

УДК 544.463:544.526.5

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2020.60.136>

*Михайло ЯЦИШИН, Христина ВЛАД, Роман СЕРКІЗ, Олександр РЕШЕТНЯК*

## **ПОТЕНЦІОДИНАМІЧНЕ ОСАДЖЕННЯ ПОЛІПІРОЛУ НА ПОВЕРХНІ АМОРФНОГО СПЛАВУ СКЛАДУ $Al_{87}Ni_{8}Y_5$**

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

*Потенціодинамічним окисненням піролу в 0,1 М водному розчині в 0,5 М  $H_2SO_4$  на поверхні зовнішнього та контактного боків електродів з аморфного металевого сплаву складу  $Al_{87}Ni_{8}Y_5$  осаджено плівки поліпіролу. Проаналізовано циклічні вольт-амперні криві й описано процес електрохімічного окиснення піролу і окисно-відновних перетворень поліпіролу на цих електродах. З'ясовано, що відмінність у топології плівок зумовлена топологією поверхні електродів, які визначають різну стійкість поверхневих окисних плівок на цих поверхнях.*

*Дослідження топології поверхні електродів, морфології і структури, частинок та складу підготовлених плівок поліпіролу на електроді з аморфного сплаву проводили 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 ГЧ-ФП аналізу підтверджено, що утворені плівки, сформовані на поверхнях  $Al_{87}Ni_{8}Y_5$  електрода, відповідають поліпіролу, який перебуває в формі солі – гідросульфату поліпіролу.*

*Аналіз зображень растрової електронної мікроскопії виявив, що на контактному та зовнішньому боках робочих електродів плівка поліпіролу має розвинену топологію поверхні, яка залежить від якості поверхні й аморфізуючого сплаву металу. За результатами аналізу спектрів енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу виявлено наявність у полімерній плівці малої кількості домішок металів, головно сульфатів, які входять до складу робочого електрода.*

*Ключові слова: пірол, аморфний сплав, електрохімічне окиснення, поліпірол, структура.*

### **Вступ**

Серед усіх електропровідних полімерів (ЕПП) поліпірол (ППі) за кількістю наукових праць, присвячених дослідженню його синтезу та вивченню фізико-хімічних властивостей, перебуває на другому місці після поліаніліну (ПАН) [1]. Простота і різноманітність методів синтезів, висока електронна провідність, хороша стабільність у повітрі і воді та багато інших унікальних фізичних та хімічних властивостей і можливостей застосування ППі робить його важливим матеріалом в сучасних технологіях, у тім числі і нанотехнологіях [2–6]. Унікальною властивістю

ЕПП і ППі, зокрема, є швидкий перехід з окисненого у відновлений стан, і навпаки [7], а також здатність утворювати наноструктури з різною морфологією [8–11].

Серед методів синтезу ППі чільне місце займає електрохімічна полімеризація (електрохімічне окиснення) піролу (Пі) [12] як один із основних методів приготування поліпірольних плівок на електродах різної природи. З'ясовано, що метод електрохімічного окиснення Пі та параметри його електрохімічної полімеризації, такі як, природа розчинника, температура, потенціал чи густина струму, концентрація Пі, природа фонового електроліту (кислота-допант), рН середовища та природа робочого електрода (РЕ), мають сильний вплив на процеси полімеризації Пі [12].

Плівки ППі, осаджені на різні субстрати, можуть бути використані для конструювання хемо- [13–15] та біосенсорів [4, 5], суперконденсаторів [16, 17], мікроприводів (штучних м'язів) [18–20], електрокаталізаторів [21, 22], активних компонентів захисних антикорозійних покриттів металів і сплавів [23–27], адсорбентів іонів важких металів [28–30], і зокрема йонів Cr(VI) [31–35], а також барвників зі стічних вод різних виробництв [6, 36–38] та багато інших застосувань.

Аморфні металеві сплави на основі алюмінію є цікавими конструктивними і технологічними матеріалами [39, 40]. У літературі немає досліджень можливостей осадження плівок ППі на поверхні аморфних металевих сплавів. На прикладі електрохімічного окиснення аніліну [41, 42] виявлено, що для цього процесу властива наявність індукційного періоду зумовленого електрохімічним розчиненням оксидної плівки на поверхні  $Al_{87}Ni_8Y_5$  електрода. З цього огляду цікаво було дослідити перебіг процесу потенціодинамічного окиснення піролу на поверхні  $Al_{87}Ni_8Y_5$  електрода в аналогічних до окиснення аніліну умовах [42].

## 2. Реактиви, матеріали та методики дослідження

### 2.1. 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.

Для виготовлення робочих електродів використовували стрічковий аморфний металевий сплав на основі алюмінію складу  $Al_{87}Ni_8Y_5$  (умовне позначення AlNiY-електрод). Електроди були у вигляді пластинок розміром  $2,0 \times 0,2$  см із активною (робочою) поверхнею  $0,2$  см<sup>2</sup>. Робочими поверхнями були два боки електрода – зовнішній і контактний.

### 2.2. Методика потенціодинамічного синтезу поліпіролу

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

Робочі електроди перед використанням промивали етиловим спиртом і сушили на повітрі впродовж 5 хв. Електроосадження ППі проводили з деаерованого аргону впродовж 10 хв 0,1 М водного розчину Пі в 0,5 М  $H_2SO_4$  потенціодинамічним методом одночасно на обох боках електрода при швидкості розгортки потенціалу 50 мВ/с у межах  $-200$ – $1$  400 мВ. Плівки ППі на РЕ формували впродовж 75 циклів

розгортки потенціалу. Електроди з нанесеними плівками ПАн промивали дисцильованою водою і сушили за кімнатної температури.

### 2.3. Методи досліджень властивостей зразків

Інфрачервоний спектральний аналіз із Фур'є перетворенням (ПЧ–ФП) проводили за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 ATR у діапазоні  $4\,000\text{--}650\text{ см}^{-1}$  з кроком сканування  $4\text{ см}^{-1}$ , 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

Стрічкоподібні АМС мають два боки – зовнішній (який контактує з атмосферою гелію) і контактний (який прилягає до охолоджуючого сплав барабана) в процесі одержання [37–40]. Зовнішній бік (ЗБ) AlNiY електрода, як видно на рис. 1, є гладким і блискучим, а контактний (КБ) – шершавим і матовим з рельєфом, що відтворює поверхню барабана [37, 38].

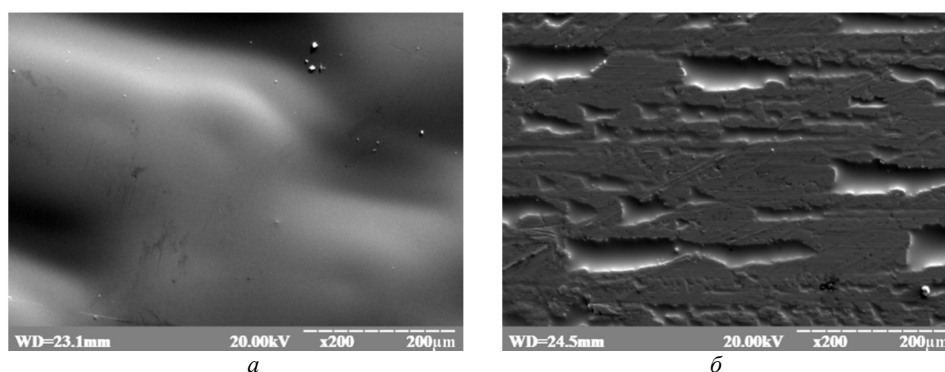


Рис. 1. РЕМ-зображення поверхні AlNiY-електрода: зовнішній бік (а); контактний бік (б). Збільшення  $\times 200$  раз.

Fig. 1. SEM images of the surface of the AlNiY-electrode: external side (a); contact side (b). Magnification  $\times 200$  times.

На рис. 2 зображено ЕДХ-спектри AlNiY-електрода, піки яких практично однакові за інтенсивністю, що свідчить про однаковий склад оксидного шару на обох боках електрода.

На рис. 3 зображено циклічні вольтамперограми (ЦВА) AlNiY-електрода в  $0,1\text{ М}$  піролі у водному розчині  $0,5\text{ М H}_2\text{SO}_4$ . Як видно з рис. 3, у межах потенціалів  $100\text{--}300\text{ мВ}$  наявний широкий незначний за значенням струму анодний пік (АП), який відповідає розчиненню електрода, головню Алюмінію, а також аморфізуючих сплав металів (Ni та Y). Як бачимо з рис. 3, б, у наступних циклах розгортання потенціалів цього піка на анодних гілках немає. За потенціалу  $\sim 750\text{ мВ}$  розпочинається процес електрохімічного окиснення Пі з появою характерного для цього мономера піка при  $940\text{ мВ}$  [43]. На катодній гілці за потенціалу  $400\text{ мВ}$  простежується поява піка

(хвилі) відновлення поліпіролу, утвореного у першій анодній гілці розгортки потенціалу [24].

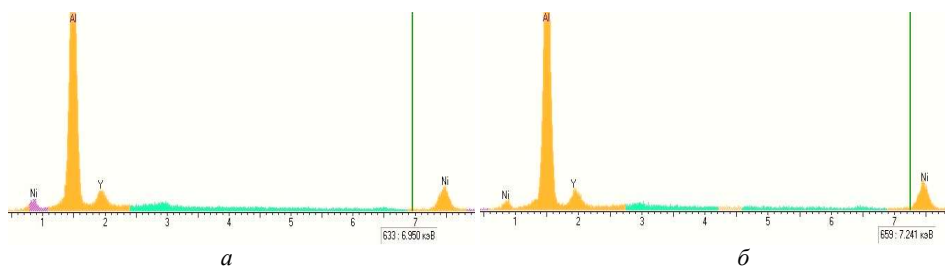


Рис. 2. EDX-спектри AlNiY-електрода: зовнішній бік (а); контактний бік (б).

Fig. 2. EDX spectra of AlNiY electrode: external side (a); contact side (b).

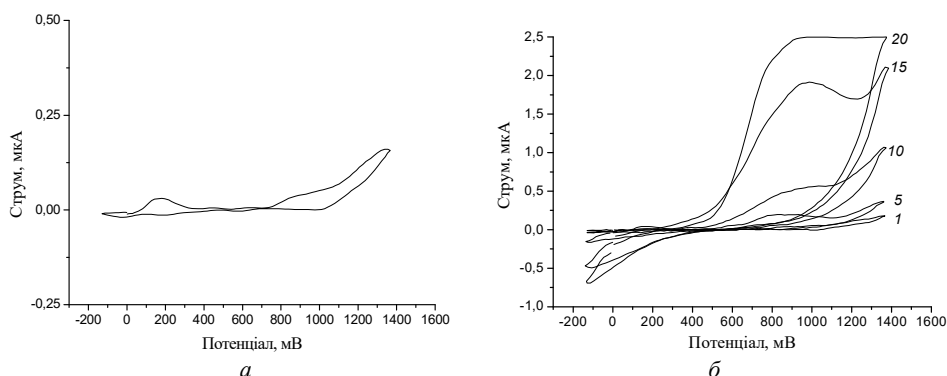


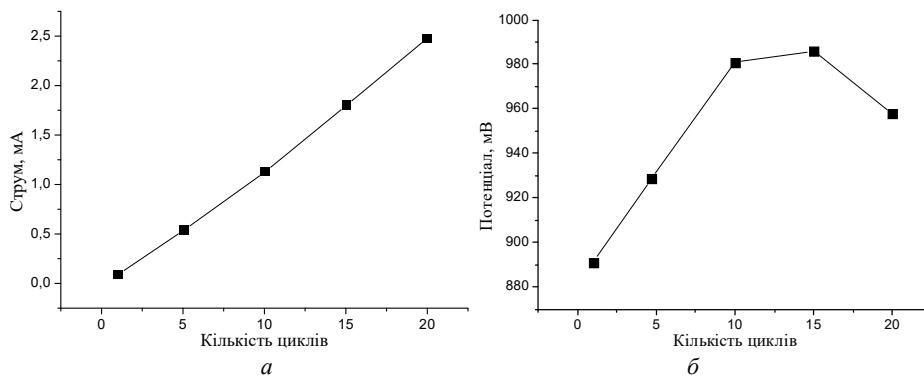
Рис. 3. ЦВА AlNiY-електрода у водному розчині 0,1 М піролу + 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 1-ий цикл (а); 1-ий, 5-ий, 10-ий, 15-ий та 20-ий цикли (б).

Fig. 3. CVAs of AlNiY electrode in 0,1 M pyrrole + 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aqueous solution for 1<sup>st</sup> cycle (a); b – 1<sup>st</sup>, 5<sup>th</sup>, 10<sup>th</sup>, 15<sup>th</sup> and 20<sup>th</sup> cycles (b).

Як видно з рис. 3, б, збільшення кількості циклів розгортки потенціалів призводить до появи інтенсивних піків, які відповідають сумарному процесу окиснення піролу на фоні окиснювального перетворення поліпіролу.

На рис. 4 зображені залежності струмів і потенціалів АП окиснення Пі та окиснення ППі залежно від кількості циклів розгортки потенціалів. Перші точки на цих кривих (рис. 4, а і б) відповідають струму та потенціалу окиснення Пі, яке призводить до утворення поліпіролу. Наступні 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 свідчить про утворення електропровідного полімеру – ППі [13, 26].

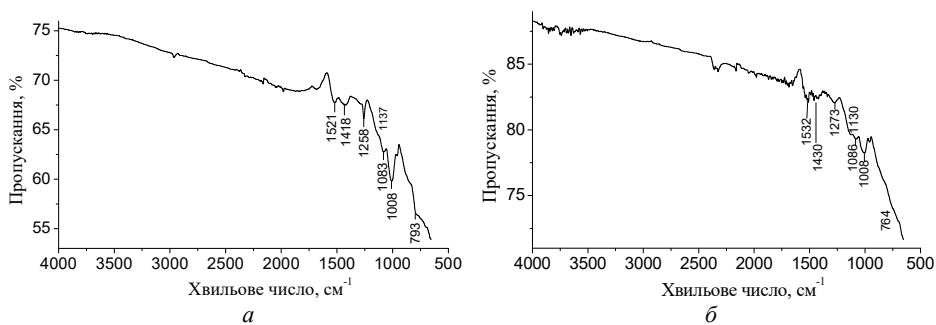
Зміщення потенціалу піка окисних перетворень речовин, які беруть участь у електрохімічній реакції (рис. 4, б), в анодний бік може засвідчувати про деякі утруднення перебігу процесів окисних перетворень ППі.



**Рис. 4.** Вплив кількості анодних розгортки потенціалу AlNiY-електрода на величини струмів (а) та потенціалів піків (б) окиснення поліпіролу.  $C(\text{піролу}) = 0,1 \text{ M}$ .

**Fig. 4.** Influence of the number of anodic scans of the potential of the AlNiY-electrode on the values of currents (a) and potentials of peaks (b) of the polypyrrole oxidation.  $C(\text{pyrrole}) = 0.1 \text{ M}$ .

На рис. 5 зображені ІЧ–ФП спектри плівок ППі на боках AlNiY-електрода за концентрації піролу 0,1 М.



**Рис. 5.** ІЧ–ФП спектри плівок ППі осаджених на зовнішньому (а) та контактному (б) боці AlNiY-електрода.

**Fig. 5.** FT–IR spectra of PPy films deposited on the external side (a) and contact side (b) of AlNiY electrode.

Характеристичні смуги поглинання коливань пірольного циклу простежуються між  $1600$  і  $900 \text{ cm}^{-1}$  [15, 25, 41, 42]. Смуги, які відповідають коливанням  $\text{C}=\text{C}$  зв'язку пірольного циклу, простежуються в межах  $1600$ – $1400 \text{ cm}^{-1}$  для хіноїдних і ароматичних структур, відповідно, і є основними ідентифікаційними для ППі смугами [15, 25, 41, 42]. Смугу при  $1418$  і  $1430 \text{ cm}^{-1}$  приписують коливанню  $\text{C}-\text{N}$  зв'язку пірольного циклу. Смуга при  $1258$  і  $1273 \text{ cm}^{-1}$  відповідає  $\text{C}-\text{H}$  позаплоскостинним, а при  $1083$  і  $1076 \text{ cm}^{-1}$  – площинним деформаційним коливанням  $\text{C}-\text{H}$

зв'язків піролу [25, 41, 42]. Порівняння результатів експериментальних даних із літературними наведено в табл. 1.

Таблиця 1

## Основні характеристичні смуги поглинання поліпіролу

Table 1

## The main characteristic absorption bands of polypyrrole

Характер коливання груп атомів у пірольному циклі	Хвильове число $\pm 2 \text{ см}^{-1}$ , $\text{см}^{-1}$		
	експериментальні дані		літературні дані [41]
	зовнішній бік	контактний бік	
$\nu\text{C}=\text{C}$ (ароматичний)	1 521, с	1 532, с	1 542, с
$\nu\text{C}-\text{N}$	1 418, с	1 430, с	1 446, с
$\nu\text{C}-\text{C}$	1 258, с	1 273, с	1 298, с
$\nu\text{C}-\text{C}$	1 137, в	1 130, в	1 160, с
$\delta\text{C}-\text{H}$	1 083, в	1 076, в	1 086, в
$\delta\text{C}-\text{H}$ і $\delta\text{N}-\text{H}$	1 008, с	1 008, с	1 030, с
$\gamma\text{C}-\text{H}$	793, в	764, в	776, ср
$\gamma\text{C}-\text{H}$	–	–	666, ср

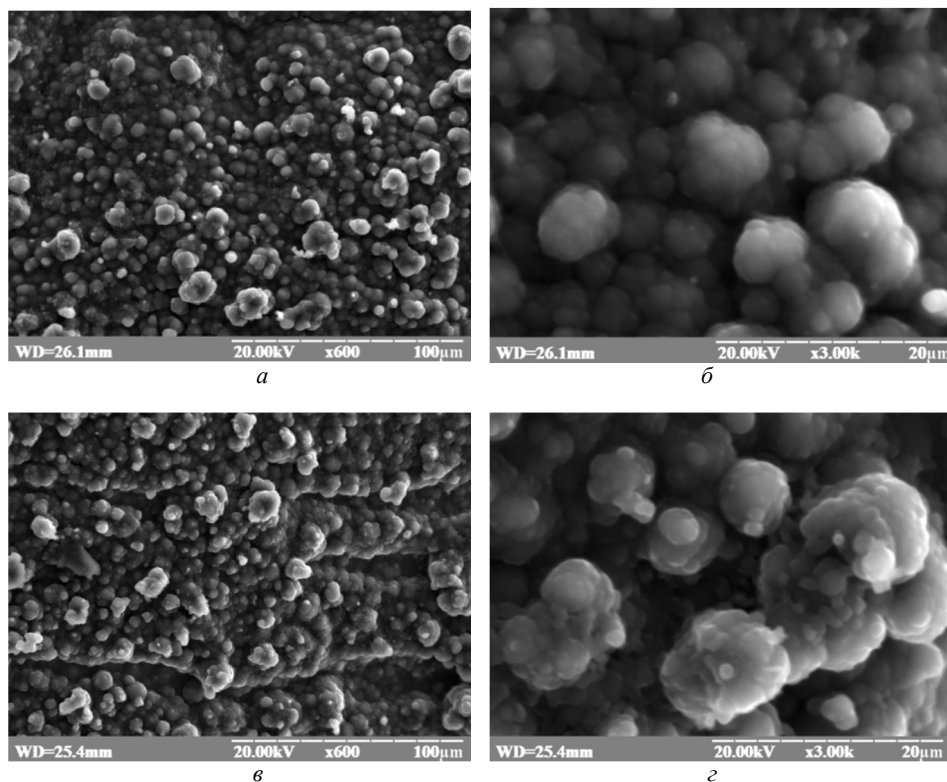
Примітка:  $\nu$  – коливання;  $\delta$  – площинна деформація;  $\gamma$  – позаплощинна (бокова) деформація; с – сильний, в – виступ (плече), ср – середній.

Смуги, які простежуються при 1 008 на ІЧ-ФП спектрах плівок ППі (див. рис. 5) можуть відповідати також поглинанню  $\text{HSO}_4^-$  групи кислоти-допанта [25, 41, 42]. Смуга (плече) при  $793 \text{ см}^{-1}$  і  $764 \text{ см}^{-1}$  (зовнішній і контактний боки, відповідно) підтверджує тип приєднання молекул мономера – піролу, в макромолекулярних ланцюгах поліпіролу, який у цьому випадку є *орто*-приєднанням.

Аналіз РЕМ-зображення поверхні плівок ППі на обох боках  $\text{AlNiY}$ -електрода, нанесених у 75 циклах розгортки потенціалу виявив, що між плівками ППі наявна відмінність (див. рис. 6). Як видно з рис. 6, на обох боках робочого електрода ППі утворює різні за формою агрегати, серед яких простежуються агрегати сферичної (глобулярної) форми, які властиві для електрохімічно осадженого ППі [26, 42, 43]. Однак більш гладкою є плівка ППі, осаджена на зовнішньому боці електрода (див. рис. 6, *a* і *б*). На контактному боці електрода плівка більш рельєфна – дещо відтворює рельєф поверхні КБ електрода (див. рис. 6, *в*, *г* і рис. 1, *б*).

Окрім сферичних нанорозмірних агрегатів у плівці ППі на  $\text{AlNiY}$ -електроді наявні великі (6–10 мкм) агрегати дендритного типу з декількох агрегатів менших розмірів, делокалізовані по поверхні плівки (рис. 6, *a*). На контактному боці  $\text{AlNiY}$ -електрода простежується формування протяжних гірляндоподібних структур, основою яких є плівка зі щільно укладених агрегатів ППі [42], на яких простежуються окремі різні за формою агрегати полімеру з розміром 10–12 мкм (рис. 6, *в* і *г*). Такий характер агрегатів на РЕ з АМС може бути зумовлений шершавою контактною поверхнею електрода, сформованою в процесі одержання стрічок сплавів [37–40]. Наявність агрегатів макромолекул ППі, утворюючих структури типу «цвітної капусти» свідчить про те, що первинно утворений агрегат є наноелектродом, на якому відбувається формування нової квазісферичної наноструктури в наступних анодних стадіях окиснення піролу (див. рис. 6). Наявність же стиснутих квазісферичних структур, які виглядають дещо деформованими, може простежува-

тись 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.

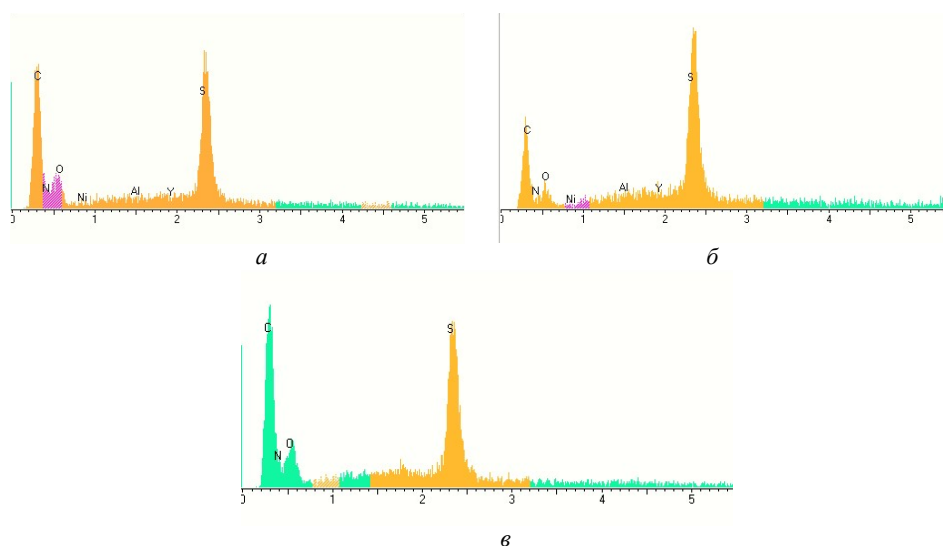


**Рис. 6.** РЕМ-зображення плівок ППі електрохімічно осаджених на зовнішній (*a, б*) та контактний (*в, г*) боки AlNiY електрода. Збільшення у 600 (*a, в*) та 3 000 (*б, г*) разів.

**Fig. 6.** SEM images of PPy films deposited on the external (*a, b*) and contact (*c, d*) sides of the AlNiY electrode. Magnification  $\times 600$  (*a, c*) and  $\times 3\,000$  (*b, d*).

На рис. 7 зображено спектри енергодисперсійного рентгенівського 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. Слідів кількості атомів Al, Ni та Y можуть відповідати солям цих металів із сульфат іонами та поверхневим атомом AlNiY-електрода, які проявляються на ділянках поверхні покритих надто тонкою плівкою ППі або міжагрегатними «щілинами».

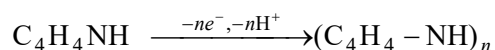
Як видно з рис. 7, в, ЕДХ-спектр чистого ППі містить піки, які відповідають основним компонентам цього полімеру, а саме Карбону, Нітрогену, Оксигену та Сульфуру. Два останні елементи підтверджують допований стан поліпіролу.



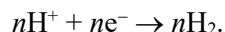
**Рис. 7.** ЕДХ-спектри плівок ППі електрохімічно осаджених на зовнішньому (а) і контактному (б) боках AlNiY-електрода та хімічно синтезованого зразка ППі (в).

**Fig. 7.** EDX spectra for PPy films deposited on the external (a) and contact (b) sides of the AlNiY electrode and for sample of PPy synthesized by chemical method (c).

На відміну від аніліну (Ан) [39, 40] піролу у кислотному середовищі вже в першому циклі розгортання потенціалу анода окиснюється за схемою:



На катоді (платинова пластинка) відбувається відновлення йонів водню з наступною їхньою молізацією за схемою:



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

### Висновки

1. Електрохімічне окиснення піролу в потенціодинамічному режимі на електроді складу Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>Y<sub>5</sub> відбувається легко і супроводжується утворенням квазісферичних наноагрегатів, утворюючих щільну первинну полімерну плівку.

2. Щільна первинна плівка поліпіролу утворюється квазісферичними структурами, які виглядають 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.

3. Особливість окиснення піролу та окисно-відновних перетворень поліпіролу, осадженого на  $Al_{87}Ni_8Y_5$  електрод, зумовлена головню властивостями поверхні електродів та природно сформованих оксидних плівок на цих електродах.

4. Відмінність у поверхневих морфологіях плівок ППі, сформованих за допомогою потенціодинамічного методу окиснення піролу, зумовлена станом поверхні аморфного електрода.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Inzelt G.* Recent advances in the field of conducting polymers. *J. Sol. St. Electrochem.* 2017. Vol. 21(7). P. 1965–1975. (<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(8–9). P. 876–921. (<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.012>).
3. *Li M., Yuan J., Shi G.* Electrochemical fabrication of nanoporous polypyrrole thin films. *Thin Solid Films.* 2008. Vol. 516. P. 3836–3840. (<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.06.175>).
4. *Singh M., Kathuroju P. K., Jampana N.* Polypyrrole based amperometric glucose biosensors. *Sens. Actuat. B.* 2009. Vol. 143. P. 430–443. (<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. (<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.* 2020. Vol. 74. P. 1–54. (<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. (<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. (<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.10.036>).
9. *Sapurina I., Li Y., Alekseeva E., Bober P., Trchová M., Morávková Z., Stejskal J.* Polypyrrole nanotubes: the tuning of morphology and conductivity. *Polymer.* 2017. Vol. 113, P. 247–258. (<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. Int.* 2018. Vol. 67. P. 1461–1469. (<https://doi.org/10.1002/pi.5654>).
11. *Stejskal J., Trchová M.* Conducting polypyrrole nanotubes: a review. *Chem. Papers.* 2018. Vol. 72(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 Electro-polymerization. *Chem. Soc. Rev.* 2000. Vol. 29(5). P. 283–293. (<https://doi.org/10.1039/a807124a>).
13. *Carquigny S., Segut O., Lakard B., Lallemand F., Fievet P.* 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. (<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2008.03.010>).
14. *Paul S., Amalraj F., Radhakrishnan S.* CO sensor based on polypyrrole functionalized with iron porphyrin. *Synth. Met.* 2009. Vol. 159. P. 1019–1023. (<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.01.018>).

15. Zhang L., Meng F., Chen Y., Liu J., Sun Y., Luo T., Li M., Liu J. A novel ammonia sensor based on high density, small diameter polypyrrole nanowire arrays. *Sens. Actuat. B.* 2009. Vol. 142(1). P. 204–209. (<https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.07.042>).
16. Liu L., Zhao Y., Zhou Q., Xu H., Zhao C., Jiang Z. Nano-polypyrrole supercapacitor arrays prepared by layer-by-layer assembling method in anodic aluminum oxide templates. *J. Solid State Electrochem.* 2007. Vol. 11(1). P. 32–37. (<https://doi.org/10.1007/s10008-005-0063-1>).
17. Zhang J., Liu Y., Guan H. J., Zhao Y., Zhanget B. Decoration of nickel hydroxide nanoparticles onto polypyrrole nanotubes with enhanced electrochemical performance for supercapacitors. *J. Alloys Comp.* 2017. Vol. 721. P. 731–740. (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.061>).
18. Otero T. F., Cortés M. T. Artificial Muscles with Tactile Sensitivity. *Adv. Mater.* 2003. Vol. 15(3). P. 279–282. (<https://doi.org/10.1002/adma.200390066>).
19. Küttel C., Stemmer A., Wei X. Strain response of polypyrrole actuators induced by redox agents in solution. *Sens. Actuat. B.* 2009. Vol. 141(2). P. 478–484. (<https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.06.044>).
20. Li M., Yuan J., Shi G. Electrochemical fabrication of nanoporous polypyrrole thin films. *Thin Solid Films.* 2008. Vol. 516. P. 3836–3840. (<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.06.175>).
21. Tüken T., Arslan G., Yazıcı B., Erbil M. The preparation of polypyrrole coated brass and copper electrodes for electrocatalysis. *Prog. Org. Coat.* 2004. Vol. 49(2). P. 153–159. (<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.09.006>).
22. 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. (<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.01.009>).
23. Earley S. T., Dowling D. P., Lowry J. P., Breslin C. B. Formation of adherent polypyrrole coatings on Ti and Ti–6Al–4V alloy. *Synth. Met.* 2005. Vol. 148(2). P. 111–118. (<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2004.09.020>).
24. Redondo M. I., Breslin C. B. Polypyrrole electrodeposited on copper from an aqueous phosphate solution: Corrosion protection properties. *Corr. Sci.* 2007. Vol. 49. P. 1765–1776 (<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.10.014>).
25. Trueba M., Trasatti S. P. Pyrrole-based silane primer for corrosion protection of commercial Al alloys Part I: Synthesis and spectroscopic characterization. *Progr. Org. Coat.* 2009. Vol. 66(3). P. 254–264. (<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.08.004>).
26. Flamini D. O., Saidman S. B. Electrodeposition of polypyrrole onto NiTi and the corrosion behaviour of the coated alloy. *Corr. Sci.* 2010. Vol. 52(1). P. 229–234. (<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.008>).
27. Dalmoro V., Cedron S., Azambuja D. S., Castagno K. R. L. Polypyrrole Film Doped with Corrosion-Inhibitors Electropolymerized on AA 1100. *Mat. Res.* 2019. Vol. 22. e20180919. (<https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2018-0919>).
28. Pickup N. L., Shapiro J. S., Wong D. K. Y. Extraction of mercury and silver into base–acid treated polypyrrole films: a possible pollutant control technology. *J. Polym. Res.* 2001. Vol. 8(3). P. 151–157. (<https://doi.org/10.1007/s10965-006-0145-5>).
29. Tramontina J., Machado G., Azambuja D. S. et al. Removal of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solutions onto polypyrrole coated reticulated vitreous electrodes. *Mater. Res.* 2001. Vol. 4(3). P. 195–200. (<https://doi.org/10.1590/S1516-14392001000300009>).
30. 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(16). P. 1662–1667. (<https://doi.org/10.1039/B418075E>).
31. Alatorre M. A., Gutiérrez S., Pramo U., Ibanez J. G. Reduction of hexavalent chromium by polypyrrole deposited on different carbon substrates. *J. Appl. Electrochem.* 1998. Vol. 28(5). P. 551–557. (<https://doi.org/10.1023/a:1003281631291>).

32. *Rodriguez F. J., Gutierrez S., Ibanez J. G. et al.* The efficiency of toxic chromate reduction by a conducting polymer (polypyrrole): influence of electropolymerization condition. *Environ. Sci. Technol.* 2000. Vol. 34(10). P. 2018–2023. (<https://doi.org/10.1021/es990940n>).
33. *Conroy K. G., Breslin C. B.* Reduction of hexavalent chromium at a polypyrrole-coated aluminium electrode: Synergistic interactions. *J. Appl. Electrochem.* 2004. Vol. 34. P. 191–195. (<https://doi.org/10.1023/B:JACH.0000009924.52188.f6>).
34. *Tian Y., Yang F.* Reduction of hexavalent chromium by polypyrrole-modified steel mesh electrode. *J. Cleaner Prod.* 2007. Vol. 15. P. 1415–1418. (<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2006.04.001>).
35. *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. (<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.057>).
36. *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. (<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.038>).
37. *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.
38. *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. (ISBN: 978-0-9950471-6-7).
39. *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<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>Y<sub>5</sub>. *Russ. J. Electrochem.* 2012. Vol. 48(5). P. 502–508. (<https://doi.org/10.1134/S1023193512050138>).
40. *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<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>(REE)<sub>5</sub> amorphous metallic alloys polyaniline film. *Phys. Cem. Sol. State.* 2013. No 3. P. 593–601.
41. *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(5). P. 4107–4113. (<https://doi.org/10.1002/app.23327>).
42. *Arenas M. A., Bajos L. G., de Damborenea J. J., Ocon P.* Synthesis and electrochemical evaluation of polypyrrole coatings electrodeposited onto AA-2024 alloy. *Prog. Org. Coat.* 2008. Vol. 62(1). P. 79–86. (<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.09.019>).
43. *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(3-4). P. 365–375. (<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.07.006>).
44. *Joseph S., McClure J. C., Sebastian P. J., Moreira J., Valenzuela E.* Polyaniline and polypyrrole coatings on aluminum for PEM fuel cell bipolar plates. *J. Pow. Sour.* 2007. Vol. 177(1). P. 161–166. (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.09.113>).

## SUMMARY

*Mykhaylo YATSYSHYN, Kristina VLAD, Roman SERKIZ, Oleksandr RESHETNYAK*

**POLYPYRROLE DEPOSITION ON THE SURFACE OF  $Al_{87}Ni_8Y_5$  AMORPHOUS ALLOYS  
IN POTENTIODYNAMIC MODE**

*Ivan Franko Lviv National University,  
Kyryla and Mehofdiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: mykhaylo.yatsyshyn@lnu.edu.ua*

Polypyrrole films were deposited on the surface both of the outer and contact sides of the  $Al_{87}Ni_8Y_5$  amorphous alloy electrodes by potentiodynamic oxidation of 0.1 M pyrrole in 0.5 M  $H_2SO_4$  aqueous solution. It was found that the oxidation of pyrrole on  $Al_{87}Ni_8Y_5$  amorphous alloy electrodes occurs comparatively easy and already during the first cycle of potential scanning a nanofilm of polypyrrole is formed. The formation of polypyrrole film essentially accelerates during following cycles of potential scanning.

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  $Al_{87}Ni_8Y_5$  electrodes correspond to polypyrrole which are in the form of hydrosulfate salt. The analysis of the received electron microscopy images shown that 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.

In addition, it is likely that a significant number of aggregates of polypyrrole macromolecules are formed in the solution, which further play the role of electrodes, where the oxidation of the corresponding monomer from its aqueous solution takes place.

The results of EDX microanalysis shown presence in the polymeric films of small amount of metal impurities (in the form of sulfates mainly), which formed in the result of the corrosion of working electrode.

*Key words:* pyrrole, amorphous alloys, electrochemical oxidation, polypyrrole, structure.

Стаття надійшла: 11.02.2020.  
Після доопрацювання: 23.02.2020.  
Прийнята до друку: 25.02.2020.