

Корисна модель належить до способів отримання гібридних нанокompозитів електропровідних полімерів з вуглецевими нанотрубками, що можуть знайти застосування при виготовленні газових сенсорів на токсичні органічні і неорганічні сполуки в атмосфері.

Відомий спосіб отримання чутливих до парів органічних і неорганічних сполук (ізопропілового спирту і аміаку) нанокompозитів вуглецевих нанотрубок (ВНТ) і електропровідного полімеру поліпіролу, сенсibilізованих добавками функціоналізованих калікс[4]аренів (калікс[4]аренсульфою кислотою і калікс[4]аренметилен-біс-фосфатнатрієвою сіллю) [1]. В даному способі використовують просте змішування нанокompозиту з калікс[4]аренами в процесі формування їх дисперсій для нанесення сенсорних шарів на електроди. Хоча таке змішування і підвищує сенсорні відгуки нанокompозиту, проте недостатньо для впровадження модифікованих калікс[4]аренами нанокompозитів для реєстрації токсичних сполук в навколишньому середовищі. Сенсорні відгуки таких матеріалів все ж залишаються дуже малими (0,004-0,033 %), що потребує використання високочутливого обладнання для їх реєстрації.

В корисній моделі пропонується спосіб отримання сенсорного нанокompозиту вуглецевих нанотрубок і електропровідного полімеру зі значно вищими сенсорними відгуками, що базується не тільки на змішуванні нанокompозиту з калікс[4]аренами, але й на допуванні калікс[4]ареном з кислотними групами такого полімеру, який є головним сенсорним компонентом нанокompозиту. Спосіб реалізується через заміну у відомому нанокompозиті за способом [1] електропровідного полімеру поліпіролу на поліанілін (ПАНІ), в якому вихідний, за умовами синтезу, допant п-толуолсульфою кислота повністю вилучається, а замість нього вводиться шляхом редопування новий допant - калікс[4]аренметилфосфою кислота (КМФК).

Поставлена задача вирішується шляхом окиснювальної полімеризації аніліну в водній дисперсії вуглецевих нанотрубок в присутності п-толуолсульфою кислоти. Для ініціації полімеризації використовують пероксодисульфат амонію. Після завершення полімеризації з отриманого нанокompозиту ВНТ/ПАНІ вилучають зв'язаний з ПАНІ допant (п-толуолсульфою кислоту), обробляючи його слабким лугом (аміакою водою), та редопують у водному розчині КМФК.

Суть корисної моделі пояснюється наступними прикладами.

Приклад 1

Готують 45 мл 0,82 % розчину п-толуолсульфоювої кислоти у воді. До отриманого розчину приливають анілін у мольній кількості в 1,5 разу менше (0,028 моль/л), ніж п-толуолсульфоювої кислоти, та перемішують 0,5 год. Далі в реакційне середовище присипають вуглецеві нанотрубки в кількості 0,2 г, щоб виконувалося співвідношення анілін/ВНТ=40/60 мас. %. Отриману дисперсію перемішують при кімнатній температурі впродовж 1 год., а після охолоджують до 5 °С.

Окремо готують 5 мл 8,16 % водного розчину пероксодисульфату амонію, який є ініціатором полімеризації, та також охолоджують до 5 °С. Кількість ініціатора має бути такою, щоб виконувалося мольне співвідношення анілін/пероксодисульфат амонію=1/1,25 (0,0358 моль/л). Така кількість забезпечує повний перебіг реакції та, відповідно, зменшує вміст побічних продуктів у кінцевому композиті.

Для початку полімеризації, до реакційного середовища з аніліном, п-толуолсульфоювою кислотою та ВНТ, приливають охолоджений розчин пероксодисульфату амонію. Процес проводять впродовж 24 год. при постійному перемішуванні і температурі 3-5 °С.

Отриманий таким чином нанокompозит вуглецеві нанотрубки/поліанілін-п-толуолсульфою кислота (ВНТ/ПАНІ-ТСК) очищають фільтруванням з промивкою на фільтрі дистильованою водою. На наступному етапі композит дедопують (видаляють п-толуолсульфою кислоту) шляхом його обробки впродовж 4-5 год. 0,1 моль/л розчином аміакою води. Дедопований нанокompозит диспергують у воді та редопують калікс[4]ареном КМФК шляхом додавання останнього в цю дисперсію в мольній кількості, яка вдвічі менша, ніж міститься поліаніліну в складі композиту. Далі отриманий нанокompозит ВНТ/ПАНІ-КМФК спочатку висушують за кімнатних умов протягом 5-6 год., а після досушують при 50-60 °С у вакуумі до сталої маси.

Приклад 2

Отриманий за Прикладом 1 нанокompозит використовують для виготовлення його 0,08-1,0 мас. % дисперсій у воді, етанолі або їх суміші (70 % етанолу і 30 % води), де міститься 0,05-0,1 мас. % КМФК. Такі дисперсії 2-3 год. обробляють ультразвуком для зменшення агломерації нанокompозитних частинок.

Приклад 3

Отриману за Прикладом 2 дисперсію покріпельно наносять на золоті гребінчасті електроди та висушують при 60 °С впродовж 40 хв. При цьому на електродах формується сенсорний шар, який містить нанокompозит ВНТ/ПАНІ-КМФК та, додатково, КМФК у співвідношенні 1:1,6 мас. %. Електроди вміщують в спеціальну камеру, яка забезпечує вимірювання зміни електричного опору сенсорного нанокompозитного шару при контакті з парами неорганічного або органічного аналіту, в даному випадку аміаку або ізопропілового спирту, необхідної концентрації. За величиною такої зміни визначається концентрація парів аналіту в повітрі за методикою [1].

В таблиці наведено отримані сенсорні відгуки на аміак та ізопропіловий спирт для вивченого нанокompозиту ВНТ/ПАНІ-КМФК та найближчого аналога, який показав найкращі результати, а саме суміш композиту вуглецеві нанотрубки/поліпірол п-толуолсульфонат з калікс[4]аренсульфо кислотою (ВНТ/ПП-ТСК+КСК).

Таблиця

Порівняння сенсорних відгуків на аміак і ізопропіловий спирт нанокompозиту ВНТ/ПАНІ-КМФК та найближчого аналога

№	Сенсорний матеріал	Діапазон вимірювань концентрації аналіту в газовій фазі, ppm	Чутливість при мінімальній концентрації аналіту, %	Чутливість при максимальній концентрації аналіту, %
Аміак				
1	ВНТ/ПАНІ-КМФК	10-50	0,804	5,224
2	ВНТ/ПП-ТСК+КСК (найближчий аналог)	10-50	0,0039	0,027
Ізопропіловий спирт				
1	ВНТ/ПАНІ-КМФК	400-1000	0,342	0,767
2	ВНТ/ПП-ТСК+КСК (найближчий аналог)	400-1000	0,006	0,0335

З представлених в таблиці даних видно, що, порівняно з найближчим аналогом, отриманий способом за корисною моделлю нанокompозит є суттєво чутливішим і до аміаку, і до ізопропілового спирту в широкому діапазоні концентрацій цих сполук в повітрі. Наприклад, при концентрації ізопропілового спирту 1000 ppm його чутливість перевищує таку у найближчому аналогу в понад 23 рази, а при концентрації аміаку 10 ppm різниця складає вже понад 200 разів.

Таким чином, спосіб отримання сенсорного нанокompозиту вуглецевих нанотрубок з електропровідним полімером поліаніліном, допованим калікс[4]аренметилфосфоновою кислотою за корисною моделлю дозволяє реєструвати леткі токсичні сполуки різної природи в широкому діапазоні їх концентрацій в повітрі і може знайти практичне застосування при виготовленні хеморезистивних високочутливих детекторів таких сполук.

Джерело інформації:

1. Pud A.A., Noskov Yu.V., Ogurtsov N.A., Kukla O.L., Kruglyak O.S., Mamykin A.V., Cherenok S.O., Vyshnevskyy S.G., Kalchenko V.I. Enhancement of sensory properties of chemoresistive conductive nanocomposites of carbon nanotubes and polypyrrole by functionalized calixarenes. Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2025. Vol. 28, № 1. P. 109-120.