

1. *Каназав Т.* Неорганічні фосфатні матеріали / Пер. с англ. под ред. А.П. Шпака, В.Л. Карбовського. -Киев: Наук. думка, 1998.
2. *Щегров Л.Н.* Фосфати двухвалентних металів. -Киев: Наук. думка, 1987.
3. *Констант З.А., Диндуне А.П.* Фосфати двухвалентних металів. -Рига: Зинатне, 1987.
4. *Narcharras M., Ennaciri A., Capitelli F., Mattei G.* // *Vibrational Spectroscopy.* -2003. -**33.** -Р. 189—195.
5. *Антрапцева Н.М., Ткачева Н.В.* // Журн. прикл. хімії. -2009. -**81,** № 7. -С. 1153—1159.
6. *Антрапцева Н.М., Ткачева Н.В.* // Вопр. хімії і хім. технології. -2007. -№ 6. -С. 7—12.
7. *Effenberger H., Pertlik F.* // *Monatshefte fur Chemie Chemical Monthly.* -1993. -**124.** -Р. 381—389.
8. *Продан Е.А., Павлюченко М.М., Продан С.А.* Закономерности топоміхімічних реакцій. -М.: Наука і техніка, 1976.
9. *Powder Diffraction Fill.* JCPDS. Publ. Int. Centre for Diffraction Data. -Swarthmere, USA. 1986. k. 79—0825.
10. *Атлас інфрачервоних спектрів фосфатів.* Конденсовані фосфати / Р.Я. Мельнікова, В.В. Печковский, Е.Д. Дзюба, І.Е. Малашонок. -М.: Наука, 1985.
11. *Лазарев А.Н.* Колебательные спектры и строение силикатов. -Л.: Наука, 1968.

Национальний університет біоресурсів і природопольовання України, Київ

Поступила 10.12.2010

УДК 543.824

Є.П. Ковальчук, Я.М. Корень

## СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ КОМПОЗИТІВ ПОЛІАНІЛІНУ І СРІБЛА

Синтезовано композит аніліну і срібла за принципом наповнювальної полімеризації. Запропоновано можливий механізм реакції. Структуру одержаних композитів досліджено методами атомно-силової мікроскопії і FTIR-спектроскопії. Простежено еволюцію морфології поверхні композиту із зміною масової частки срібла в композиті.

*ВСТУП.* Композити на основі провідних полімерів і благородних металів знаходять широке застосування в конструюванні хемо- та біосенсорів, проектуванні електродів, електрокаталізі, каталізі та інших галузях. Використання срібла дозволяє зменшити собівартість матеріалу в порівнянні з іншими благородними металами, без втрати електропровідності.

Властивості подібних композитів, а отже і практичне застосування, залежать від їх структури на нанорозмірному рівні [1], тому важливою є розробка методів синтезу, які забезпечили б утворення високоструктурованого продукту.

Загалом відомо три основні хімічні методи синтезу композитів поліаніліну, наповненого сріблом: синтез поліаніліну за наявності металевих часток [2]; використання поліаніліну як відновника солей чи кислот благородних металів [3]; окиснення аніліну сполуками благородних металів [4].

До недоліків наведених вище способів можна віднести: неповне перетворення вихідних речовин, довгий час проведення синтезу, неоднорідність про-

дуктів. Тому метою даної роботи було розробити швидкий та ефективний метод синтезу композитів поліанілін—срібло та вивчити вплив умов синтезу на структуру композиту.

*ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.* В основі запропонованого способу синтезу полімер-металічного композиту лежить метод наповнювальної полімеризації, тобто одночасного утворення полімерної матриці і металічних частинок.

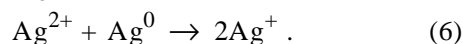
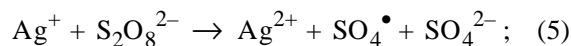
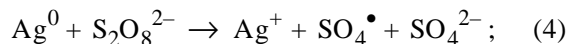
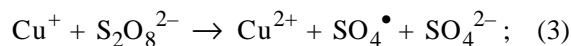
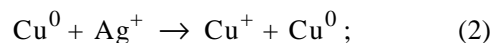
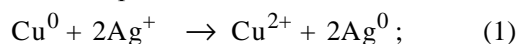
Для синтезу композитів анілін переганяли під вакуумом в атмосфері аргону. Інші реактиви (сірчану кислоту, порошок міді, аргентум сульфат, амоній пероксидисульфат) використовували марки х.ч. без попередньої підготовки. Всі розчини готувались на бідистилаті.

В 1 М  $H_2SO_4$  розчиняли анілін (0.05—0.2 М), потім додавали наважку аргентум сульфату (0.03—0.7 г). Приготований таким чином розчин перемішували магнітною мішалкою і в нього малими порціями додавали суміш порошку міді і амоній пероксидисульфату в мольному співвідношенні до аргентум сульфату і аніліну в розчині як 1:1 від-

повідно. Реакцію проводили протягом 1 год.

Реакційне середовище одразу після змішування набуло темно-зеленого забарвлення, що свідчить про утворення провідної форми поліаніліну — емеральдинової солі. Одержаний композит фільтрували на фільтрі Шота за допомогою водоструминного насоса і багатократно промивали дистильованою водою для видалення солей і залишків незв'язаної сульфатної кислоти. Після цього продукт сушили у вакуумі над фосфор (V) оксидом до постійної маси. Вихід композиту по масі склав  $\approx 80\text{--}90\%$  від теоретичного.

Можна припустити, що в реакційній суміші між неорганічними речовинами протікають такі окисно-відновні процеси:



Запропонована окисно-відновна система є ефективним ініціатором реакції утворення полімерної матриці тому, що відбувається швидке накопичення сульфат-радикалів, які каталізують першу лімітуючу стадію реакції поліконденсації аніліну шляхом протонізації його молекули. Утворення сульфат-радикалів відбувається при протіканні реакцій (3), (4) та (5) [5]. На поверхні сріб-

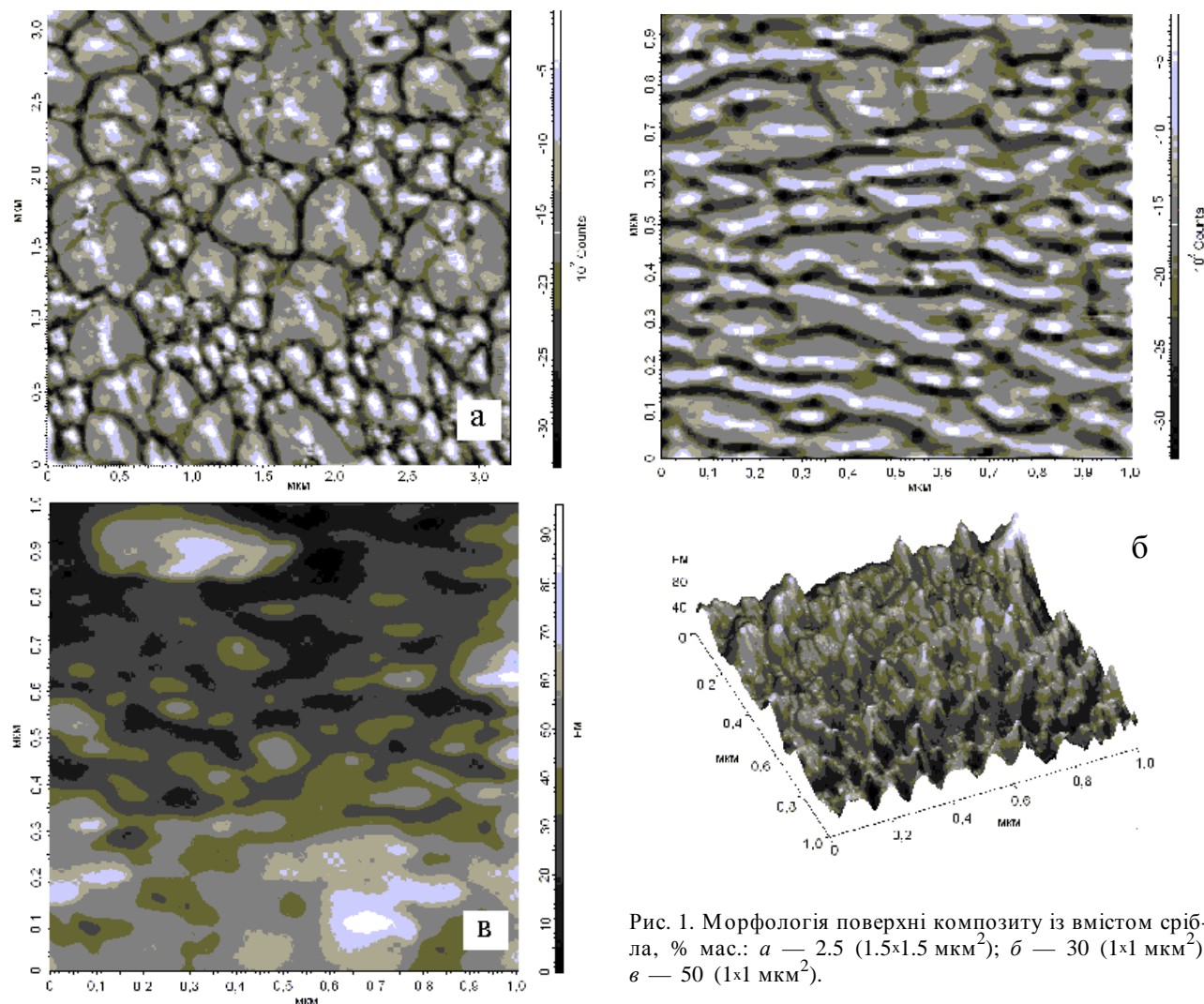


Рис. 1. Морфологія поверхні композиту із вмістом срібла, % мас.: а — 2,5 ( $1,5 \times 1,5 \text{ мкм}^2$ ); б — 30 ( $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ ); в — 50 ( $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ ).

ла утворюються сульфат-радикали (реакція (4)), які сприяють зародженню полімерного ланцюга. Отже, можна припустити, що частинки металу стають центрами росту полімерної матриці. Іони срібла в розчині можуть відновлюватися до металічного срібла емеральдиною сіллю поліаніліну [3].

Були проведені дослідження морфології поверхні одержаних зразків на атомно-силовому мікроскопі (АСМ) Solver P47-PRO напівконтактним методом [6]. Морфологія поверхні композиту значно залежить від співвідношення органічної і неорганічної фази, при цьому треба враховувати, що вміст срібла в композиті 50 % мас. відповідає  $\approx 15$  % об.

Поверхня композиту із вмістом срібла 2.5 % мас. представлена крупними утвореннями (рис. 1, а). Ми припускаємо, що це згорнуті макромолекули полімеру. Оскільки в реакційній суміші в значному надлишку перебуває мономер, то досить легко уявити ріст полімерних ланцюгів на нечисленних центрах його зародження, після чого вони набувають вигідної згорнутої конфорації.

При зростанні концентрації срібла в композиті до 30 % мас. можливе огортання частинок срібла полімерною матрицею. Про це свідчить і морфологія поверхні, яка є перехідною між аморфною морфологією полімеру і морфологією кристалізованого металу, для якої характерні чіткі грані (рис. 1, б). При подальшому зростанні вмісту срібла до 50 % мас. у композиті відбувається злипання окремих сусідніх частинок з утворенням крупних кристалічних конгломератів, які розділені між собою полімерними ланцюгами (рис. 1, в). Очевидно, що зростання концентрації срібла буде посилювати процес агрегації і руйнування впорядкованої структури.

Щоб кількісно характеризувати перехід від одного виду морфології до іншого через проміжний упорядкований стан, було здійснено статистичну обробку зображень атомно-силової мікроскопії пакетом програм Nova 1.0.26, який спеціально розроблений для обробки зображень, одержаних на використаному мікроскопі, зокрема проведено гранулометричний аналіз [7].

Як і очікувалося, найбільших значень обчислені геометричні параметри набувають для зразка із вмістом срібла 2.5 % мас. ( $V_{\text{зерна}}=17.8 \text{ мкм}^3$ ) за рахунок об'ємних полімерних глобул, які здійснюють основний вклад у формування морфології композиту. Для композиту із вмістом срібла 30 % мас. характерні проміжні значення геометричних

параметрів ( $V_{\text{зерна}}=0.4 \text{ мкм}^3$ ) у порівнянні з композитами, що містять 2.5 і 50 % мас. срібла. Для композиту із вмістом срібла 50 % мас. спостерігається збільшення розміру зерен ( $V_{\text{зерна}}=0.9 \text{ мкм}^3$ ) у порівнянні із зразком, що містить 30 % мас. металу. Це пояснюється агрегацією срібла, але ці зерна на порядок менші, ніж для зразка із вмістом срібла 2.5 % мас., що додатково вказує на різну природу речовин, що формують морфологію поверхні. Значне зменшення об'єму зерна композитів із високим вмістом срібла також можна пояснити тим, що відбувається розгортання полімерного ланцюга за рахунок міжфазової взаємодії з металом. На зображенні АСМ один і той самий ланцюг може бути представлений декількома зернами, які відповідають його виступам над поверхнею.

Нами були одержані FTIR-спектри композитів поліанілін—срібло на спектрометрі IFS 66 (рис. 2).

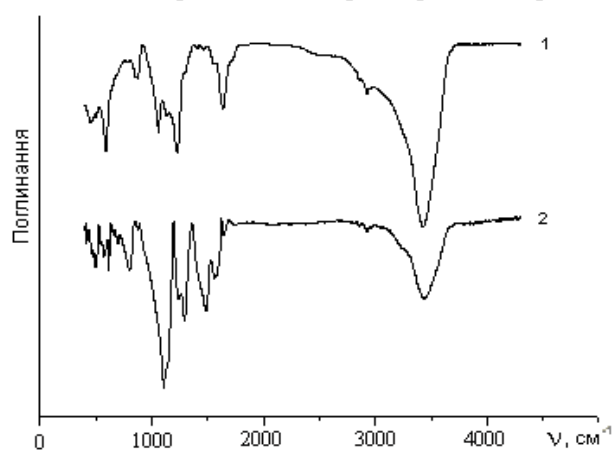


Рис. 2. FTIR-спектри композитів поліанілін—срібло із вмістом металу: 1 – 2.5; 2 – 50 % мас.

Широка смуга поглинання між 3600—3200  $\text{см}^{-1}$  відноситься до водневих зв'язків, які утворюються за рахунок  $\text{NH}$ - і  $\text{NH}^+$ -груп, що вказує на наявність провідної форми поліаніліну. Сусідній слабо виражений пік 2923  $\text{см}^{-1}$  відповідає водневим зв'язкам між атомами гідрогену основного ланцюга, смуга 1640  $\text{см}^{-1}$  — хіноїдному кільцю, а 1492  $\text{см}^{-1}$  — бензоїдному. Смуги поглинання між 1300—1100  $\text{см}^{-1}$  характерні для основної і протонованої форм поліаніліну, менше 800  $\text{см}^{-1}$  — для C—H зв'язків.

Розщеплення основних смуг поглинання із збільшенням вмісту срібла в композиті вказує на зростання міжфазової взаємодії. Ріст інтенсивності смуги поглинання, що відповідає хіноїдному

кільцю, вказує на те, що при підвищенні концентрації срібла частина емеральдину витрачається на його відновлення, одночасно переходячи в окислену непровідну форму.

**ВИСНОВКИ.** Таким чином, в роботі запропоновано метод синтезу композиту поліанілін—срібло методом наповнювальної поліконденсації. Досліджено морфологію поверхні одержаних композитів. За допомогою гранулометричного аналізу показано, що вона змінюється від полімерної до металічної із зростанням вмісту срібла в композитах. Отримано FTIR-спектри композитів. Показано, що із зростанням вмісту срібла зростає міжфазова взаємодія між компонентами, а також можливість протікання реакції відновлення іонів срібла поліаніліном.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезований композит аніліна і срібла по принципу наполнительной полимеризации. Предложен возможный механизм реакции. Структура полученных композитов исследована методами атомно-силовой микроскопии и FTIR-спектроскопии. Показана

эволюция морфологии поверхности композита в зависимости от изменения содержания серебра в композите.

**SUMMARY.** The synthesis of the polyaniline-silver composites was carried out according to the principle of filling polymerisation. A possible mechanism of reaction was proposed. The structure of the composites was studied by atomic force microscopy, and FTIR-spectroscopy. The depending of surface morphology from the silver content was investigated.

1. Stejskal J., Trchova M. // *Synth Met.* -2010. -**160**. -P. 1479—1486.
2. Shengyu J., Shuanqxi X. // *Mat. Lett.* -2007. -**61**. -P. 2794—2797.
3. Stejskal J., Trchova M., Kovarova J. // *Chem Pap.* -2008. -**62**. -P. 181—186.
4. Blinova V., Stejskal J. // *Polymer.* -2009. -**50**. -P. 50—56.
5. Решетняк О.В., Ковальчук Є.П., Пасічник Р.І. // *Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім.* -1997. -Вип. 37. -С. 3—7.
6. Миронов В.Л. Основы зондовой сканирующей микроскопии. -Нижний Новгород: Институт физики микроструктур, 2004.
7. Nova. Программное обеспечение для СЗМ. Справочное руководство. Нанотехнологии-МДТ, 2009.

Львівський національний університет ім. Івана Франка

Надійшла 16.02.2011

УДК 546.683.1'814'87'23:537.322

**А.А. Козьма, Є.Ю. Переш, І.Є. Барчій, М.Ю. Сабов, В.В. Беца, В.В. Цигика**

### **ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕВТЕКТИЧНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМ $TlBiSe_2-SnSe_2$ ( $Tl_2SnSe_3$ , $Tl_4SnSe_4$ ) І $Tl_4SnSe_4-Tl_9BiSe_6$**

Методом спрямованої кристалізації одержано полікристалічні зразки евтектичних складів систем  $TlBiSe_2-SnSe_2$  ( $Tl_2SnSe_3$ ,  $Tl_4SnSe_4$ ) і  $Tl_4SnSe_4-Tl_9BiSe_6$ , досліджено їх термоелектричні властивості. Встановлено, що сплави  $(SnSe_2)_{0.55}(TlBiSe_2)_{0.45}$  і  $(Tl_4SnSe_4)_{0.85}(Tl_9BiSe_6)_{0.15}$  характеризуються високими значеннями коефіцієнта термо-ЕРС та термоелектричної добротності.

Системи  $TlBiSe_2-SnSe_2$  ( $Tl_2SnSe_3$ ,  $Tl_4SnSe_4$ ) і  $Tl_4SnSe_4-Tl_9BiSe_6$ , які виступають в якості внутрішніх квазібінарних перерізів квазіпотрійної системи  $Tl_2Se-SnSe_2-Bi_2Se_3$ , відносяться до евтектичного типу взаємодії. Координати евтектик:

55 % мол.  $SnSe_2$ —45 % мол.  $TlBiSe_2$  (727 К),  
85 % мол.  $Tl_2SnSe_3$ —15 % мол.  $TlBiSe_2$  (724 К),  
80 % мол.  $Tl_4SnSe_4$ —20 % мол.  $TlBiSe_2$  (674 К),  
85 % мол.  $Tl_4SnSe_4$ —15 % мол.  $Tl_9BiSe_6$  (687 К) [1].

Евтектичні сплави систем, як і індивідуальні сполуки, не змінюють свій склад у процесі кристалізації, але, складаючись з різних компонентів, здатні володіти відмінними від вихідних речовин властивостями, зокрема, вищою термоелектричною ефективністю, завдяки меншій теплопровідності, що зумовлено розсіюванням фононів на границі поділу фаз [2]. Термоелектричні властивості вихідних бінарних та тернарних сполук наведених си-

© А.А. Козьма, Є.Ю. Переш, І.Є. Барчій, М.Ю. Сабов, В.В. Беца, В.В. Цигика, 2011