які утворюються з більшою вірогідністю. При цьому спостерігається гарна кореляція результатів експериментів і літературних даних для механічно створених зразків балістичних нанодротів;

характерна форма експериментальної гістограми пояснюється впливом концентрації електроліту.

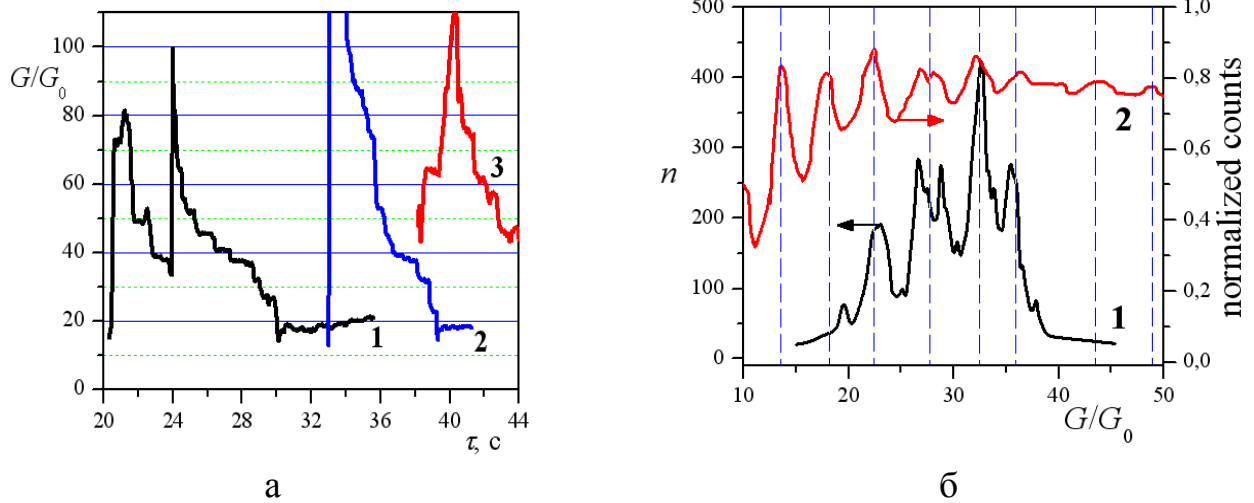


Рис. 2. а) – квантування провідності мідних дендритних контактів. Сила струму електролізу, мкА: 10(1), 20(2), 50(3); б) – гістограма провідності мідних дендритних контактів: 1 – експеримент; 2 – літературні дані. Концентрація  $\text{CuSO}_4$  – 0,025 М.

Таким чином, розроблений електрохімічний спосіб синтезу високоякісних дендритних точкових контактів з балістичним режимом протікання струму. Варіювання концентрації електроліту і струму електролізу надає можливість проводити спрямоване одержання наноструктур з заданими властивостями.

У **четвертому розділі** описана теоретична модель електрохімічної комірки, що містить дендритну наноструктуру і проведені дослідження розподілу струму та потенціалу в металевих провідниках у розчинах електролітів (рис. 3).

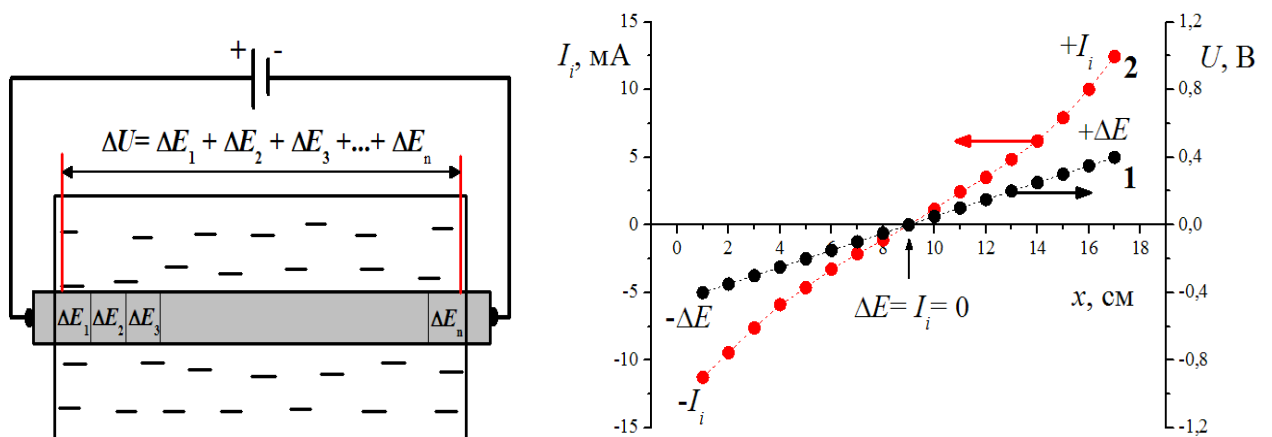


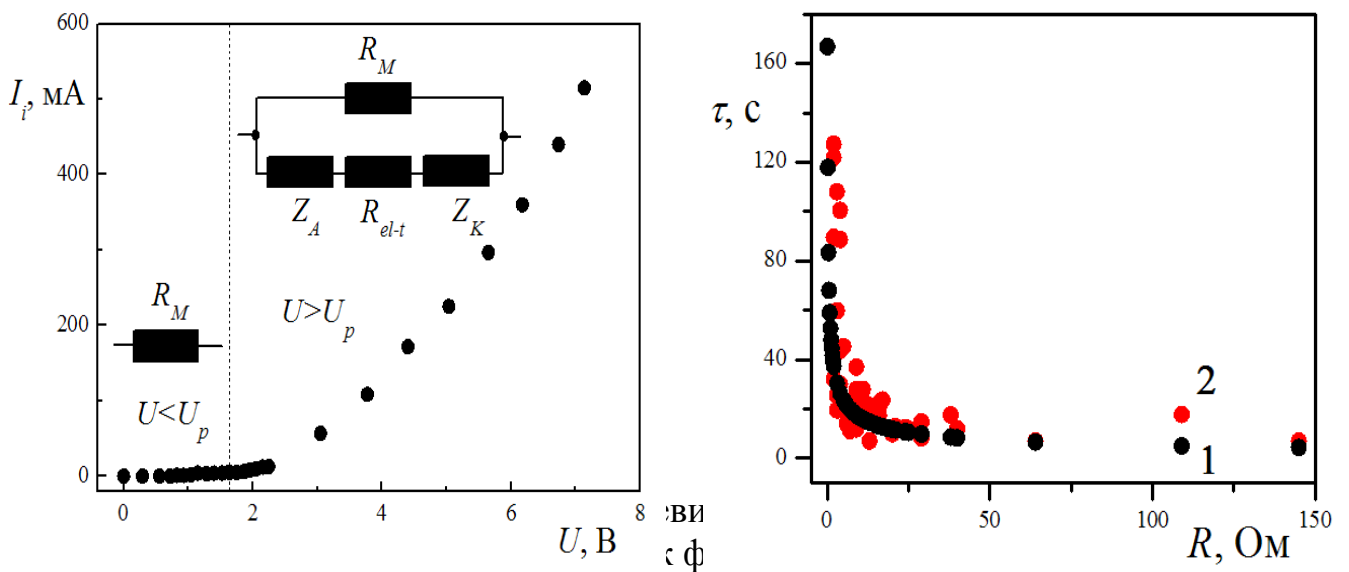
Рис.

потенціалом; б) – розподіл потенціалу (1) і іонного струму (2) вздовж головної осі  $x$  мідного ПЕ у 0,5 М розчині сульфату міді.

Показано, що поведінка ПЕ у електричному полі має характерні особливості. Якщо прикладена до ПЕ напруга не перевищує значення напруги розкладу для даної електродної системи, то, внаслідок наявності прямої електронної провідності, струм

проходить по провіднику, і комірка моделюється активним опором  $R_M$ , що дорівнює опору металевому провіднику, зануреного у електроліт. При досягненні напруги розкладу еквівалентна схема комірки містить дві паралельні гілки, що відповідають опорам електронного  $R_e$  та іонного  $R_i$  каналів провідності (рис. 4, а).

Кількісною характеристикою розподілу струму в ПЕ є  $\Theta$  – відношення парціального іонного струму  $I_i$  до сумарного струму  $I_\Sigma$  на вході в систему,  $\Theta = I_i / I_\Sigma$ . При цьому для системи в цілому виконується наступна умова:  $I_\Sigma = I_i + I_e$ , де  $I_e$  – електронний струм в ПЕ. Показано, що розподіл струму залежить від природи провідника і електроліту, геометричних розмірів провідника, прикладеної напруги.



теоретичний розрахунок, 2 – експериментальні дані. Електроліт 0,5 М  $\text{CuSO}_4$ , прикладена напруга 10 мВ.

Для комірки з лінійним провідником виконані вимірювання розподілу струму безконтактним магнітним методом за допомогою ферозондового датчика. Зіставлення значень іонного струму, отриманих безконтактним магнітним і гальванометричним методами, виявило, що результати паралельних вимірювань корелюють між собою з відхиленням не більше  $\pm 10\%$ .

Перевірку адекватності розробленої моделі проводили шляхом зіставлення експериментальних і розрахованих значень часу життя контактів, які утворюються в ЦПТК. Для теоретичного розрахунку часу життя дендритного контакту на базі запропонованої моделі одержане рівняння  $\tau = 10,2 / (R^{1/2} [e^{9,725U} - e^{-9,725U}])$ , де 10,2 – емпіричний множник,  $R$  – опір контакту,  $U$  – прикладена напруга. Зіставлення масиву дослідних даних (рис. 4, б), отриманих на базі хронорезистограм, з теоретичною залежністю свідчить про адекватність запропонованої моделі.

Таким чином, на основі аналізу розподілу струмів і потенціалу отримана теоретична модель електрохімічної системи з точковим контактом, яка коректно описує експериментальні результати.

В рамках **п'ятого розділу** досліджені особливості електрохімічного отримання точкових контактів з міді в рідких і загущених електролітах у комірці планарної конструкції і запропоновані прийоми підвищення стабільності зразків

наноструктур. Також проведені дослідження чутливості зразків дендритних контактів до імпульсної дії аміаку, нітратної кислоти, суміші газів, яку видихає людина.

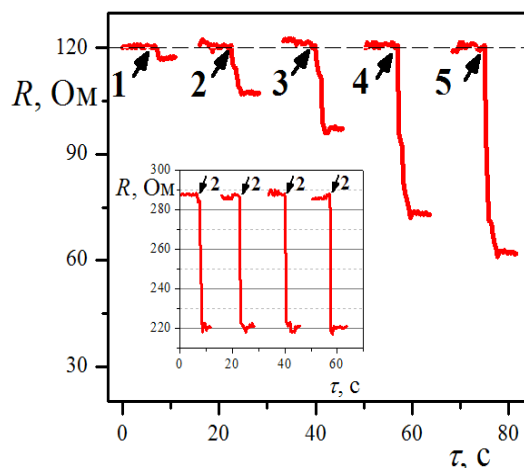
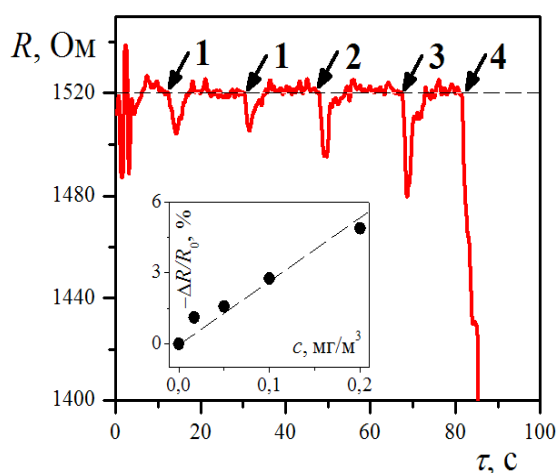
Встановлено, що збільшення вмісту сульфату міді у розчині приводить до зниження найбільш вірогідного значення опору наноструктур. Для ряду концентрацій  $\text{CuSO}_4$  0,01, 0,10, 0,25, 0,50, 1,0 М в рідких електролітах (струм 200 мкА) найбільш вірогідним є утворення контактів з опором відповідно 514,5, 336,5, 227,0, 102,5, 98,0 Ом; в загущених електролітах (вміст желатину 100 г/дм<sup>3</sup>, струм 200 мкА) відповідно 1054,5, 536,5, 427,5, 302,5, 198,0 Ом.

Застосування електроліту з визначеною концентрацією сульфату міді обумовлює утворення точкових контактів у вибраному діапазоні значень опорів з відхиленням не більше  $\pm 30\%$ . Показано, що добавка желатину сприяє підвищенню стабільності дендритних наноструктур і стійкості електроліту до випаровування. Введення желатину у кількості 100 г/дм<sup>3</sup> в 0,01 М розчин підвищує стабільність зразків у 3-5 разів і електроліту у 2-3 рази. Для електролітів з добавкою желатину на основі вимірювання електропровідності зразків визначений час, необхідний для утворення загущеної системи. Показано, що характер хронокондуктограм залишається незмінним при варіюванні вмісту сульфату міді і полімеру в умовах збереження постійної концентрації іншого компоненту розчину.

Отримані зразки точкових контактів з міді проявляли чутливість до дії аміаку, нітратної кислоти, суміші газів, які видихає людина (рис. 5-6). Дія аміаку викликала зменшення опору наноструктур; для концентрацій газу в межах 0,017-0,2 мг/м<sup>3</sup> (ГДК= 0,04 мг/м<sup>3</sup>) реакція контактів носила оборотний характер, тобто після припинення дії газу зразки дендритних контактів відновлювали вихідні характеристики (рис. 5, а).

Збільшення концентрації аміаку до 1-100 мг/м<sup>3</sup> приводило до необоротної реакції (рис. 5, б), причому для ряду зразків з аналогічними вихідними характеристиками підвищення концентрації газу викликало збільшення сигналу відгуку. У випадку використання газу однакової концентрації спостерігалась відтворюваність результатів паралельних експериментів з відхиленням від середнього значення не більше  $\pm 20\%$ .

Характер відгуків на аміак, очевидно, пояснюється протіканням хімічної реакції відновлення оксидів міді, які утворюються на поверхні контакту в процесі експозиції у атмосфері.

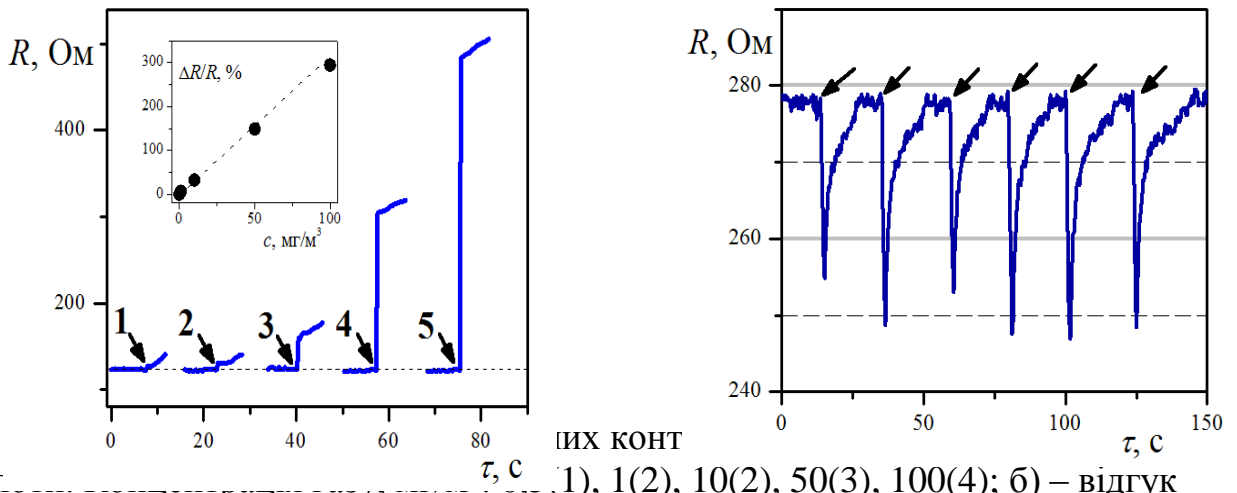


а

б

Рис. 5. Відгук зразків мідних дендритних контактів на імпульсну дію аміаку. Концентрація аміаку,  $\text{мг/м}^3$ : а) – 0,017(1), 0,05(2), 0,2(3), 5(4); б) – 1(1), 5(2), 10(3), 20(4), 100(5). На вставці рис. 2, а приведена залежність відносної зміни опору зразку від концентрації газу. Стрілками показаний початок дії газу.

Нітратна кислота викликала необоротне збільшення опору мідних контактів (рис. 6, а). Досліджені зразки проявляли чутливість до дії газу з концентрацією 0,1  $\text{мг/м}^3$ , що є нижчим, ніж відповідне значення ГДК (0,15  $\text{мг/м}^3$ ).



кисл. (1), 1(2), 10(2), 50(3), 100(4); б) – відгук мідних дендритних контактів на імпульсну дію суміші газів, яку видихає людина. Стрілками показаний початок дії газів.

Для однотипних зразків підвищення концентрації нітратної кислоти приводило до збільшення відносної зміни опору наноструктури; дія газу однакової концентрації обумовлювала відтворюваність відгуку з відхиленням від середнього значення не більше  $\pm 20\%$ . Характер отриманих відгуків дендритних наноструктур пояснюється протіканням реакції окислення матеріалу контакту нітратною кислотою, що викликає зростання опору контактів.

Дія суміші газів, яку видихає людина, обумовлювала оборотне зменшення опору зразків (рис. 6, б). При цьому характерним є процес релаксації контакту до вихідного стану. Природа відгуку у даному випадку є невідомою, оскільки цей газ являється складною сумішшю, що складається з декількох сотень компонентів.

Зразки, отримані в загущених електролітах, також демонстрували чутливість до аміаку і нітратної кислоти; мінімальна концентрація газів, до якої проявлялась реакція зразків, складала  $20 \text{ мг/м}^3$ , що пояснюється уповільненістю процесів дифузії аналіту крізь шар електроліту. Одночасно характер відгуків залишався таким же, як і для зразків, сформованих в рідких електролітах.

Таким чином, розроблена технологія електрохімічного виготовлення зразків точкових контактів в рідких і загущених електролітах. Показана чутливість отриманих зразків до аміаку, нітратної кислоти, суміші газів, які видихає людина. Для аміаку і нітратної кислоти отримані залежності, що пов'язують відносну зміну

параметрів зразків з вихідним значенням опору наноструктури і концентрацією аналіту.

У **додатках** наведені акти дослідних випробувань зразків мідних дендритних точкових контактів у ДУ “Інститут охорони здоров'я дітей та підлітків” НАМН України і впровадження наукового доробку здобувача в навчальний процес кафедри технічної електрохімії НТУ “ХП”.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-практичну задачу розробки технології електрохімічного отримання високоякісних точкових контактів, що проявляють чутливість до аміаку, нітратної кислоти, суміші газів, які видихає людина.

Основні висновки по роботі:

1. Досліджені процеси формування дендритних контактів в електрохімічній комірці зі значною неоднорідністю розподілу електричного поля. Відкритий ефект циклічної точково-контактної комутації (ЦПТК), використання якого дозволяє отримувати значну кількість зразків у даній електродній системі з розмірами для міді 0,3-50 нм і частотою утворення 0,01-0,5 Гц. Встановлено, що утворення наноструктури проходить в режимі падаючої густини струмом зі зміною природи лімітуючої стадії процесу. Для дендритних наноструктур у ЦПТК реалізується квантовий shell-ефект балістичних контактів, що підтверджується узгодженістю значень піків провідності (для міді 6,7, 10,0, 13,6, 17,9, 22,4, 27,4, 32,0, 36,4, 37,3, 43,9, 48,9, 53,9, 60,6  $2e^2/h$ ) між експериментальними і літературними даними.

2. На прикладі системи "мідні електроди – розчин сульфату міді" досліджено вплив концентрації електроліту і сили струму електролізу на найбільш вірогідне значення опору наноструктур і частоту їх формування. Показано, що підвищення концентрації сульфату обумовлює зміщення ЦПТК в напрямку формування дендритних контактів з меншими значеннями опору і знижує частоту їх утворення; аналогічний вплив здійснює підвищення сили струму електролізу. Для електродної конфігурації типу "голка-ковадло" при збільшенні концентрації  $\text{CuSO}_4$  від 0,005 до 0,75 М (струм електролізу 20 мкА) найбільш вірогідне значення опору зразків змінюється від 765,0 до 117,5 Ом, частота утворення від 0,30 до 0,05 Гц; для струмів електролізу 5 і 1000 мкА (концентрація  $\text{CuSO}_4$  0,05 М) найбільш ці значення опору контакту становлять відповідно 812,5 і 58,0 Ом з частотою утворення відповідно 0,22 та 0,15 Гц;

3. На підставі визначень розподілу струму і потенціалу в короткозамкнених електрохімічних комірках розроблена теоретична модель досліджуваної системи. Показано, що дендритну наноструктуру в розчині електроліту можна розглядати як багатоелектродну систему з розподіленим потенціалом – протяжний елемент. Встановлено розподіл струму між електронними та іонними носіями у електрохімічній системі з протяжним елементом і виявлено, що при значеннях електричного опору точкового контакту 100 Ом частка іонного струму складає біля 95%. Зіставлення значень тривалості "часу життя" дендритних контактів з експериментальних хронорезистограм у 0,5 М розчині  $\text{CuSO}_4$  при напрузі 10 мВ і

розрахованих згідно одержаного теоретичного рівняння, показало їх збіжність з максимальним відхиленням  $\pm 20\%$ , що підтверджує адекватність моделі.

4. Показано, що добавка желатину у кількості  $100 \text{ г/дм}^3$  у  $0,01 \text{ М}$  розчин сульфату міді сприяє підвищенню стабільності мідних точкових контактів у 3-5 разів і стійкості електроліту до випаровування при експлуатації у 2-3 рази. Проведені дослідження динаміки іммобілізації розчинів сульфату міді з добавкою желатину при варіюванні вмісту сульфату від  $0,005$  до  $1 \text{ М}$  і желатину від  $5$  до  $200 \text{ г/дм}^3$ . На основі вимірювань електропровідності зразків розчинів визначений час, необхідний для утворення стабільної загущеної системи з вихідного розчину, і показано, що він не залежить від концентрації сульфату міді і желатину та становить 30-40 хв.

5. Проведені дослідження особливостей електрохімічного формування дендритних наноструктур на базі комірки планарної конструкції і одержані стабільні зразки точкових контактів. Виявлено, що збільшення концентрації електроліту, як і у випадку електродної конфігурації "голка-ковадло", обумовлює утворення контактів більших діаметрів. Для концентрацій  $\text{CuSO}_4$   $0,01$  і  $0,5 \text{ М}$  (струм електролізу  $200 \text{ мкА}$ ) опір контактів становить  $514,0$  і  $102,5 \text{ Ом}$  для рідких електролітів та  $536,5$  і  $198,5 \text{ Ом}$  для загущених електролітів.

6. Отримані зразки мідних дендритних контактів проявляли чутливість до дії аміаку, нітратної кислоти, суміші газів, яку видихає людина. Дія аміаку з концентрацією  $0,017$ - $0,2 \text{ мг/м}^3$  викликала оборотне зниження електричного опору наноструктур, газова суміш з вмістом аміаку  $0,5$ - $1000 \text{ мг/м}^3$  обумовлювала необоротну реакцію контактів. Нітратна кислота з концентрацією  $0,1$ - $1000 \text{ мг/м}^3$  викликала необоротне підвищення опору контактів. Чутливість зразків, отриманих в рідких електролітах, складала до аміаку і нітратної кислоти  $0,017$  і  $0,1 \text{ мг/м}^3$  відповідно, що є нижчим за відповідні значення ГДК ( $0,04$  і  $0,15 \text{ мг/м}^3$ ); зразків, отриманих з загущених електролітів, –  $20 \text{ мг/м}^3$ . Для контактів з аналогічними вихідними характеристиками спостерігалась задовільна відтворюваність результатів паралельних експериментів з максимальним відхиленням не більше  $\pm 20\%$ .

7. Запропоновані технологічні прийоми електрохімічного формування високоякісних точкових контактів на основі міді у розчинах  $\text{CuSO}_4$  з концентрацією  $0,005$ - $0,75 \text{ М}$  при величині струму електролізу  $5$ - $1000 \text{ мкА}$ , які дозволяють проводити направлене відтворюване одержання зразків в діапазоні опорів  $0,3$ - $3000 \text{ Ом}$ ; для підвищення стійкості зразків і стабільності електроліту рекомендовані загущені електроліти з вмістом полімерної добавки  $50$ - $200 \text{ г/дм}^3$ .

8. Дослідні випробування зразків точкових контактів і їх позитивні результати у ДУ "Інститут охорони здоров'я дітей та підлітків" НАМН України довели технічну і економічну доцільність запропонованого підходу електрохімічного виготовлення газочутливих наноструктур. Результати дисертаційної роботи використані у навчальному процесі кафедри технічної електрохімії НТУ "ХП".

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Пилипенко О.І. Електрохімічний синтез та функціональні властивості срібних наноструктур / Ю.О. Карташова, О.І. Пилипенко, О.П. Поспелов, Б.І.

Байрачний, Ю.Л. Александров, Г.В. Камарчук // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків, НТУ “ХПІ”. – 2008. – №10. – С. 135-142.

*Здобувачем проведені експериментальні дослідження електрохімічних процесів формування срібних точкових контактів у розчинах нітрату срібла.*

2. Пилипенко А.И. Точечно-контактные дендритные структуры в твердом электролите: газоаналитический аспект / Е.К. Лебедь, А.П. Поспелов, Ю.Л. Александров, Б.И. Байрачний, А.И. Пилипенко, Г.В. Камарчук // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків, НТУ “ХПІ”. – 2008. – №15. – С. 61-64.

*Здобувачем відпрацьована методика електрохімічного отримання мідних точкових контактів в твердому електроліті на основі сульфїду міді.*

3. Пилипенко А.И. Наноструктурные сенсорные элементы для мониторинга газообразных сред / Е.К. Лебедь, А.П. Поспелов, Ю.Л. Александров, А.И. Пилипенко, Б.И. Байрачний, Г.В. Камарчук // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків, НТУ “ХПІ”. – 2009. – №21. – С. 55-58.

*Здобувачем досліджена газова чутливість мідних точкових контактів, синтезованих в твердому електроліті.*

4. Пилипенко А.И. Электрохимический синтез точечных контактов в желатин-иммобилизованных электролитах / А.И. Пилипенко, Е.К. Лебедь, А.П. Поспелов, Ю.Л. Александров, Г.В. Камарчук // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2009. – №21. – С. 71-82.

*Здобувачем визначені особливості формування мідних точкових контактів в загущених розчинах сульфату міді.*

5. Пилипенко А.И. Повышение стабильности желатин-иммобилизованных электролитов / А.И. Пилипенко, А.П. Поспелов, Ю.Л. Александров, Г.В. Камарчук // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків, НТУ “ХПІ”. – 2010. – №22. – С. 120-125.

*Здобувачем експериментально визначено вплив сульфатів кобальту і нікелю на підвищення стабільності електролітів.*

6. Пилипенко А.И. Газочувствительные точечные контакты в желатин-иммобилизованных и твердых электролитах / А.П. Поспелов, А.И. Пилипенко, Е.К. Лебедь, Ю.Л. Александров, В.Б. Байрачний, Г.В. Камарчук // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – К. – 2010. – №2. – С. 61-64.

*Здобувачем отримано зразки точкових контактів та проведено дослідження їх чутливості до дії аміаку.*

7. Пилипенко О.І. Дослідження динаміки іонної іммобілізації в розчинах сульфату міді з добавками желатину і агар-агару / О.І. Пилипенко, О.П. Поспелов // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків, НТУ “ХПІ”. – 2010. – №30. – С. 130-135.

*Здобувачем експериментально вивчено динаміку іонної іммобілізації та визначено час застуднівання електролітів.*

8. Пилипенко А.И. Распределение токов в электрохимической точечно-контактной системе / А.П. Поспелов, А.И. Пилипенко, Ю.Л. Александров, Г.В. Камарчук // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск. – 2011. – №4(2). – С. 139-124.

*Здобувачем отримані дані з розподілу струму в електрохімічній комірці і проведена верифікація запропонованої моделі.*



9. Pilipenko A.I. Point-contact sensory nanostructure modeling / A.I. Pilipenko, A.P. Pospelov, G.V. Kamarchuk, I.S. Bondarenko, A.A. Shablo, S.I. Bondarenko // Functional materials. – Kharkov. – 2011. – V.18. – №3. – P. 324-327.

*Здобувачем виконані роботи з гальванометричного дослідження розподілу електронного струму.*

10. Пилипенко О.І. Пат. 32638 Україна, МПК<sup>6</sup> В 82 В 3/00. Спосіб одержання провідних наноструктур / Поспелов О.П., Камарчук Г.В., Фісун В.В., Александров Ю.Л., Пилипенко О.І.; заявник та патентовласник НТУ “ХПІ”. – № u200800142 ; заявл. 02.01.08 ; опубл. 26.05.08, Бюл. №10.

*Здобувачем експериментально перевірений запропонований електрохімічний підхід одержання дендритних контактів.*

11. Пилипенко О.І. Пат. 35732 Україна, МПК<sup>6</sup> В 82 В 3/00. Спосіб одержання провідних наноструктур / Поспелов О.П., Камарчук Г.В., Фісун В.В., Александров Ю.Л., Пилипенко О.І.; заявник та патентовласник НТУ “ХПІ”. - № u200714315 ; заявл. 19.12.07 ; опубл. 10.10.08, Бюл. №19.

*Здобувачем відпрацьована методика отримання зразків наноструктур.*

12. Пилипенко О.І. Пат. 41750 Україна, МПК<sup>9</sup> В 82 В 3/00. Спосіб одержання провідних наноструктур / Поспелов О.П., Пилипенко О.І., Александров Ю.Л., Камарчук Г.В.; заявник та патентовласник НТУ “ХПІ”. - № u200814007 ; заявл. 05.12.07 ; опубл. 10.06.09, Бюл. №11.

*Здобувачем розроблений електроліт і визначено режими електрохімічного формування дендритів.*

13. Пилипенко О.І. Пат. 45130 Україна, МПК<sup>9</sup> В 82 В 3/00. Спосіб одержання провідних наноструктур / Поспелов О.П., Пилипенко О.І., Александров Ю.Л., Камарчук Г.В.; заявник та патентовласник НТУ “ХПІ”. - № u200905435 ; заявл. 29.05.09 ; опубл. 26.10.09, Бюл. №20.

*Здобувачем запропоновано вводити до складу електроліту індиферентну гігроскопічну добавку.*

14. Пилипенко О.І. Пат. 49385 Україна, МПК<sup>9</sup> В82В 3/00. Спосіб одержання провідних наноструктур / Пилипенко О.І., Поспелов О.П., Фісун В.В., Александров Ю.Л., Камарчук Г.В.; заявник та патентовласник НТУ “ХПІ”. – № u200911908; заявл. 20.11.09; опубл. 26.04.10, Бюл. №8.

*Здобувачем розроблений спосіб виготовлення електродної пари в комірці.*

15. Пилипенко О.І. Пат. 51900 Україна, МПК<sup>9</sup> В82В 3/00. Спосіб одержання провідних наноструктур / Пилипенко О.І., Поспелов О.П., Фісун В.В., Александров Ю.Л., Камарчук Г.В.; заявник та патентовласник НТУ “ХПІ”. – № u201000034; заявл. 11.01.10; опубл. 10.08.10, Бюл. №15.

*Здобувачем оптимізований режим отримання зразків точкових контактів.*

16. Пилипенко А.И. Точечно-контактные дендритные структуры как средство мониторинга окружающей среды / Е.К. Лебедь, А.И. Пилипенко / Материалы Междунар. научн.-техн. конф. «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии», 19-20 ноября 2008 г., Минск : в 2 ч. – Ч. 1 / под ред. И.М. Жарского. – Минск : БГТУ, 2008. – С. 237-240.

*Здобувачем показано перспективи використання точкових контактів в якості газових сенсорів.*

17. Пилипенко А.И. Газоаналитические приборы: создание, развитие и перспективы / Е.К. Лебедь, Ю.Л. Александров, А.И. Пилипенко, А.П. Поспелов / Матеріали Міжнарод. наук.-теор. конф. студентів і аспірантів «Україна і світ: гуманітарно-технічна еліта та соціальний прогрес», 21-22 квітня 2009 р., Харків / редкол. Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, О.Г. РОМАНОВСЬКИЙ [та ін.]. – Харків, НТУ “ХПІ”, 2009. – С. 438-439.

*Здобувачем проаналізовано сучасний стан і перспективи розвитку газочувливих сенсорних пристроїв.*

18. Пилипенко А.И. Электрохимический синтез газочувствительных точечных контактов / Е.К. Лебедь, А.И. Пилипенко, А.П. Поспелов, Ю.Л. Александров, Б.И. Байрачный, Г.В. Камарчук / Матеріали Всеукр. конф. «Хімія, фізика та технологія модифікування поверхні», 20-22 травня 2009 р., Київ, ІХП ім. О.О. Чуйка НАНУ України, 2009. – С. 329-330.

*Здобувачем створено зразки точкових контактів та досліджено їх чутливість до дії газів.*

19. Пилипенко О.І. Нові прийоми формування наноструктури „точковий контакт” для створення надчутливих газоаналітичних пристроїв / О.К. Лебедь, О.І. Пилипенко, О.П. Поспелов, Ю.Л. Александров, Б.І. Байрачний, Г.В. Камарчук / Матеріали XVII Міжнарод. наук.-практ. конф. «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я», 20-22 травня 2009 р., Харків : у 2 ч. – Ч. 1 / під. ред. Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКОГО. – Харків, НТУ “ХПІ”, 2009. – С. 578.

*Здобувачем обґрунтовано використання електрохімічних прийомів для одержання металевих точкових контактів.*

20. Пилипенко А.И. Электрохимический синтез точечных контактов в желатин-иммобилизованных электролитах / А.И. Пилипенко, А.П. Поспелов, Ю.Л. Александров, Г.В. Камарчук / Тези доп. наук.-техн. конф. «Молодіжний електрохімічний форум-2009», 22-25 вересня 2009 р., Харків, НТУ “ХПІ”, 2009. – С. 36.

*Здобувачем експериментально визначено особливості формування точково-контактних наноструктур в загущених електролітах.*

21. Пилипенко О.І. Електрохімічне виготовлення газочувливих мідних точкових контактів в іммобілізованих електролітах / О.І. Пилипенко, О.П. Поспелов, Ю.Л. Александров, Г.В. Камарчук / Тези доп. Четвертої всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», 16-18 березня 2010 р., Донецьк / відп. ред. О.М. Шендрік. – Донецьк, ДНУ, 2010. – С. 65.

*Здобувачем проведені дослідження відгуку мідних точкових контактів до імпульсної дії аміаку і нітратної кислоти.*

22. Пилипенко О.І. Отримання срібних точково-контактних наноструктур методом електрохімічної комутації в автоколивальному режимі / О.І. Пилипенко, О.П. Поспелов, Ю.Л. Александров, Г.В. Камарчук / Тези доп. II Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання», 19-22 квітня 2010 р., Харків / відп. ред. О.О. Поступна. – Харків, ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2010. – С. 231-232.

*Здобувачем оптимізовані режими отримання срібних наноструктур.*

23. Пилипенко О.І. Підвищення стабільності желатин-іммобілізованих розчинів сульфату міді / О.І. Пилипенко, О.П. Поспелов, Ю.Л. Александров, Г.В. Камарчук / Тези доп. III Міжн. конф. студентів, аспірантів та молодих учених з хімії та хімічної технології, 21-23 квітня 2010 р., Київ / укладач О.В. Гайдай. – Київ, НТУУ “КПІ”, 2010. – С. 121.

*Здобувачем проведені гравіметричні вимірювання зразків розчинів.*

24. Пилипенко О.І. Розподіл струму в протяжному елементі / О.І. Пилипенко, О.П. Поспелов, А.О. Шабло, С.І. Бондаренко, І.С. Бондаренко, Г.В. Камарчук / Тези доп. XVIII Міжн. наук.-практ. конф. «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я», 12-14 травня 2010 р., Харків : у 2 ч. – Ч. II / відп. Р.В. Кривобок. – Харків, НТУ “ХПІ”, 2010. – С. 261.

*Здобувачем проведено визначення розподілу струму гальванометричним і магнітним методами.*

25. Пилипенко О.І. Дослідження динаміки іонної іммобілізації в розчинах сульфату міді / О.І. Пилипенко, О.П. Поспелов, Ю.Л. Александров, Г.В. Камарчук / Тези доп. Міжн. наук.-практ. конф. «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих технологій», 27-28 травня 2010 р., Харків / відп. за вип. Н.Б. Маркова. – Харків, НТУ “ХПІ”, 2010. – С. 62-63.

*Здобувачем за даними кондуктометрії визначено час застуднівання зразків розчинів.*

26. Пилипенко А.И. Электрохимическое формирование металлических точечных контактов методом циклической коммутации / А.И. Пилипенко, А.П. Поспелов, Ю.Л. Александров, Г.В. Камарчук / Тезисы докл. IV Межд. школы-семинара молодых ученых «Рост кристаллов», 15-18 сентября 2010 г., Харьков / ответст. за выпуск И.М. Пригула. – Харьков, НТК “Институт монокристаллов” НАНУ, 2010. – С. 37.

*Здобувачем проведено одержання зразків контактів на основі срібла, міді, свинцю, індію.*

27. Пилипенко О.І. Неоднорідний протяжний елемент як модель точкового контакту / О.І. Пилипенко, О.П. Поспелов, Г.В. Камарчук / Тези доп. наук.-техн. конф. «Молодіжний електрохімічний форум – 2010», 21-24 вересня 2010 р., Харків / відп. за вип. В.В. Штефан. – Харків, НТУ “ХПІ”, 2010. – С. 105.

*Здобувачем розроблено експериментальний пристрій для проведення досліджень.*

28. Пилипенко А.И. Модель точечно-контактной наноструктуры в растворе электролита / А.П. Поспелов, А.И. Пилипенко, С.И. Бондаренко, И.С. Бондаренко, А.А. Шабло, Г.В. Камарчук / Міжн. конф. «Ярмарок інновацій. Інвестиції в нанотехнології», 15-17 грудня 2010 р., Харків / відп. за вип. В.В. Штефан. – Харків, НТУ “ХПІ”, 2010. – С. 59.

*Здобувачем виконано перевірку запропонованої теоретичної моделі.*

29. Пилипенко О.І. Дослідження іммобілізації розчинів сульфату міді / О.І. Пилипенко, О.П. Поспелов, Я.С. Дяченко / Тези доп. III Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2011», 18-21 травня 2011 р., Харків / відп. за вип. Н.О. Леонова, Б.А. Дерека. – Харків, ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2011. – С. 188.

*Здобувачем визначено вплив концентрації желатину на динаміку іммобілізації розчинів.*

30. Пилипенко О.І. Спостереження квантового shell-ефекту в процесі електрохімічного синтезу мідних точкових контактів / О.П. Поспелов, Г.В. Камарчук, В.В. Фісун, О.І. Пилипенко / Тези доп. ХІХ Міжн. наук.-практ. конф. «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я», 20-22 травня 2011 р., Харків : у 2 ч. – Ч. II / відп. Р.В. Кривобок. – Харків, НТУ “ХП”, 2011. – С. 259.

*Здобувачем показана реалізація оболонкового ефекту для мідних дендритних контактів.*

## АНОТАЦІЇ

**Пилипенко О.І. Електрохімічне формування точково-контактного газочутливого елемента. На правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет “Харківській політехнічний інститут”, Харків, 2012 р.

Дисертація присвячена розробці технології електрохімічного формування дендритних точкових контактів з підвищеною газовою чутливістю для подальшого створення на їх основі хімічних сенсорів нового класу. На підставі експериментальних даних встановлено, що в електрохімічних комірках зі значною неоднорідністю електричного поля в системах з металевих електродів у розчинах власних іонів самочинно виникає циклічний процес утворення металевих наноструктур. Вперше виявлено, що електрохімічно сформовані дендритні точкові контакти демонструють квантовий розмірний shell-ефект. Визначений вплив концентрації електроліту і сили електричного струму на параметри циклічного процесу. Розроблено теоретичну модель, з застосуванням якої показано, що точковий контакт у розчині електроліту можна представити у вигляді протяжного елемента. Для підвищення механічної стабільності наноструктур запропоновано використовувати загущені електроліти. Отримані стабільні зразки контактів і досліджено їх реакцію на дію аміаку, нітратної кислоти, суміші газів, які видихає людина. Розроблено технологію електрохімічного формування високоякісних точкових контактів.

*Ключові слова:* електрохімічний синтез, точковий контакт, дендрит, наноструктура, протяжний елемент, загущений електроліт, газова чутливість.

**Пилипенко А.И. Электрохимическое формирование точечно-контактного газочувствительного элемента. На правах рукописи.**

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2012 г.

Диссертация посвящена разработке технологии электрохимического формирования дендритных точечных контактов с повышенной газовой

чувствительностью с целью дальнейшего создания на их основе химических сенсоров нового класса.

На основании экспериментальных данных установлено, что в электрохимических ячейках с значительной неоднородностью электрического поля для систем из металлических электродов в растворах собственных ионов самопроизвольно возникает циклический процесс образования металлических наноструктур.

Показано, что повышение концентрации электролита и силы электрического тока приводит к смещению циклического процесс в область получения контактов больших диаметров и снижает частоту их образования.

Впервые выявлено, что электрохимически сформированные дендритные точечные контакты демонстрируют квантовый shell-эффект, который заключается в преимущественном формировании наноструктур с определенными особо устойчивыми размерами. Полученные результаты согласуются с литературными данными для нанопроволок и подтверждают получение высококачественных дендритных контактов с баллистическим переносом тока. Показано, что дендритный контакт в растворе электролита можно моделировать макроскопической моделью в виде протяженного элемента. Изучено распределение потенциала и тока в протяженном элементе и установлено, что его поведение в электрическом поле имеет характерные особенности.

Экспериментально проверена возможность использования бесконтактного магнитного метода измерения тока в проводнике, расположенном в растворе электролита. С использованием предложенной модели получено уравнение для расчета времени жизни наноструктуры в электрическом поле. Сопоставление полученных значений времени жизни точечных контактов с теоретической зависимостью позволило провести верификацию модели и подтвердить адекватность модели.

Для повышения механической устойчивости наноструктур предложено использовать загущенные электролиты. Показано, что введение в состав раствора желатина способствует повышению стабильности наноструктуры и уменьшает испарение электролита. Получены образцы медных дендритных контактов и исследован их отклик на воздействие аммиака, азотной кислоты, смеси выдыхаемых газов. Установлено, что чувствительность наноструктур, полученных из жидких электролитов, к действию аммиака и азотной кислоты составляет 0,017 и 0,1 мг/м<sup>3</sup> соответственно, что ниже значений ПДК для данных веществ; чувствительность образцов, полученных из загущенных электролитов, составляет 20 мг/м<sup>3</sup>.

Разработаны технологические приемы электрохимического получения стабильных точечных контактов на базе ячейки планарной конструкции. Проведенные опытно-промышленные испытания показали техническую и экономическую целесообразность предложенных подходов. Результаты диссертационной работы использованы в ГУ "Институт охраны здоровья детей и подростков" НАМН Украины и учебном процессе кафедры технической электрохимии НТУ "ХПИ".

*Ключевые слова:* электрохимический синтез, точечный контакт, дендрит, наноструктура, протяженный элемент, загущенный электролит, газовая чувствительность.

**Pilipenko A.I. Electrochemical formation of point-contact gas sensitive element. Manuscript.**

Thesis for granting the Degree of Candidate of Technical sciences in speciality 05.17.03 – Technical Electrochemistry. – National Technical University “Kharkov Politechnical Institute”, Kharkov, 2012.

This thesis is dedicated to development technology of the dendritic point contacts with the high gas sensitivity electrochemical formation with the purpose of the further forming the new class chemical sensors based on it. On the basis on experimental data it was set up that for the systems with metal electrodes in the solutions of their own ions spontaneously cyclic process of the formation metal nanostructures occurs in the electrochemical cells with significant heterogeneity of the electric field. For the first time it was determined that the electrochemically generated dendritic point contacts shows quantum size shell-effect. The electrolyte concentration and electric current strength influence on the cyclic process parameters was defined. A theoretical model, using which it is shown that point contact in an electrolyte solution can be represented as elongated element was developed. To improve the nanostructures mechanical stability it was proposed to use gelatinized electrolytes. The contacts stable samples were got and their response on the action of ammonia, nitrate acid, gases mixture from person's breath was studied. Technology of high quality point contacts electrochemical formation were developed.

*Key words:* electrochemical synthesis, point contact, dendrites, nanostructure, elongated element, gelatinized electrolyte, gas sensitivity.

Відповідальний за випуск  
к.т.н, доц. кафедри технічної електрохімії НТУ “ХПІ”  
Артеменко В.М.

Підписано до друку ХХ.ХХ.2012 р. Формат 60x90 1/16

Папір офсетний. Друк – ризографічний. Гарнітура Times New Roman.

Умовн. акр. 0,9. Наклад 100 прим. Замовлення № ХХХХХХ

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.

Свідоцтво № 04058841 Ф0050331 від 21.03.2001 р.

61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 16