

Синтез и исследование нанокompозитов полианилина с окислами металлов

© А.А. Матнишян¹, Т.Л. Ахназарян¹, Г.В. Абагян², Г.Р. Бадалян², С.И. Петросян², В.Д. Кравцова³

¹ Ереванский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений,
Ереван, Армения

² Институт физических исследований НАН Армении,
Аштарак, Армения

³ Институт химических наук,
Алма-Ата, Казахстан

E-mail: hendoab@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 21 сентября 2010 г.)

Предложен метод получения наноразмерного высокопроводящего композита полианилина с диоксидами олова и титана. Синтез диоксидов и поликонденсация анилина проводились в одном реакторе, который позволяет регулировать размеры наночастиц SnO₂ и TiO₂ в пределах от 10 до 300 nm и изменять их содержание в нанокompозите путем изменения условий синтеза (температуры, pH и концентрации реагентов). Исследованы морфология, состав, ИК-спектры, электропроводность, а также термостойкость полученных образцов.

1. Введение

Композиты полианилина с неорганическими наполнителями из-за ряда полезных свойств нашли широкое применение в электронике и электротехнике. Гибридные материалы, состоящие из органических и неорганических нанокompонентов, особенно востребованы в микроэлектронике [1–3]. Они обладают чувствительностью к свету и различным газам, каталитической активностью [4–7]. В частности, нанокompозиты полианилина с двуокисью титана используются для изготовления фотоэлектрических преобразователей, различного типа датчиков, пьезоэлектрических материалов [4,5]. Материалы, содержащие двуокись олова, являются хорошими катализаторами окисления метанола [6], сенсорами газов [7], используются в нелинейной оптике [8], электрохимии [9]. Ранее нами [10], а также авторами [11] описан метод получения нанокompозитов двуокиси титана с полианилином (ПАН) поликонденсацией анилина непосредственно на частицах окисла. Однако методы синтеза нанокompозитов полианилина с окислами металлов недостаточно исследованы и в основном сводились к полимеризации анилина в суспензии мелкодисперсных порошков наполнителя заданного размера [12,13]. Наиболее перспективны наноматериалы, размер частиц которых можно регулировать в процессе синтеза в пределах 10–100 nm.

В настоящей работе описан новый способ получения высокопроводящих наноразмерных композитов полианилина с окислами титана и олова и исследованы некоторые свойства полученных материалов.

2. Экспериментальная часть

Синтез нанокompозитов проводился в ультразвуковом гомогенизаторе или стеклянном реакторе с механиче-

ской мешалкой. В стеклянном реакторе с платиновым и стеклянным электродами смесь из 5 ml бутанола и 1–6 g SnCl₄ или TiCl₄ интенсивно перемешивали, затем оставляли на 15 min, после чего добавляли 25 ml этанола и 25 ml дистиллированной воды. Раствор охлаждали в ледяной бане до 0°C и при интенсивном перемешивании добавляли 0.93 ml (0.01 mol) анилина. Кислотность среды регулировали в пределах pH = 1–4 добавлением 7% водного раствора NH₄OH или 0.1 N NaOH. Через 5–10 min прибавляли по каплям 30 ml водного раствора (2.5 g, 0.01 mol) персульфата аммония. После достижения окислительно-восстановительного потенциала системы 400–420 mV полученную суспензию фильтровали и промывали сначала 0.1 N раствором HCl в течение 5 h, а затем дистиллированной водой 30 min. Полученную пасту отжимали под вакуумом и сушили при температуре 60°C в течение 24 h. В результате получали композит полианилина в форме эмеральдиновой соли с проводимостью 0.06 Ω⁻¹ · cm⁻¹. Для приготовления нанокompозита в форме эмеральдинового основания полученную пасту в течение 24 h обрабатывали пятикратным избытком 4% раствора гидроокиси калия, затем промывали 3 h дистиллированной водой, фильтровали и в течение 24 h сушили при 60–80°C. В итоге получали нанокompозиты указанных окислов с полианилином в форме эмеральдинового основания с проводимостью 10⁻⁹ Ω⁻¹ · cm⁻¹. Полученные пасты композитов полианилина с указанными окислами металлов можно наносить на любые поверхности намазыванием или распылением свежеприготовленных гелей.

Пленки получали осаждением свежеприготовленных гелей композитов на вращающуюся подложку методом spin-coating [14], а также методом вакуумного напыления порошка нанокompозита [15] на установке ВУП-2к при температурах испарителя от 250 до 400°C.

Морфология поверхности нанокompозита и его элементный состав исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM), оборудованного микроаналитической системой для энергодисперсионного рентгеновского (EDX) микроанализа INCA Energy 300, позволяющей детектировать все химические элементы, начиная с бора. Количественный элементный анализ производился путем обработки рентгеновских спектров, полученных из различных областей поверхности образца.

Электропроводность измеряли четырехконтактным способом.

ИК-спектры продуктов синтеза измеряли (для порошка — в таблетках с KBr, для пленок — на подложках KBr) на Фурье-спектрометре „Perkin Elmer 1600“ методом нарушенного полного внутреннего отражения с кристаллом ZnSe (ATR-FTIR), на приборе „Nicolet/NEXUS“, а также на спектрофотометре SPECORD-M80.

Термогравиметрический анализ (ТГА) композитов проведен на TGA SDTA „Mettler Toledo“ со скоростью подъема температуры 8 K/min. Температуру начала разложения (T_{des}) и потери 50% массы полимеров рассчитывали из кривых ТГА.

3. Результаты и обсуждение

Суть предлагаемого метода получения высокопроводящих наноразмерных композитов ПАН заключается в химической полимеризации анилина в присутствии наноразмерных частиц оксидов титана и олова, полученных гидролизом соответствующих буюксипроизводных или хлоридов титана и олова в водно-спиртовых средах. Синтез наноразмерных частиц TiO_2 , SnO_2 и поликонденсация анилина совмещены в одном реакторе *in situ*. Метод получения нанокompозита позволяет регулировать размер частиц наполнителя в пределах от 10 до 300 nm и регулировать его содержание в нанокompозите путем изменения параметров синтеза — времени, температуры, концентрации реагентов и кислотности среды. Показано, что скорость поликонденсации анилина слабо зависит от концентрации и размера наполнителя. Выход композитов уменьшается с увеличением кислотности, и при $pH \leq 1$ композит не образуется. Для образования композита ПАН/ TiO_2 с максимальным выходом оптимальное pH находится в области $pH = 1.5-2$, для SnO_2 — в области $pH = 3-4$. В зависимости от количества наночастиц оксида в реакционной среде получены композиты с содержанием до 80% наполнителя.

На рис. 1 и 2 представлены результаты ТГА и дифференциально-термического анализа (ДТА) нанокompозитов полианилина, соответственно с оксидами олова и титана. Одновременная запись кривых ТГА (зависимости изменения массы от температуры) и ДТА (которая регистрирует скорость этого изменения) путем регистрации во времени температуры и потери массы композита позволяет определить температуру разложения,

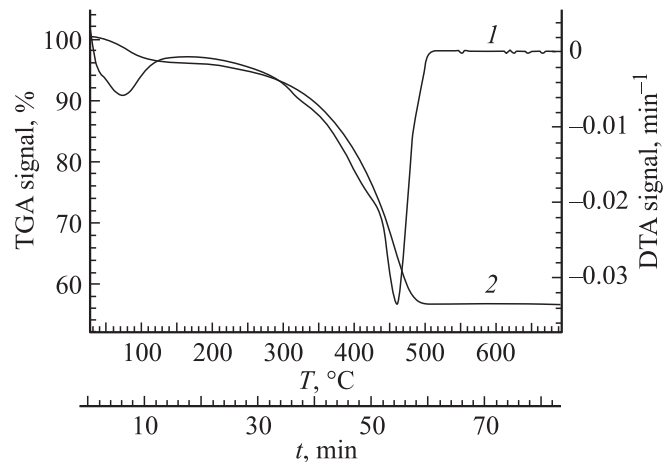


Рис. 1. Кривые ДТА (1) и ТГА (2) нанокompозита ПАН/ SnO_2 .

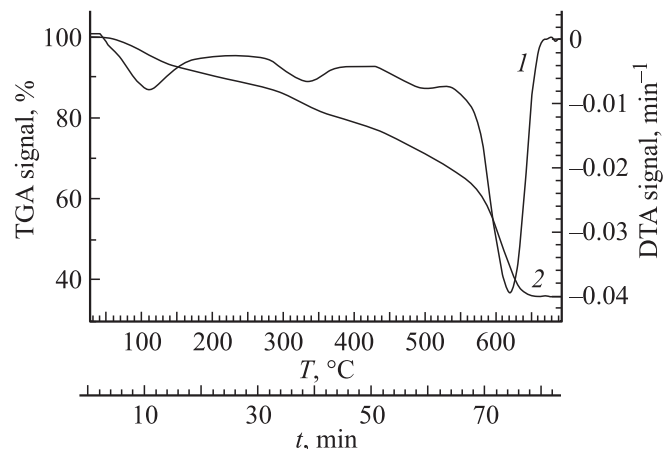


Рис. 2. Кривые ДТА (1) и ТГА (2) нанокompозита ПАН/ TiO_2 .

а также судить о содержании веществ, составляющих композит.

Согласно данным ДТА композита ПАН/ SnO_2 (рис. 1, кривая 1), первый эндотермический пик при 60–100°C соответствует отщеплению связанной воды, а второй — деструкции полианилина. Стабильность композита ПАН/ SnO_2 не зависит от содержания SnO_2 , в то время как содержание ПАН в композите уменьшается с увеличением количества оксида в реакционной смеси. Это подтверждается также данными [16].

В случае ПАН/ TiO_2 из ДТА (рис. 2, кривая 1) следует, что в композите кроме связанной воды (12–15%) присутствует допант (12–14%, что согласуется с данными элементного анализа), отщепление которого происходит начиная от 280 до 350°C, а также продукты присоединения к ароматическим группам полианилина (12–16%), которые отщепляются при температурах 460–500°C. Ранее мы на основании кинетических и структурных исследований показали наличие разветвлений в структуре ПАН [13], и возможно, что при температурах 460–500°C отщепляются именно разветвленные фрагменты цепей. Эндотермический пик потери

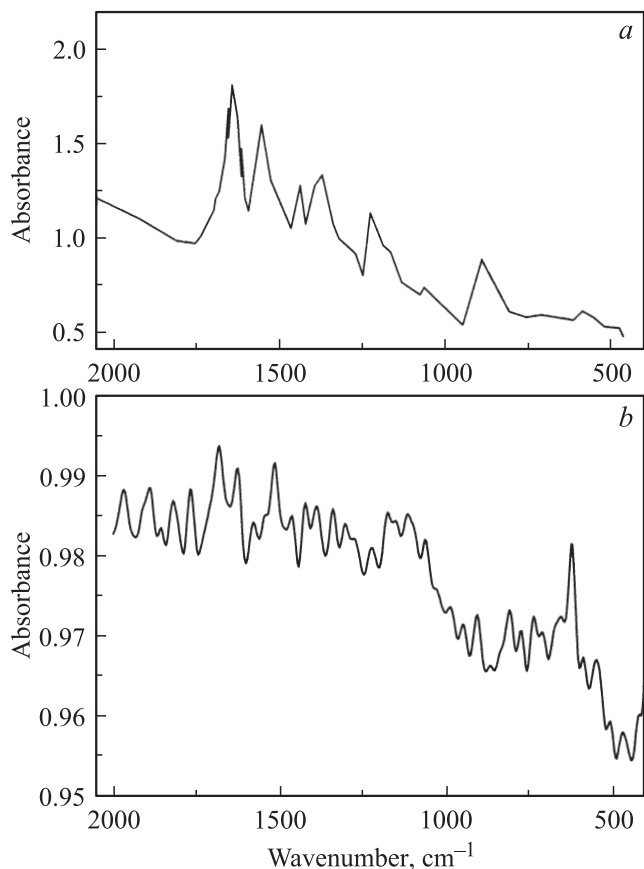


Рис. 3. Спектры FTIR полианилина (а) и нанокompозита ПАН/ TiO_2 (b).

веса композита ПАН/ TiO_2 , наблюдаемый при 610°C (рис. 2), соответствует температуре деструкции ПАН; соответствующая величина для композита ПАН/ SnO_2 (рис. 1) равна 460°C , что свидетельствует об относительно высокой температурной устойчивости (на 150°C выше) композита ПАН/ TiO_2 . Аналогичное значение для деградации композита ПАН/ TiO_2 наблюдали в [16], причем, согласно данным этих авторов, интенсивность пика потери веса композита зависит от содержания оксида.

В ИК-спектре нанокompозита ПАН/ SnO_2 наряду с пиками поглощения 1607.5 и 1490.7 cm^{-1} , характерными для хиноидных и бензольных колец, присутствует дополнительный пик 616.7 cm^{-1} , который, согласно [17], соответствует антисимметричной моде $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$. В случае нанокompозита ПАН/ TiO_2 в отличие от ИК-спектра нанокompозита ПАН/ SnO_2 , полученного нами ранее [18], ИК-спектр в общих чертах, как видно из рис. 3, подобен спектру ИК эмеральдиновой формы ПАН [15], за исключением ряда дополнительных пиков. Подобный спектр наблюдали в работе [19], авторы которой появление дополнительных линий в области 1743 , 1537 , 1291 , 1238 , 1022 и 822 cm^{-1} объясняют возникновением дополнительных „вынужденных“ колебаний ПАН вследствие адсорбции или адгезии наночастиц оксидов с полимером. Исходя из этого можно предположить, что в первичном

акте взаимодействия мономера с наночастицами оксидов и при последующем росте полимера на поверхности наночастиц имеют место процессы различного типа. В случае SnO_2 происходит адсорбция, обусловленная в основном электростатическими силами; в случае же TiO_2 — адгезия, обусловленная межмолекулярным взаимодействием, а также образованием химической связи полимера с оксидом, что проявляется в более высокой температурной устойчивости нанокompозита ПАН/ TiO_2 относительно ПАН/ SnO_2 .

На самом деле в отличие от олова титан принадлежит к ряду переходных элементов, которые обладают ярко выраженной особенностью к образованию устойчивых комплексных соединений. Согласно [20], взаимодействие титана с полианилином может приводить к ослаблению связей $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}-\text{N}$ в молекуле ПАН и способствовать комплексообразованию с наночастицами оксидов. Поэтому исходя из того, что ПАН не удается полностью экстрагировать из композита ПАН/ TiO_2 , мы предполагаем, что процесс полимеризации начинается на поверхности наночастиц и при этом возникают ковалентные связи полимера с наночастицами. Взаимодействие анилина с частицами оксидов, а также со стеклом, сажей, графитом и другими наполнителями, по-видимому, осуществляется на первой стадии синтеза в процессе образования ион-радикала анилина [16].

Электропроводность полученных нанокompозитов уменьшается от 1 до $0.005\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ при увеличении содержания двуокиси олова до $70\text{ wt.}\%$; это согласуется с тем, что оксиды олова и титана являются полупроводниками, электропроводность которых зависит от различных факторов (температуры, примесей и т.д.). Электропроводность композита увеличивается по сравнению с недопированным образцом на девять порядков (проводимость прессованных под давлением 50 MPa образцов соли эмеральдина равнялась $0.05\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, основной формы — $10^{-10}\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) и с увеличением степени допирования достигает максимума при содержании в ПАН $24\text{ wt.}\%$ допанта.

Исследование состава образцов методом EDX показало, что в спектре характеристического рентгеновского излучения, возникающего при взаимодействии электронного зонда с поверхностью образца, присутствуют пики химических элементов, входящих в состав полианилина (только C и N , так как H данным методом не детектируется) и двуокиси олова (Sn и O), а также пики серы и хлора. Измерения выполнялись в различных областях поверхности образца. В табл. 1 приведены средние значения концентраций химических элементов в одном из образцов. Анализ результатов этой таблицы позволяет с некоторым приближением прийти к выводу о молекулярном составе образца. По-видимому, в образце присутствуют следующие соединения: $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4$, SnO_2 , S (возможно, в соединении с O и H) и Cl (возможно, в соединении с H). В табл. 2 приведены концентрации соединений, составляющих композит и пленку, полученную вакуумным напылением.

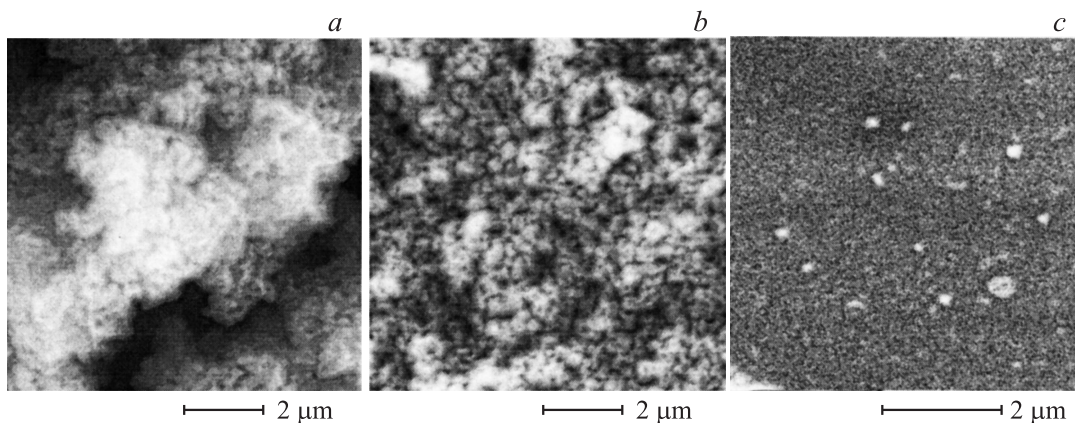


Рис. 4. SEM-изображения поверхности образцов нанокompозитов ПАН/ TiO_2 (a), ПАН/ SnO_2 (b) и пленки нанокompозита ПАН/ SnO_2 (c).

Рассмотрение результатов химического и EDX элементного анализа позволяет прийти к выводу, что полученный композит ПАН/ SnO_2 содержит практически введенное при синтезе количество наноразмерного наполнителя (~ 58 wt.%), а также 12 wt.% допанта (в виде ионов Cl^- и SO_4^{2-}), что подтверждается также значительным увеличением электропроводности образцов. Из соотношения $\text{C}/\text{N} \approx 6$ и $\text{O}/\text{Sn} \approx 2$ (табл.1) следует, что стехиометрия ПАН и SnO_2 не меняется в условиях синтеза. Кроме того, сравнение содержания компонентов, составляющих композит, с соответствующим составом пленок (табл. 2) показывает, что при вакуумном напылении композита состав полученной пленки близок к составу композита.

Таблица 1. Концентрации химических элементов, составляющих композит ПАН/ SnO_2

Элемент	EDX, at.%	EDX, wt.%	Химический анализ, wt.%
C	49.78	23.51	—
N	7.56	4.17	5.4
O	27.67	17.43	—
S	3.02	3.81	2.8
Cl	1.46	2.03	2.1
Sn	10.51	49.03	42

Таблица 2. Концентрации химических соединений, составляющих образец

Соединение	Композит, mol.%	Композит, wt.%	Пленка, wt.%
$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4$	13.09	30.68	25.3
SnO_2	66.37	57.48	60.7
Соединение с S	19.07	9.82	11.8
Cl	1.46	2.03	2.2

Таблица 3. Концентрации химических элементов, составляющих нанокompозит ПАН/ TiO_2

Элемент	EDX, wt.%	Химический анализ, wt.%
C	35.2	34.9
N	3.5	5.4
O	23.6	—
S	4.2	2.8
Cl	1.1	2.1
Ti	27.7	29

Аналогичное рассмотрение результатов рентгеновского и химического элементного анализа образца композита ПАН/ TiO_2 (табл. 3) позволяет прийти к выводу, что полученный композит содержит практически введенное в синтез количество наноразмерного $\text{TiO}_2 \approx 52\%$ и допанта в виде ионов SO_4^{2-} и Cl^- . Содержание допанта по данным весового анализа составляет 12–14%, что также подтверждается наличием этих элементов в составе композита и высокой электропроводностью образцов $0.1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Исследование морфологии методом сканирующей электронной микроскопии показывает высокую однородность наноматериала, состоящего в основном из глобулярных частиц композита размером 20–30 nm. Как видно из рис. 4, a (композит с TiO_2) и 4, b (ПАН/ SnO_2), в процессе синтеза получается однородный композит с включением более крупных образований — глобул ПАН размерами в пределах 30–50 nm, количество которых зависит от условий проведения реакции. Образование глобул размерами 35–60 nm характерно и для наноразмерного полианилина [16].

Методом вакуумного напыления полученных композитов на подложки из стекла и КВr при температуре испарителя 250–400°C получены прозрачные пленки нанокompозитов толщиной от 100 до 500 nm. Исследование морфологии поверхности этих пленок (рис. 4, c) показало их высокую однородность.

Таким образом, разработанный нами метод позволяет получать однородные проводящие нанокompозиты, состоящие в основном из глобулярных частиц с размерами 20–30 nm, причем электропроводность нанокompозитов существенно зависит от содержания TiO_2 и SnO_2 , которое может достигать 80 wt.%, а также от степени допирования ПАН. Термоустойчивость нанокompозита ПАН с TiO_2 на 150°C выше, чем с SnO_2 .

Список литературы

- [1] G.R. Pedro. *Adv. Mater.* **13**, 163 (2001).
- [2] H.B. Wu, F. Huang, J.B. Peng, Y. Gao. *Org. Electron.* **6**, 118 (2005).
- [3] A.P. Ramirez. *Science* **9**, 1377 (2007).
- [4] J. Luo, H.G. Huang, H.P. Zhang, L.L. Wu, Z.H. Lin, M. Hefel. *J. New Mater. Electrochem. Systems* **3**, 249 (2000).
- [5] X. Zang, G. Yan, H. Ding, Y. Shan. *Mater. Chem. Phys.* **102**, 249 (2007).
- [6] H. Pang, Ch. Huang, J. Chen, Bo Liu, Y. Kuang, X. Zhang. *J. Solid State Electrochem.* **14**, 169 (2010).
- [7] L. Geng, Y. Zhao, X. Huang, S. Wang, S. Zhang, S. Wu. *Sensors Actuators B* **120**, 568 (2007).
- [8] K. Dutta, S.K. De. *Mater. Lett.* **61**, 4967 (2007).
- [9] Z.A. Hu, Y.L. Xie, Y.X. Wang, L.P. Mo, Y.Y. Yang, Z.Y. Zhang. *Mater. Chem. Phys.* **114**, 990 (2009).
- [10] А.А. Матнишян, Т.Л. Ахназарян, М.И. Акопян. *Хим. журн. Армении* **62**, 439 (2009).
- [11] M.N. Zagorny, V.P. Klymenko, A.V. Ragulya, A.G. Zhygotsky, E.F. Rynda, V.G. Khomenko. *VDI-Berichte* **2027**, 45 (2008).
- [12] S. Manjunath, Amil Kumar Koppalkar, M.V.N. Ambika Prasad. *Ferroelectronics* **366**, 22 (2008).
- [13] А.А. Матнишян, Т.Л. Ахназарян. *Хим. журн. Армении* **60**, 801 (2007).
- [14] K.R. Patil, S.D. Sathaye, Y.B. Kholam, S.B. Deshpande, N.R. Pavaskar, A.B. Mandale. *Mater. Lett.* **57**, 1775 (2003).
- [15] Г.В. Абагян, С.И. Петросян. *Изв. НАН Армении. Физика* **44**, 298 (2009).
- [16] Q. Lu, X. Cheng. *e-Polymers* N 084 (2009).
- [17] B. Yu, L. Guo, Zh. Yang, C. Zhu, F. Gan, G. Zhang, G. Tang, X. Wu, W. Chen. *Phys. Lett. A* **251**, 67 (1999).
- [18] А.А. Матнишян, Т.Л. Ахназарян, Г.В. Абагян, С.И. Петросян, Г.Р. Бадалян, М.Г. Егикян. *Изв. НАН Армении. Физика* **45**, 376 (2010).
- [19] P.R. Somani, R. Marimuthu, U.P. Mulik, S.R. Sainkar, D.P. Amalnerkar. *Synth. Met.* **106**, 45 (1999).
- [20] M.R. Nabid, M. Golabae, A.B. Moghaddam, R. Dinarvand, R. Sedglu. *Int J. Electrochem. Sci.* **3**, 1117 (2008).