

**Б.І. БАЙРАЧНИЙ**, докт. техн. наук, проф, НТУ “ХП”, м. Харків, Україна;  
**Л.В. ЛЯШОК**, канд. техн. наук, проф., НТУ “ХП”, м. Харків, Україна;  
**І.О. АФОНІНА**, аспірант, НТУ “ХП”, м. Харків, Україна;  
**Т.В. ОРЄХОВА**, провідний інженер, НТУ “ХП”, м. Харків, Україна;  
**В.О. ЧЕРАНОВСЬКИЙ**, докт. физ.-мат. наук, проф.,  
ХНУ ім. В.Н. Каразіна, м. Харків, Україна

## **ІММОБІЛІЗАЦІЯ НАНОЧАСТИНОК Pd В ПОЛІМЕРНУ МАТРИЦЮ**

Запропоновано електрохімічний метод іммобілізації паладію в об’єм електропровідної полімерної матриці – поліаніліну (ПАН) шляхом сумісного осадження полімерної матриці ПАН з нанорозмірними частинами паладію. Розрахований розмір паладієвих частинок, які іммобілізуються в ПАН матрицю, і їх розподіл в полімері.

Предложено электрохимический метод иммобилизации палладия в объем электропроводящей полимерной матрицы – полианилина (ПАН) путем совместного соосаждения полимерной матрицы ПАН с наноразмерными частицами палладия. Расчитан размер палладиевых частичек, которые иммобилизуются в ПАН матрицу, и их распределение в полимере.

An electrochemical method for immobilization of palladium in the bulk of electroconductive polymer matrix – polyaniline (PAN) by deposition of a compatible polymer matrix with nanoscale parts of Pd is proposed. The size of palladium particles, which immobilized in PAN matrix and their distribution in the polymer is estimated.

У зв’язку зі швидким розвитком водневої енергетики актуальною проблемою є створення нових типів електродних матеріалів для газових сенсорів.

Перспективним носієм для таких електродів являється провідникова полімерна матриця – поліанілін (ПАН) з іммобілізованими частинками металів платинової групи, наприклад, паладію.

З літературних даних відомо, що каталітичні властивості платинових металів збільшуються при включенні паладію у поліанілін.

Пориста структура полімерної матриці забезпечує вільний доступ водню до металу-каталізатора і при цьому не взаємодіє з ним.

Завдяки високій пластичності полімеру не відбувається руйнування матриці через зміну її об’єма при поглинанні водню паладієм.

### Методика експеримента.

Паладій осаджали в полімерну матрицю методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА) в розчині  $2 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{PdCl}_2$  + 0,1 М  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  + 1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  шляхом циклювання потенціалу електрода від 0,1 В до 1,0 В при швидкості розгортки  $10^{-2}$  В/с.

Дослідження проводили в скляній трьохелектродній комірці із застосуванням аргентум-хлоридного електрода порівняння, допоміжного електрода з графітізованого бутилкаучука (ГрБ) та робочого електрода – ГрБ фіксованою площею  $1 \text{ см}^2$ .

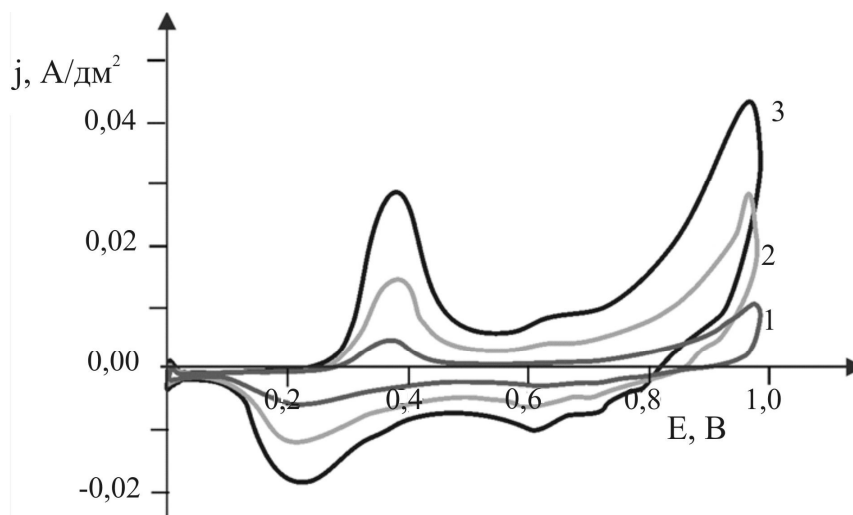
Циклічний режим поляризації реалізовували з використанням потенціостату ПИ-50-1 з програматором ПР-8.

Товщину плівки регулювали шляхом зміни кількості циклів поляризації електрода.

Оцінка товщини плівки здійснювалась по кількості електрики, яка пішла на окиснення ПАН. Методом СЕМ були зроблені знімки отриманих зразків з полімерним покриттям, модифікованим паладієм.

### Результати та їх обговорення.

На рис. 1 представлені потенциодинамічні залежності отримання системи ГрБ – Пан + Pd.



1 – 15; 2 – 30; 3 – 60.

Рис. 1. Циклічні вольтамперограми отримання системи ГрБ – Пан + Pd у розчині  $2 \cdot 10^{-3}$  М Pd + 0,1 М  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  + 1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  протягом, хв.

Такий спосіб отримання Pd-Пан-електрода передбачає послідовне фор-

мування полімерної матриці з включенням наночастинок паладію, тобто достатньо рівномірний розподіл частинок паладію по всій товщині плівки.

При розгортанні потенціалу електрода в область позитивних значень на поверхні електрода відбувається синтез поліанілінового покриття і аніон  $\text{PdCl}_3^-$  включається в позитивно заряджену полімерну матрицю в якості протиіона.

При реверсі потенціалу в катодну область аніон в об'ємі полімеру відновлюється до високодиспергованого металу.

Відновлення до металевого паладію відбувається при  $E = 0,35 \text{ В}$ , а при реверсі потенціалу в анодний бік окислення до  $\text{Pd}^{2+}$  при  $E = 0,65 \text{ В}$  не відбувається, так як при цих потенціалах з більшою швидкістю перебігає реакція окиснення аніліну до поліаніліну в високопровідній формі емеральдіна.

Змінюючи умови електроосадження можна одержати плівки з різним вмістом і розподілом по товщині часток металу (рис. 2).

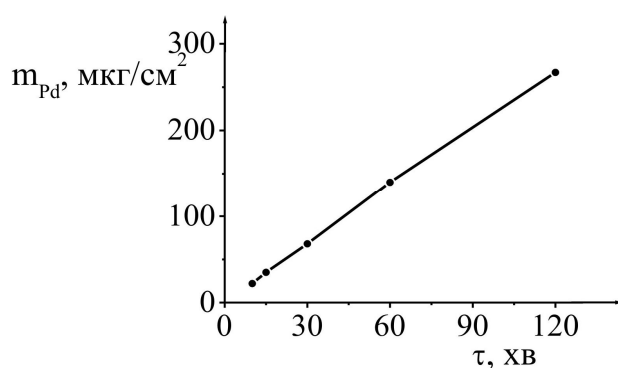


Рис. 2. Маса осаду Pd в залежності від часу для системи ГрБ-ПАН+Pd

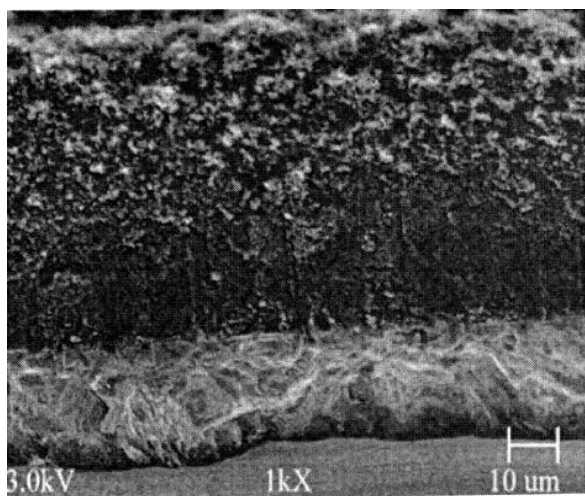


Рис. 3. Поперечний розріз зразка. Знизу вгору видно шари ГрБ і матрицю ПАН з Pd

Товщини плівок склали (280 – 3187) нм при вмісті (22 – 262) мкг паладію на  $1 \text{ см}^2$  геометричної поверхні.

При цьому по даним СЕМ паладій рівномірно розподіляється по всій товщині плівки ПАН (рис. 3).

На рис. 4 представлена поверхня плівки ПАН + Pd на ГрБ та на графітизованій тканині. Циклювання потенціалу в інтервалі від досить високих позитивних значень, при яких відбувається переважно полімеризація мономера, до потенціалів, близьких до зворотного водневого, при яких в основному осаджується метал, дозволяє забезпечити в цілому рівномірний розподіл частинок металу-катализатора в плівці.

Осадження паладію в полімерну матрицю доволі складний процес.

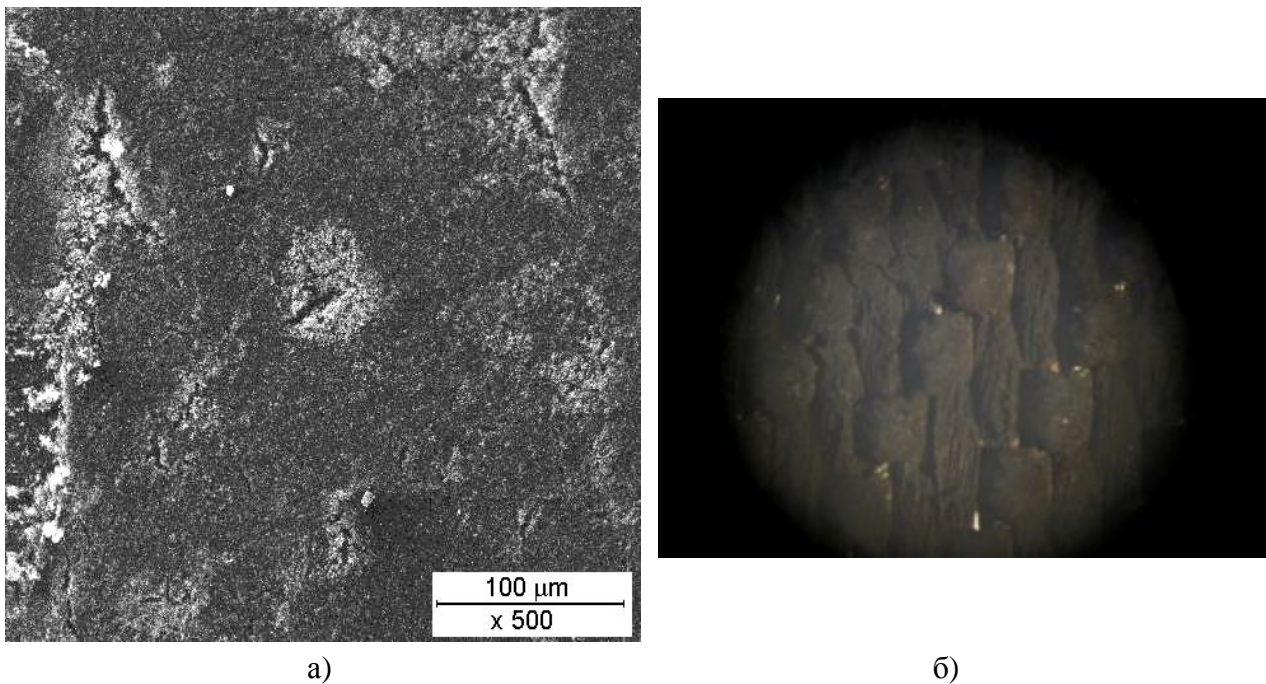


Рис. 4. Зображення поверхні плівки ПАН+ Pd на: а) ГрБ та б) графітизованій тканині

Для повноти розуміння процесів, які проходять, необхідно дослідити розподіл часток металу в поліаніліні при одночасному осадженні металу та полімеру.

Якщо для простоти припустити, що пори поліаніліну мають циліндричну форму, а частки паладію – сферичну форму можна розрахувати радіус осаджених металевих частинок.

Враховуючи, що маса паладієвих часток розраховується по формулі:

$$r_{Pd} = \frac{3m_{Pd}}{S_{Pd} \cdot \rho_{Pd}}, \quad (1)$$

де  $r_{Pd}$  – радіус паладієвих часток, нм;  $m_{Pd}$  – маса паладієвих часток, г;  $S_{Pd}$  – поверхня паладієвих часток, см<sup>2</sup>;  $\rho_{Pd}$  – густина паладію, дорівнює 12 г/см<sup>3</sup>.

Загальну кількість паладієвих часток можна розрахувати за формулою:

$$N_{Pd} = \frac{S_{Pd}}{4\pi \cdot r_{Pd}^2}, \quad (2)$$

За значенням поруватості ПАН, яка складає 20 % від об'єму полімеру, розрахуємо кількість Pd частинок, які могли відновитись в порах ПАН.

$$N_{Pd} = \frac{V_p}{\pi r_{Pd}^2 r_p} \text{ або } N_{Pd} = \frac{0,2V_{пл}}{\pi r_{Pd}^2 r_p} \quad (3)$$

де  $V_p$ ,  $V_{пл}$  – об'єм пори та плівки ПАН, см<sup>3</sup>;  $r_p$  – радіус пори ПАН, нм.

Рівняння (3) справедливе для максимального заповнення пор частинками металу, коли  $r_{Pd} \ll r_p$ . Якщо  $r_{Pd} \approx r_p$ , то рівняння (3) буде мати наступний вигляд:

$$N_{Pd} \approx N_p \cdot \frac{h}{2r_{Pd}} = \frac{0,2V_{пл}}{2\pi r_{Pd} r_p^2} \quad (4)$$

Використовуючи формули (1 – 4) були розраховані радіус Pd частинок, який дорівнює 4 – 15 нм, загальну питому кількість Pd частинок в полімері, яка дорівнює  $2,6 \cdot 10^{21}$ , і питому кількість паладію в порах –  $4,4 \cdot 10^{17}$ .

Отже з отриманих даних можна зробити наступний висновок, паладій осаджується в полімерну матрицю не тільки в порах, але й на поверхні полімеру. Для адекватного опису роботи ПАН-Pd-електроду в якості індикаторного електроду водневого сенсора та прогнозування його робочих характеристик був розрахований питомий вміст частинок в пористій матриці.

До того ж дисперсність паладію визначається параметрами матриці, яка формується.

**Список літератури:** 1. Байрачний Б.І. Електросинтез каталітично активного електрода поліанілін-паладій / Б.І. Байрачний, Л.В. Ляшок, І.О. Афоніна, Г.М. Щічка, Т.В. Орехова // Вісник НТУ “ХПР”. – 2009. – № 21. – С. 68 – 72. 2. Байрачний Б.И. Особенности синтеза пленок полианилина на графитизированном бутилкаучуке / Б.И. Байрачный, Л.В. Ляшок, О.В. Васильченко, Т.В. Орехова, Т.Ф. Байкова // Журнал прикладной химии. 1999. – Т. 72, Вып. 5. – С. 842 – 848. 3. Байрачний Б.И. Электроосаждение проводящего полимера полианилина из водных растворов / Б.И. Байрачный, Л.В. Ляшок, О.В. Васильченко // Электрохимия. – 1994. – Т. 30, Вып. 5. – С. 694.

Надійшла до редколегії 08.06.10