

УДК 544.463:544.526.5

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОКИСНЕННЯ ПІРОЛУ НА ПОВЕРХНІ АМОРФНОГО СПЛАВУ $Al_{87}Ni_8Y_5$ В 0,5 М РОЗЧИНІ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ

М. Яцишин¹, Х. Влад¹, Р. Серкіз¹, О. Решетняк¹, Н. Пандяк²

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: mykhaylo.yatsyshyn@lnu.edu.ua*

*²Національний лісотехнічний університет України,
вул. Генерала Чупринки, 105, 79057 Львів, Україна
e-mail: pandyakh@ukr.net*

Потенціодинамічним окисненням піролу в 0,25 М водному розчині в 0,5 М H_2SO_4 на поверхні зовнішнього та контактного боків електрода з аморфного металевого сплаву складу $Al_{87}Ni_8Y_5$ осаджено плівки поліпіролу. Розгортання потенціалу проводили в межах 200–1400 мВ зі швидкістю 50 мВ/с. Проаналізовано циклічні вольтамперні криві й описано процес електрохімічного окиснення піролу й окисно-відновних перетворень поліпіролу на цьому електроді. З'ясовано, що принципової відмінності у топології плівок поліпіролу, осаджених з 0,25 М водному розчині в 0,5 М H_2SO_4 , на $Al_{87}Ni_8Y_5$ електроді немає.

Дослідження топології поверхні, морфології і структури частинок та складу підготовлених плівок поліпіролу на $Al_{87}Ni_8Y_5$ електроді проводили безпосередньо на робочому електроді за допомогою інфрачервоної спектроскопії з ослабленою загальною відбивною здатністю і Фур'є перетворенням (FTIR–ATR), растрової електронної мікроскопії (REM) та енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу (EDX).

За допомогою ІЧ–ФП аналізу підтверджено, що утворені плівки, сформовані на поверхнях $Al_{87}Ni_8Y_5$ електрода, відповідають поліпіролу, який перебуває у формі солі – гідросульфату поліпіролу.

Аналіз зображень растрової електронної мікроскопії виявив, що на контактному та зовнішньому боках робочого електрода плівка поліпіролу має розвинену топологію поверхні, яка залежить, головню, від концентрації піролу, якості поверхні сплаву. За результатами аналізу спектрів енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу у полімерній плівці не виявлено домішок солей металів, які входять до складу робочого електрода.

Ключові слова: пірол, аморфний сплав, електрохімічне окиснення, плівка поліпіролу, структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6201.263>

1. Вступ

Поліпірол (ППі) – електроактивний полімер, який за кількістю наукових публікацій, присвячених дослідженню його синтезу та вивченню фізико-хімічних властивостей, перебуває на другому місці після поліаніліну (ПАН) [1]. Зазвичай хімічну формулу поліпіролу зображають так $(C_4H_4-NH)_n$, де n – кількість

елементарних ланок у макромолекулі. Простота, різноманітність методів і висока швидкість окиснення піролу (Пі), висока електронна провідність, хороша стабільність у повітрі і воді та багато інших фізичних та хімічних властивостей і можливостей застосування ППі робить його важливим матеріалом у сучасних технологіях [2–6]. Унікальною властивістю ППі, як і ПАН, є швидкий перехід (перемикання) з окисненого у відновлений стан і навпаки [7], під дією різних фізичних та хімічних чинників та особлива здатність утворювати наноструктури з різною морфологією частинок [8–11].

Серед методів синтезу ППі важливе місце посідає електрохімічне окиснення Пі, яке є одним із основних методів приготування плівок поліпіролу на електродах різної природи. Параметри електрохімічного окиснення Пі, такі як потенціал, густина струму, концентрація Пі, природа фонового електроліту (кислота–допант), рН середовища, природа робочого електрода (РЕ), природа розчинника і температура, значно впливають на процеси електроокиснення Пі [12]. Електрохімічні синтези ППі зазвичай проводять у водних розчинах різних кислот [13], чи в органічних розчинниках з використанням органічних електролітів [14]. Електродами для осадження ППі слугують різні метали – як благородні, так і активні чи сплави на їхній основі.

Плівки ППі, осаджені на різні субстрати, використовують для конструювання хемосенсорів [15–19] та біосенсорів [3, 20–22], компонентів суперконденсаторів [23, 24], електронних носіїв [25], паливних елементів [26], мікроприводів (штучних м'язів) [14, 27–29], електрокаталізаторів [30, 31], активних компонентів захисних антикорозійних покриттів металів [32] і сплавів на основі Al [33], Ni [34], Mg [35] тощо, адсорбентів іонів важких металів [36, 37], зокрема йонів Cr(VI) [38, 39], а також барвників [6, 40] зі стічних вод різних виробництв та багато інших цікавих застосувань [41–43].

Аморфні металеві сплави (АМС) на основі алюмінію є цікавими конструктивними і технологічними матеріалами [44, 45]. У літературі практично немає досліджень електрохімічного окиснення Пі на поверхні електродів із АМС. На прикладі електрохімічного окиснення аніліну [46, 47] виявлено, що для цього процесу властива наявність індукційного періоду, зумовленого електрохімічним розчиненням оксидної плівки на поверхні $Al_{87}Ni_{18}Y_5$ електрода. Недавнє вивчення електрохімічного осадження плівок ППі на $Al_{87}Ni_{18}Y_5$ електроді з 0,1 М водного розчину Пі в 0,5 М H_2SO_4 показало, що окиснення піролу протікає вже в першому циклі анодного розгортання потенціалу [48]. З огляду впливу концентрації піролу цікаво було дослідити перебіг процесу потенціодинамічного окиснення піролу на поверхні $Al_{87}Ni_{18}Y_5$ електрода в аналогічних умовах [48].

2. Реактиви, матеріали та методики дослідження

Реактиви та матеріали

Для електрохімічного синтезу використовували пірол (Пі) (Aldrich), заздалегідь перегнаний під вакуумом, і водний 0,5 М розчин H_2SO_4 , який готували з фіксаналів (Merck). Розчинник – дистильована вода.

Робочі електроди (РЕ) виготовляли зі стрічкового аморфного сплаву на основі алюмінію складу $Al_{87}Ni_{18}Y_5$ (умовне позначення AlNiY-електрод). Електроди мали вигляд пластинок розміром 2,0×0,2 см із активною (робочою) поверхнею 0,2 см². Робочими поверхнями були два боки електрода – зовнішній (ЗБ) і контактний (КБ).

Методика потенціодинамічного синтезу поліпіролу

Осадження поліпірольних плівок проводили потенціодинамічним (циклічною вольтамперометрією) методом на установці ЕСВ-1 для електрохімічних вимірювань за триелектродною схемою з AgCl електродом порівняння марки ЭВЛ-1М4. Протиелектродом була Pt пластинка (99,9 %) з розміром робочої поверхні $\sim 2 \text{ см}^2$. Циклічні вольтамперограми записували на персональному комп'ютері.

Перед використанням РЕ промивали етиловим спиртом і сушили на повітрі впродовж 5 хв. Електроосадження ППі проводили з деаерованого аргону впродовж 10 хв 0,25 М водного розчину Пі в 0,5 М H_2SO_4 одночасно на обох боках РЕ у межах -200 – 1400 мВ за швидкості розгортки потенціалу 50 мВ/с. Плівки ППі на РЕ формували впродовж 75 циклів розгортки потенціалу. Електроди з нанесеними плівками ПАН промивали дистильованою водою і сушили за кімнатної температури. Дослідження властивостей отриманих плівок ППі проводили безпосередньо на РЕ.

Методи досліджень властивостей зразків

Інфрачервоний спектральний аналіз із Фур'є перетворенням (ІЧ–ФП) проводили за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 ATR у діапазоні 4000 – 650 см^{-1} з кроком сканування 4 см^{-1} , роздільна здатність 0,5, кількість сканувань 32. Зображення поверхні та енергодисперсійний рентгенівський мікроаналіз (ЕДХ-спектри) проводили за допомогою растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЕММА 102-01.

3. Результати та обговорення

На рис. 1 зображено циклічні вольтамперограми (ЦВА) AlNiY-електрода в 0,25 М піролі у водному розчині 0,5 М H_2SO_4 . Як бачимо з рис. 1, у межах потенціалів ~ 100 – 400 мВ наявний широкий низькострумовий анодний пік (АП), який очевидно відповідає розчиненню електрода, головню, Al, а також аморфізуючих сплав металів (Ni та Y). За потенціалу ~ 590 мВ розпочинається процес електрохімічного окиснення Пі з появою характерного для цього мономера піка при 990 мВ [15, 40, 48]. На катодній гілці у потенціалі 400 мВ простежується поява піка (хвилі) відновлення ППі, утвореного у першій анодній розгортці потенціалу [15, 40, 48]. У наступних циклах розгортання потенціалів піка анодного розчинення компонентів сплаву на анодних гілках немає (рис. 1, *b*) – плівка поліпіролу, утвореного в першому циклі, блокує поверхню РЕ від подальшого розчинення. Як бачимо з рис. 1, *b*, збільшення кількості циклів розгортки потенціалів приводить до появи інтенсивних піків, які відповідають сумарному процесу окиснення піролу на фоні окиснювального перетворення ППі. Такий характер ЦВА засвідчує про утворення електроактивного полімеру [16, 34, 48].

На рис. 2 зображено залежності струмів і потенціалів АП окиснення Пі та окиснення ППі залежно від кількості циклів розгортки потенціалів. Перші точки на цих кривих (рис. 2, *a* і *b*) відповідають струму та потенціалу окиснення Пі, яке приводить до утворення ППі. Інші точки на кривих також відповідають, практично, сумарному процесу окиснення Пі та окисненню ППі до форми, подібної до емеральдинової форми ПАН. Зростання струмів окиснення Пі та окисних перетворень ППі підтверджує утворення електропровідного полімеру – ППі [16, 34, 48]. Зміщення потенціалу піка окисних перетворень речовин, які беруть участь в електрохімічній реакції (рис. 2, *b*), в анодний бік може засвідчувати про деякі утруднення перебігу процесів окисних перетворень ППі, зумовлених утворенням великої кількості частинок поліпіролу на поверхні РЕ.

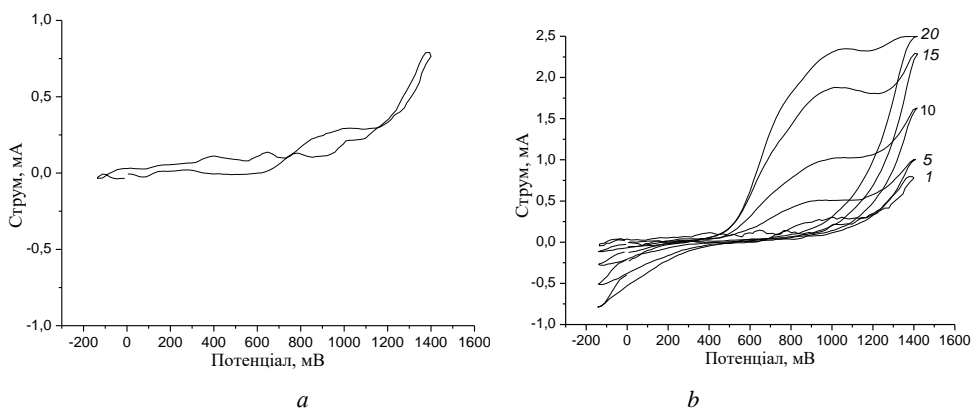


Рис. 1. ЦВА AlNiY-електрода в 0,25 М піролі у водному розчині 0,5 М H₂SO₄:
a – 1 цикл; *b* – 1, 5, 10, 15 і 20 цикли
 Fig. 1. CVA AlNiY-electrode in 0,25 M pyrrole in aqueous solution of 0,5 M H₂SO₄:
a – 1 cycle; *b* – 1, 5, 10, 15 and 20 cycles

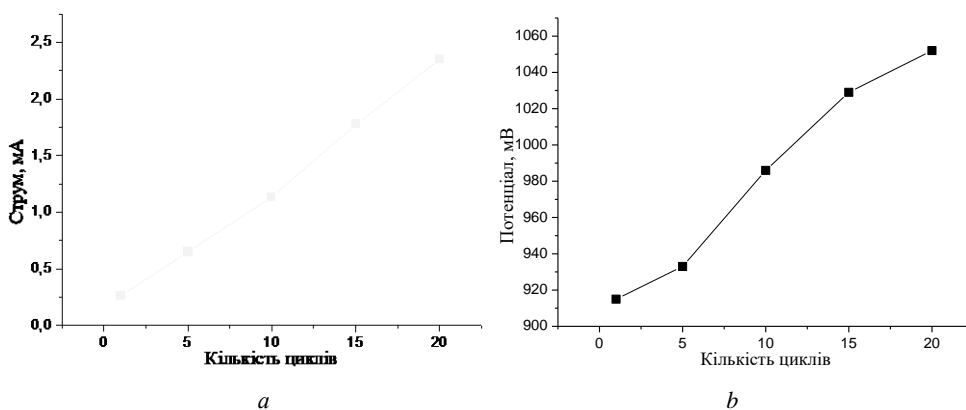
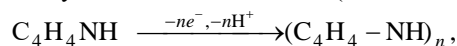


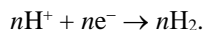
Рис. 2. Вплив кількості анодних розгорток потенціалу окисних перетворень поліпіролу на AlNiY-електроді на величини: *a* – струмів; *b* – потенціалів піків.
 Концентрація піролу 0,25 М
 Fig. 2. Influence of the number of anodic scans of the potential of oxidative transformations of polypyrrole on the AlNiY-electrode on the values of: *a* – currents; *b* – potentials of peaks.
 The concentration of pyrrole is 0.25 M

Пірол у водному середовищі 0,5 М сульфатної кислоти уже в першому циклі анодного розгортання потенціалу окиснюється на аноді (AlNiY-електрод) за схемою:



утворюючи наноагрегати, головню, сферичної форми.

На катоді (Pt-пластинка) відбувається відновлення йонів водню з такою їхньою молізацією за схемою:



На рис. 3 зображено ІЧ–ФП спектри плівок ППі на боках AlNiY-електрода за концентрації піролу 0,25 М. На ІЧ–ФП спектрах плівок ППі на боках AlNiY-електрода про-стежується чимало характеристичних смуг, властивих для цього полімеру [9, 18, 33, 48, 49]. Слабкі широкі смуги при 3 526 і 3 379 cm^{-1} (ЗБ) і 3530 і 3411 cm^{-1} (КБ) належать до валентних коливань N–H груп поліпірольного циклу [49]. Слабкі смуги, які простежуються при 2 924 і 2 856 cm^{-1} (ЗБ) і дещо сильніші при 2 913 і 2 845 cm^{-1} (КБ), належать до валентних коливань C–H зв'язків п'ятичленного кільця піролу [18, 49]. Слабкі смуги при 3 379 і 951 cm^{-1} (ЗБ) та 3 411 і 952 cm^{-1} (КБ) відповідають валентним і деформаційним коливанням N–H зв'язку в ППі, відповідно [49].

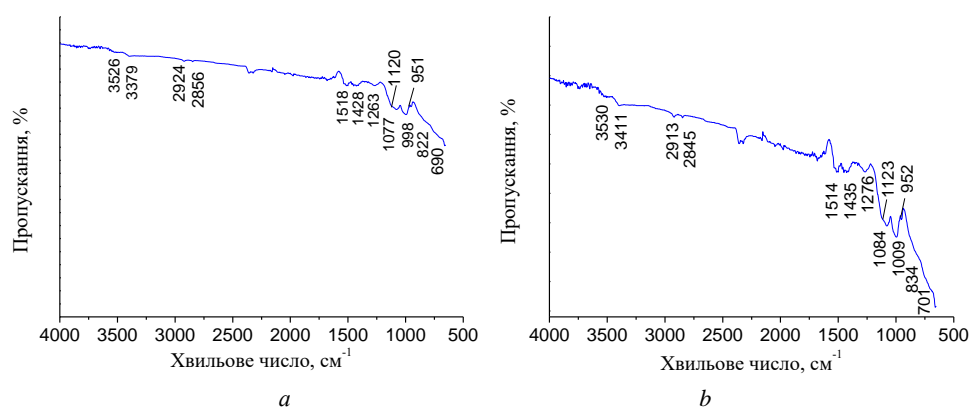


Рис. 3. ІЧ–ФП спектри плівок ППі на AlNiY-електроді: *a* – зовнішнього; *b* – контактного боків
Fig. 3. FT-IR spectra of PPI films on the AlNiY-electrode: *a* – external; *b* – contact sides

Характеристичні смуги, які відповідають коливанням C=C зв'язку пірольного циклу, простежуються в межах 1 518 cm^{-1} (ЗБ), 1 514 cm^{-1} (КБ) і 1 428 cm^{-1} (ЗБ) та 1 436 cm^{-1} (КБ) для ароматичних і хіноїдних структур, відповідно, і є основними ідентифікаційними для ППі смугами [9, 18, 41, 42, 48–50]. Смугу при 1 428 cm^{-1} (ЗБ) і 1 426 cm^{-1} (КБ) приписують також коливанню C–N зв'язку пірольного циклу. Смуга 1 273–1 258 cm^{-1} відповідає C–H позаплощинним, а в 1 086–1 076 cm^{-1} – площинним деформаційним коливанням C–H зв'язку піролу [51, 53].

Смуги, які простежуються при 998 cm^{-1} (ЗБ) і 1 009 cm^{-1} (КБ) на ІЧ–ФП спектрах плівок ППі (див. рис. 3 і табл. 1) можуть свідчити про те, що отриманий ППі є у допованому сульфатною кислотою стані [48, 51]. Порівняння результатів експериментальних даних із літературними наведено в табл. 1.

Смуга при 822 cm^{-1} (ЗБ) і 834 cm^{-1} (КБ) підтверджує тип приєднання молекул мономера піролу в макромолекулах поліпіролу, головню, *орто*-приєднанням.

Аналіз РЕМ-зображення поверхні плівок ППі на обох боках AlNiY-електрода, нанесених у 75 циклах розгортки потенціалу, виявив, що між плівками ППі практично немає відмінності (див. рис. 4). Як бачимо з рис. 4, на обох боках електрода ППі утворює практично однакові за формою і розміром агрегати, серед яких простежуються малорозмірні агрегати як сферичної (глобулярної) форми, так і дендрити агрегатів різної форми, властиві для електрохімічно осадженого ППі [40, 48, 52, 53]. За концентрації в розчині Пі 0,1 М плівки ППі на обох боках електрода є різними [48], що зумовлено, головню, малою концентрацією мономера.

Таблиця 1

Характер основних смуг поглинання поліпіролу

Table 1

The main characteristic absorption bands of polypyrrole

Характер коливання груп атомів у пірольному циклі	Хвильове число $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$, cm^{-1}		
	експериментальні дані		літературні дані [50]
	зовнішній бік	контактний бік	
$\nu\text{N-H}$	3 379, ш, сл	3 411, ш, сл	3 438, ш, дс
$\nu\text{C=C}$	1 518, с	1 514, с	1 542, с
$\nu\text{C-N}$	1 428, с	1 436, с	1 446, с
$\nu\text{C-C}$	1 263, с	1 276, с	1 298, с
$\nu\text{C-C}$	1 120, в	1 123, в	1 160, с
$\delta\text{C-H}$	1 077, с	1 084, с	1 086, в
$\delta\text{C-H}$ і $\delta\text{N-H}$	998, с	1 009, с	1 030, с
$\gamma\text{C-H}$	822, в	834, в	776, ср
$\gamma\text{C-H}$	690, в	701, в	666, ср

Примітка: ν – коливання; δ – площинна деформація; γ – позаплощинна (бокова) деформація; ш – широкий; д – дуже; с – сильний; в – виступ (плече); ср – середній; сл – слабкий.

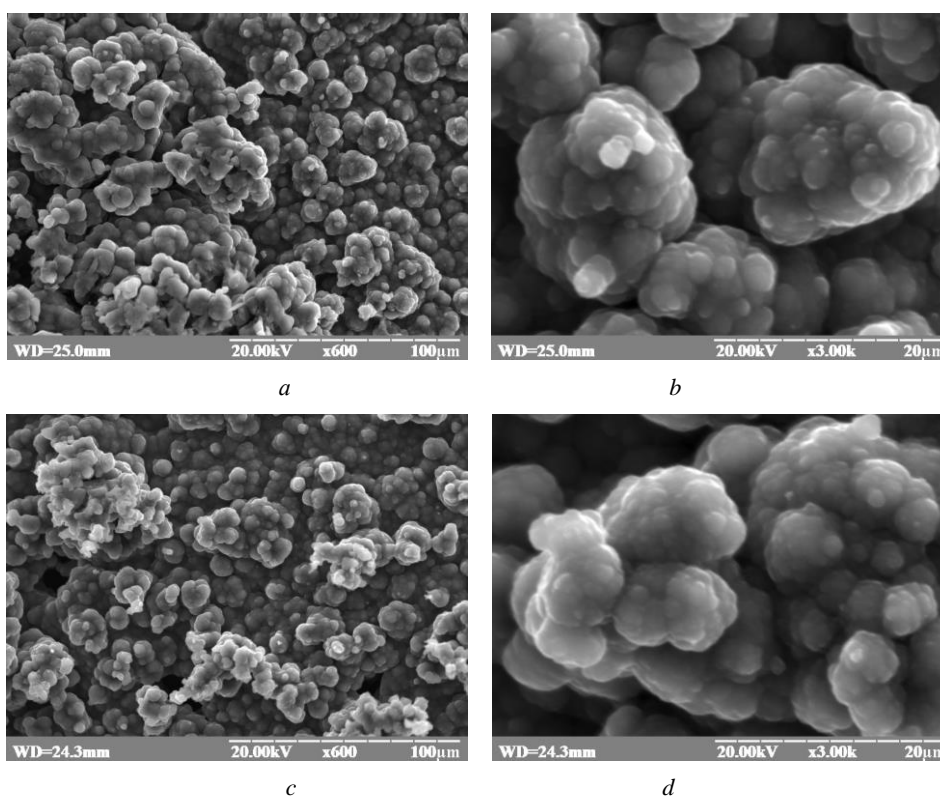


Рис. 4. РЕМ-зображення зовнішнього (*a, б*) і контактного (*в, г*) боків AlNiY-електрода з плівкою ППі: *a, в* – збільшення 600 разів; *б, г* – збільшення 3 000 разів

Fig. 4. REM-images of the outer (*a, b*) and contact (*c, d*) sides of the AlNiY electrode with a PPI film: *a, c* – magnification 600 times and *b, d* – magnification 3000 times

Розмір агрегатів у плівці ППі на обох боках AlNiY-електрода коливається від нанорозмірних (250–500 нм) до мікророзмірних (10–20 мкм) агрегатів дендритного типу з декількох агрегатів менших розмірів, делокалізовані по поверхні плівки (рис. 4, *a*). Як з'ясовано у праці [48], топологія поверхні робочого електрода впливає на топологію утворюваної плівки ППі. Однак за високої концентрації Пі в розчині, а саме 0,25 М вплив топології поверхні РЕ нівелюється через активний ріст макроагрегатів ППі в процесі електрохімічного окиснення Пі. Наявність агрегатів макромолекул ППі, утворюючих структури типу «цвітної капусти», свідчить про те, що первинно утворені агрегати стають наноелектродами, на яких відбувається формування нових квазісферичних наноструктур у наступних анодних стадіях окиснення піролу (див. рис. 4, *a* і *c*). Висока концентрація мономера в розчині призводить до витискування від поверхні електрода в розчин ростучих агрегатів макромолекул ППі. Наявність стиснутих квазісферичних нанорозмірних структур ППі на поверхні РЕ за низької концентрації Пі [48], які є дещо деформованими, може простежуватись на початкових стадіях формування первинних плівок (перші декілька циклів розгортання потенціалу), коли ріст цих структур обмежується сусідніми наноагрегатами макромолекул ППі. Утворені первинні плівки завдяки такому процесу достатньо щільні.

На рис. 5 зображено спектри енергодисперсійного рентгенівського (ЕДХ-спектри) мікроаналізу плівок ППі на поверхні РЕ, зроблених на сірих ділянках РЕМ-зображень. Наявність Карбону, Нітрогену, Оксигену та Сульфуру на ЕДХ-спектрах підтверджує наявність ППі на поверхнях електрода. Інтенсивний пік при $\sim 2,38$ кеВ, властивий Сульфуру, підтверджує допований H_2SO_4 стан ППі. У плівці ППі немає атомів Al, Ni та Y, що простежувалось в ЕДХ спектрах ППі отриманого за 0,1 М концентрації піролу в розчині.

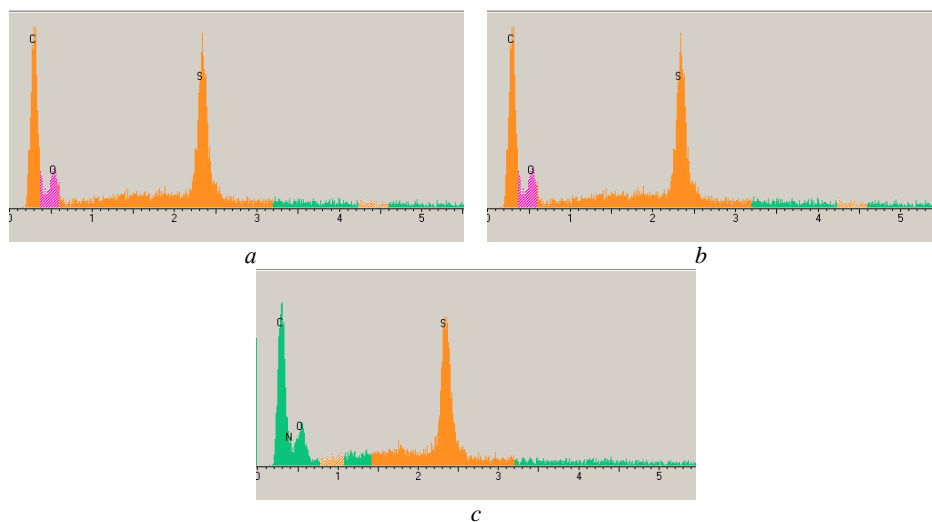


Рис. 5. ЕДХ-спектри плівок ППі на зовнішньому (*a*) і контактному (*b*) боках AlNiY-електрода та чистого ППі (*c*)

Fig. 5. EDX-spectra of PPI films on the outer (*a*) and contact (*b*) sides of the AlNiY-electrode and pure PPI (*c*)

Як бачимо з рис. 5, в, ЕДХ-спектр чистого ППі містить піки, які відповідають основним компонентам цього полімеру, а саме Карбону, Нітрогену, Оксигену та Сульфуру. Два останні елементи підтверджують допований стан поліпіролу.

Утворена плівка поліпіролу має розвинену поверхню як завдяки умовам формування, так і завдяки властивостям поверхні робочого електрода.

4. Висновки

1. Електрохімічне окиснення піролу на електроді складу $Al_{87}Ni_8Y_5$ в потенціодинамічному режимі розгортання потенціалу відбувається легко і супроводжується утворенням квазісферичних наноагрегатів, які формують щільну первинну плівку поліпіролу.

2. Щільна первинна плівка поліпіролу утворюється квазісферичними структурами, які є дещо деформованими (стиснутими) на початкових стадіях (перші декілька циклів розгортання потенціалу) окиснення піролу, коли ріст цих структур обмежується сусідніми наноагрегатами макромолекул ППі. Утворені первинні плівки завдяки такому процесу достатньо щільні. Ріст агрегатів на первинних плівках менше обмежений сусідніми утвореннями.

3. Особливість окиснення піролу та окисно-відновних перетворень поліпіролу, осажденного на $Al_{87}Ni_8Y_5$ електрод, зумовлена, головню, високою концентрацією піролу в розчині і меншою мірою властивостями поверхонь електрода та природно сформованих на них оксидних плівок.

4. Відмінність у розмірах макромолекулярних агрегатів поліпіролу на різних боках $Al_{87}Ni_8Y_5$ електрода зумовлена більш розвинутою (вищою шерехатістю) поверхнею боків робочого електрода, сформованих за допомогою потенціодинамічного методу окиснення піролу.

1. *Inzelt G.* Recent advances in the field of conducting polymers // *J. Sol. St. Electrochem.* 2017. Vol. 21, Is. 7. P. 1965–1975. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3611-6>
2. *Guimard N. K., Gomez N., Schmidt C. E.* Conducting polymers in biomedical engineering // *Prog. Polym. Sci.* 2007. Vol. 32, Iss. 8–9. P. 876–921. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.012>
3. *Ramanavičius A., Ramanavičienė A., Malinauskas A.* Electrochemical sensors based on conducting polymer–polypyrrole // *Electrochim. Acta.* 2006. Vol. 51, Iss. 27. P. 6025–6037. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.052>
4. *Singh M., Kathuroju P. K., Jampana N.* Polypyrrole based amperometric glucose biosensors. *Sensor. Actuat. B-Chem.* 2009. Vol. 143. P. 430–443. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.09.005>
5. *Jain R., Jadon N., Pawaiya A.* Polypyrrole based next generation electrochemical sensors and biosensors: a review // *Trends Anal. Chem.* 2017. Vol. 97. P. 363–373. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.10.009>
6. *Stejskal J.* Interaction of conducting polymers, polyaniline and polypyrrole, with organic dyes: polymer morphology control, dye adsorption and photocatalytic decomposition // *Chem. Pap.* 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11696-019-00982-9>
7. *Song E., Choi J.-W.* Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing // *Nanomater.* 2013. Vol. 3. P. 498–523. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano3030498>

8. *Joulazadeh M., Navarchian A. H.* Polypyrrole nanotubes versus nanofibers: a proposed mechanism for predicting the final morphology // *Synth. Met.* 2015. Vol. 199. P. 37–44. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.10.036>
9. *Sapurina I., Li Y., Alekseeva E.* et al. Polypyrrole nanotubes: the tuning of morphology and conductivity // *Polymer.* 2017. Vol. 113. P. 247–258. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.02.064>
10. *Stejskal J.* Strategies towards the control of one-dimensional polypyrrole nanomorphology and conductivity // *Polym. Inter.* 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/pi.5654>
11. *Stejskal J., Trchová M.* Conducting polypyrrole nanotubes: a review // *Chem. Pap.* 2018. Vol. 72, Iss. 7. P. 1563–1595. <https://doi.org/10.1007/s11696-018-0394-x>
12. *Sadki S., Schottland P., Brodie N., Sabouraud G.* The mechanisms of pyrrole Electropolymerization // *Chem. Soc. Rev.* 2000. Vol. 29, Iss. 5. P. 283–293. DOI: <https://doi.org/10.1039/a807124a>
13. *Chikouche I., Sahari A., Zouaoui A.* Influence of electropolymerization method on morphologies and capacitive properties of polypyrrole films growing on silicon // *Surf. Rev. Lett.* 2014. Vol. 21, Iss. 06, 1450082. DOI: <https://doi.org/10.1142/s0218625x14500826>
14. *Li M., Yuan J., Shi G.* Electrochemical fabrication of nanoporous polypyrrole thin films // *Thin Solid Films.* 2008. Vol. 516, Iss. 12. P. 3836–3840. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.06.175>
15. *Bazzaoui M., Martins J. I., Machnikova E.* et al. Polypyrrole films electrosynthesized on stainless steel grid from saccharinate aqueous solution and its behaviour toward acetone vapor // *Eur. Polym. J.* 2007. Vol. 43 P. 1347–1358. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.01.013>
16. *Carquigny S., Segut O., Lakard B.* et al. Effect of electrolyte solvent on the morphology of polypyrrole films: Application to the use of polypyrrole in pH sensors // *Synth. Met.* 2008. Vol. 158. P. 453–461. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2008.03.010>
17. *Paul S., Amalraj F., Radhakrishnan S.* CO sensor based on polypyrrole functionalized with iron porphyrin // *Synth. Met.* 2009. Vol. 159. P. 1019–1023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.01.018>
18. *Zhang L., Meng F., Chen Y.* et al. A novel ammonia sensor based on high density, small diameter polypyrrole nanowire arrays // *Sensor. Actuat. B-Chem.* 2009. Vol. 142. P. 204–209. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.07.042>
19. *Abraham D. A., Vasantha V. S.* Hollow Polypyrrole Composite Synthesis for Detection of Trace-Level Toxic Herbicide // *ACS Omega.* 2020. Vol. 5, Iss. 34. P. 21458–21467. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01870>
20. *Rajeev J., Nimisha J., Archana P.* Polypyrrole Based Next Generation Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review // *TrAC Trends Anal. Chem.* 2017. Vol. 97. P. 363–373. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.10.009>
21. *Mai A. T., Duc T. P., Thi X. C.* et al. Highly Sensitive DNA Sensor Based on Polypyrrole Nanowire // *Appl. Surf. Sci.* 2014 Vol. 309. P. 285–289. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.032>
22. *Park C., Lee C., Kwon O.* Conducting Polymer Based Nanobiosensors // *Polymers.* 2016. Vol. 8, Iss. 7. P. 249–267. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym8070249>
23. *Yue B., Wang C., Ding X., Wallace G. G.* Electrochemically synthesized stretchable polypyrrole/fabric electrodes for supercapacitor // *Electrochim. Acta.* 2013. Vol. 113. P. 17–22. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.024>

24. Zhang J., Liu Y., Guan H. J. et al. Decoration of nickel hydroxide nanoparticles onto polypyrrole nanotubes with enhanced electrochemical performance for supercapacitors // *J. Alloy. Compd.* 2017. Vol. 721. P. 731–740.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.061>
25. Ameer Q., Adeloju S. B. Polypyrrole-based electronic noses for environmental and industrial analysis // *Sensor. Actuat. B-Chem.* 2005. Vol. P. 106 541–552.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.07.033>
26. Tang X., Li H., Du Z. et al. Conductive Polypyrrole Hydrogels and Carbon Nanotubes Composite as an Anode for Microbial Fuel Cells // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 50968–50974. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA06064H>
27. Küttel C., Stemmer A., Wei X. Strain response of polypyrrole actuators induced by redox agents in solution // *Sensor. Actuat. B-Chem.* 2009. Vol. 141, Iss. 2. P. 478–484. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.06.044>
28. Zheng W., Alici G., Clingan P. R. et al. Polypyrrole stretchable actuators // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2012. Vol. 51, Iss. 1. P. 57–63.
DOI: <https://doi.org/10.1002/polb.23177>
29. Yan B., Wu Y., Guo L. Recent Advances on Polypyrrole Electroactuators // *Polymers.* 2017. Vol. 9, Iss. 12. P. 446–465. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym9090446>
30. Sapurina I., Stejskal J., Šeděnková I. et al. Catalytic activity of polypyrrole nanotubes decorated with noble-metal nanoparticles and their conversion to carbonized analogues // *Synth. Met.* 2016. Vol. 214. P. 14–22.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.01.009>
31. Yuan X., Li L., Ma Z. et al. Novel nanowire-structured polypyrrole-cobalt composite as efficient catalyst for oxygen reduction reaction // *Sci. Rep-Uk.* 2016. Vol. 6, Iss. 1. P. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep20005>
32. Redondo M. I., Breslin C. B. Polypyrrole electrodeposited on copper from an aqueous phosphate solution: Corrosion protection properties // *Corros. Sci.* 2007. Vol. 49. P. 1765–1776. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.10.014>
33. Tallman D. E., Levine K. L., Siripirom C. et al. Nanocomposite of polypyrrole and alumina nanoparticles as a coating filler for the corrosion protection of aluminium alloy 2024-T3 // *Appl. Surf. Sci.* 2008. Vol. 254, Iss. 17. P. 5452–5459.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.02.099>
34. Flamini D. O., Saidman S. B. Electrodeposition of polypyrrole onto NiTi and the corrosion behaviour of the coated alloy // *Corros. Sci.* 2010. Vol. 52. P. 229–234.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.008>
35. Grubač Z., Rončević I. Š., Metikoš-Huković M. Corrosion properties of the Mg alloy coated with polypyrrole films // *Corros. Sci.* 2016. Vol. 102. P. 310–316.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.10.022>
36. Tramontina J., Machado G., Azambuja D. S. et al. Removal of Cd²⁺ from aqueous solutions onto polypyrrole coated reticulated vitreous electrodes // *Mater. Res.* 2001. Vol. 4, No. 3. P. 195–200. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392001000300009>
37. Otero T. F., Costa S. O., Ariza M. J., Marquez M. Electrodeposition of Cu on deeply reduced polypyrrole electrodes at very high cathodic potentials // *J. Mater. Chem.* 2005. Vol. 15, Iss. 16. P. 1662–1667. DOI: <https://doi.org/10.1039/B418075E>
38. Tian Y., Yang F. Reduction of hexavalent chromium by polypyrrole-modified steel mesh electrode // *J. Cleaner Prod.* 2007. Vol. 15, Iss. 15. P. 1415–1418.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2006.04.001>

39. Tian Y., Huang L., Zhou X., Wu C. Electroreduction of hexavalent chromium using a polypyrrole-modified electrode under potentiostatic and potentiodynamic conditions // *J. Hazard. Mater.* 2012. Vol. 225–226. P. 15–20.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.057>
40. Haque M. M., Smith W. T., Wong D. K. Y. Conducting polypyrrole films as a potential tool for electrochemical treatment of azo dyes in textile wastewaters // *J. Hazard. Mater.* 2015. Vol. 283. P. 164–170. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.038>
41. Srinivasan A., Ranjani P., Rajendran N. Electrochemical polymerization of pyrrole over AZ31 Mg alloy for biomedical applications // *Electrochim. Acta.* 2013. Vol. 88. P. 310–321. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.087>
42. Gelmi A., Cieslar-Pobuda A., de Muinck E. et al. Direct Mechanical Stimulation of Stem Cells: A Beating Electromechanically Active Scaffold for Cardiac Tissue Engineering // *Adv. Healthc. Mater.* 2016. Vol. 5, Iss. 12. P. 1471–1480.
DOI: <https://doi.org/10.1002/adhm.201600307>
43. Li C., Hsu Y.-T., Hu W.-W. The Regulation of Osteogenesis Using Electroactive Polypyrrole Films // *Polymers.* 2016. Vol. 8, Iss. 7. P. 258–269.
DOI: <https://doi.org/10.3390/polym8070258>
44. Boichyshyn L. M., Hertsyk O. M., Kovbuz M. O. Morphology, structure and properties of amorphous alloys doped with REM: monograph // Lviv: Ivan Franko National University of Lviv, 2019. 242 p. (in Ukrainian).
45. Boichyshyn L. M., Hertsyk O. M., Kovbuz M. O. Thermal modification of amorphous metal alloys: nanostructuring and properties // Mississauga, Ontario: Library and Archives Canada Cataloguing in Publication, Nova Printing Inc. 2019. 138 p.
46. Yatsyshyn M. M., Boichyshyn L. M., Demchyna I. I., Nosenko V. K. Electrochemical Oxidation of Aniline on the Surface of an Amorphous Metal Alloy $Al_{87}Ni_8Y_5$ // *Russ. J. Electrochem.* 2012. Vol. 48, No. 5. P. 502–508.
47. Yatsyshyn M. M., Demchyna I. I., Mudry S. I., Serkiz R. Ya. Morphology of the deposited electrochemically in potentiodynamic mode on the surface of $Al_{87}Ni_8(REE)_5$ amorphous metallic alloys polyaniline film // *Phys. Chem. Sol. State.* 2013. No. 3. P. 593–601. (In Ukraine).
48. Yatsyshyn M., Vlad Kh., Serkiz R., Reshetnyak O. Polypyrrole deposition on the surface of $Al_{87}Ni_8Y_5$ amorphous alloys in potentiodynamic mode // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2020. Vol. LX. P. 136–147. DOI: <https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2020.60.136>
49. Jang J., Bae J. Carbon nanofiber/polypyrrole nanocable as toxic gas sensor // *Sensor. Actuat. B-Chem.* 2007. Vol. 122, Is. 1. P. 7–13. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.05.002>
50. Yatsyshyn M. M., Hnizdiukh Yu. A. Structure and morphology of polypyrrole films chemically deposited on the polyethylene terephthalate substrates // *Chem. Phys. Technol. Surf.* 2016. Vol. 7, No. 1. P. 73–85 (in Ukrainian).
51. Mahmud H. N. M. E., Kassim A., Zainal Z., Yunus W. M. M. Fourier Transform Infrared Study of Polypyrrole–Poly(vinyl alcohol) Conducting Polymer Composite Films: Evidence of Film Formation and Characterization // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. Vol. 100, Iss. 5. P. 4107–4113. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.23327>
52. Iroh J. O., Zhu Y., Shah K. et al. Electrochemical synthesis: a novel technique for processing multi-functional coatings // *Prog. Org. Coat.* 2003. Vol. 47, Iss. 3–4. P. 365–375. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.07.006>
53. Arenas M. A., Bajos L. G., de Damborenea J. J., O'con P. Synthesis and electrochemical evaluation of polypyrrole coatings electrodeposited onto AA-2024 alloy // *Prog. Org. Coat.* 2008. Vol. 62, Iss. 1. P. 79–86. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.09.019>

**ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF PYRROLE
ON THE SURFACE OF THE AMORPHOUS ALLOY OF $Al_{87}Ni_{18}Y_5$
COMPOSITION IN THE 0.5 M SULFATE ACID SOLUTION**

M. Yatsyshyn¹, Kh. Vlad¹, R. Serkiz¹, O. Reshetnyak¹, N. Pandiak²

*¹Ivan Franko National University of L'viv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, L'viv, 79005, Ukraine,
e-mail: mykhaylo.yatsyshyn@lnu.edu.ua*

*²National Forestry Engineering University of Ukraine,
Generala Chuprynky Str., 105, 79057 Lviv, Ukraine
e-mail: pandyakn@ukr.net*

Polypyrrole films were deposited on the surface both of the outer and contact sides of the $Al_{87}Ni_{18}Y_5$ amorphous alloy electrodes by potentiodynamic oxidation of 0.25 M pyrrole in 0.5 M H_2SO_4 aqueous solution. It is determined that already in the first anode cycle of potential scanning a nanofilm of polypyrrole is formed on $Al_{87}Ni_{18}Y_5$ amorphous alloy electrodes. The further pyrrole oxidation in potentiodynamic mode occurs easily and film of polypyrrole actively formed on the surface of the working electrode.

Cyclic voltammograms has been analyzed and the process of electrochemical oxidation of pyrrole and redox transformations of polypyrrole at these electrodes is described. It is shown that the difference in film topology is due to the surface topology of electrodes, which determines stability of surface oxide films on these surfaces.

Studies of the electrode surface topology and also morphology, structure and composition of polypyrrole films produced on an amorphous alloy electrode were carried out using Fourier-transform infrared spectroscopy with attenuated total reflection (FTIR-ATR), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray analysis (EDX). It has been confirmed using FTIR analysis that the films deposited on the surface of the $Al_{87}Ni_{18}Y_5$ electrodes correspond to polypyrrole which are in the form of hydrosulfate salt. The analysis of the received electron microscopy images shown that a polypyrrole films produced both on the contact and outer sides of the working electrodes has developed surface topology, which depends on surface quality and nature of amorphizing additive in electrode alloy.

The peculiarity of pyrrole oxidation and redox transformations of deposited polypyrrole on the $Al_{87}Ni_{18}Y_5$ electrode is mainly due to the high concentration of pyrrole in the solution and to a lesser extent to the properties of the electrode surfaces and naturally formed oxide films. Electrochemical oxidation of pyrrole on the $Al_{87}Ni_{18}Y_5$ electrode in the potentiodynamic mode accompanied by the formation of quasi-spherical nanoaggregates, which form a dense primary film of polypyrrole. The formed nanoaggregates in the following cycles of potential scanning act as peculiar polymer electrodes.

Keywords: pyrrole, amorphous alloys, electrochemical oxidation, polypyrrole, structure.

Стаття надійшла до редколегії 28.10.2020
Прийнята до друку 18.05.2021