

УДК 544. 699

**М.М. Яцишин¹, Є.П. Ковальчук¹, А.С. Кунько¹,
В.Ю. Кунько², Х.С. Бесага²**

¹ Львівський національний університет ім. Івана Франка
м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, Україна, 79005

² Національний університет «Львівська політехніка»
м. Львів, пл. Святого Юра, 6, Україна, 79012

НАНОКОМПОЗИЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ ПОЛІАНІЛІН/ TiO_2

Ключові слова: поліанілін, нанокомполит поліанілін/ TiO_2 , кристалічність, термічна стабільність

Хімічним синтезом отримано нанокомполит поліанілін/нанорозмірний TiO_2 й досліджено його властивості за допомогою рентгенофазового та термогравіметричного аналізу. Методом сканувальної електронної мікроскопії показано, що поліанілін утворює наношар на поверхні дисперсних частинок TiO_2 та просторову наностітку, яка містить частинки діоксиду. Встановлено, що кристалічний TiO_2 сприяє утворенню високотермічного поліаніліну на поверхні дисперсної фази.

Комполити складу електропровідний полімер/неорганічний оксид – це новий клас сучасних матеріалів, у яких поєднано властивості зазначених компонентів з отриманням принципово поліпшених фізико-хімічних характеристик порівняно з характеристиками вихідних полімерів та оксидів [1]. Ці гібридні матеріали є перспективними для впровадження у виробництво електронних приладів завдяки добрим електронним, магнітним та оптичним властивостям.

Поліанілін (ПАН) – яскравий представник класу електропровідних полімерів, що поєднує можливість набування за допомогою механізму легування різноманітних форм із властивими йому високими значеннями питомої електропровідності, термічної стійкості, хімічної стабільності, обмеженої розчинності, здатності добре змішуватися з різними полімерами, завдяки чому підвищується технологічність при переробці. З огляду на такі цінні властивості ПАН, як хімічна чутливість та багатобарвний електрохромізм, які є необхідними характеристиками компонентів електронних приладів, хемота біосенсорів тощо, ці матеріали мають нині широке застосування.

Титан(IV) оксид, особливо нанорозмірного масштабу, завдяки своїм унікальним оптичним та електричним властивостям широко використовується у різних галузях [2]. Фотокаталітична активність TiO_2 досить висока при сонячному (ультрафіолетовому) освітленні. Потреба зміни діапазону довжини хвиль для збудження електрона при нижчих за 3,2 eV значеннях енергії забороненої зони зумовлює актуальність пошуку ефективних речовин-сенсibilізаторів. Поліанілін, маючи значну електропровідність і здатність при переході з однієї форми в іншу набувати різного забарвлення [3],

© М.М. ЯЦИШИН, Є.П. КОВАЛЬЧУК,
А.С. КУНЬКО, В.Ю. КУНЬКО,
Х.С. БЕСАГА, 2011

характеризується низькою енергією забороненої зони (2,8 eV) і може бути добрим сенсibiliзатором TiO_2 [4]. Модифікація поверхні TiO_2 поліаніліновим нанощаром значно підвищує його каталітичну активність [4, 5].

Окиснення аніліну (Ан) здійснюють за допомогою традиційних окисників, поміж яких $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [6], а також пульсуючою плазмою [7] при збудженні радикалів γ -опроміненням [8] чи ультразвуком [9] за наявності у реакційному середовищі дисперсного пігменту. Останнім часом показано можливість фотокаталітичного окиснення Ан нанодисперсним TiO_2 [10].

Ці методи зазвичай є багатостадійними. Мікро- чи нанорозмірний TiO_2 здебільшого синтезують заздалегідь. Поліаніліновий шар на поверхню TiO_2 наносять як без попередньої модифікації поверхні [11], так і після модифікації, наприклад γ -амінопропілтриетоксисиланом [12].

Нанокompозитні матеріали на основі ПАН і TiO_2 активно досліджують і широко застосовують у різних галузях техніки [8, 13], електроніки [14, 15], при виробництві хемо- та біосенсорів [16, 17], а також як компоненти антикорозійних захисних шарів [18] і захисних екранів різного призначення [19].

Для синтезу таких композитів розроблено ряд методик, серед яких переважно хімічні та електрохімічні способи [14, 16, 20]. Зазвичай ПАН на поверхні дисперсної фази отримують у кислому середовищі [21, 22], зокрема у присутності TiO_2 [23].

Залежно від методу синтезу одержують композити ПАН/ TiO_2 із поверхневим поліаніліновим шаром різного ступеня кристалічності й різної структури, наприклад, оболонки завтовшки 30 нм [4, 12, 24], мікрострижнів діаметром 0,2–0,5 мкм і завдовжки кілька мікрометрів [8], довгих нанониток діаметром 80–100 нм [21]. Наявність кристалічного нано- TiO_2 сприяє підвищенню кристалічності полімерної фази на поверхні дисперсних частинок [20, 21].

Отримані композити можуть мати магнітні властивості [25], а також бувають як електропровідниками [21], так і діелектриками [24].

У зазначених роботах ідеться переважно про малі добавки TiO_2 .

Експериментальна частина

У дослідженні було використано метатитанову кислоту H_2TiO_3 марки «х.ч.», анілін фірми «Aldrich», попередньо перегнаний у вакуумі, натрій пероксодисульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ фірми «Aldrich». Розчини хлоридної кислоти готували у дистильованій воді із фіксагалів виробництва Черкаського державного заводу хімічних реактивів.

Синтез TiO_2 (анатазу) здійснювали твердофазовим методом, що ґрунтується на реакції дегідратації метатитанової кислоти H_2TiO_3 при її прожарюванні у муфельній печі із подальшим ізотермічним витриманням при 500 °С протягом 2 год, після чого зразок охолоджували в ексикаторі. Розмір частинок TiO_2 визначали за зображеннями, зробленими за допомогою сканувального електронного мікроскопа.

Зразки ПАН та композиту ПАН/ TiO_2 одержували хімічним окисненням аніліну $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ у водних 0,5 М розчинах HCl . Співвідношення Ан: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ становило 1:1,1. Титан(IV) оксид у кількості 1 г вносили до 50 мл розчину Ан у 0,5 М HCl , охолодженого до $2\pm 0,5$ °С, піддавали дії ультразвуку протягом 10 хв і витримували 1 год. До цього розчину додавали порціями по ~0,5 мл розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ у 0,5 М HCl (загальним об'ємом 50 мл) і перемішували реакційну суміш упродовж 1 год при $2\pm 0,5$ °С. Після цього реакційну суміш витримували 24 год за кімнатної температури, фільтрували, осад промивали 250 мл дистильованої води до нейтрального значення рН і сушили у вакуумі при 60 ± 1 °С та розрідженні $0,9\pm 0,05$ кгс/см².

Для дослідження термічної стійкості зразків ПАН та ПАН/ TiO_2 використовували дериватограф марки Q-1500 D. Маса зразків становила 200 мг, швидкість нагрівання – 10 °/хв, температурний діапазон – 20–900 °С, атмосфера – повітря, точність методу – $\pm 0,5\%$. Дифрактограми зразків реєстрували на дифрактометрі марки ДРОН-3 із CuK_α -випромінюванням ($\lambda = 1,54$ Å).

Для отримання зображень зразків наноконструктури використали сканувальний електронний мікроскоп марки «Jeol» JSM-6400 з паралельним пучком електронів з енергією 3 кВ та інтегровану програму. Відстань від джерела електронів до поверхні зразка становила 3–4 мм.

Отримані результати та обговорення їх

Наведені у літературі результати досліджень стосуються переважно незначного вмісту TiO_2 у композитах ПАН/ TiO_2 та умов спеціальної підготовки зразків титан(IV) оксиду. Ми здійснили синтез при сумірних кількостях Ан та TiO_2 (1:1) без особливої попередньої підготовки TiO_2 .

На рис. 1 наведено дифрактограми досліджених зразків. Дифрактограма зразка ПАН характерна для емеральдинової солі (HCl) поліаніліну, про що свідчить інтенсивність піка при $2\theta = 25,6^\circ$. Гострий дифракційний пік при $2\theta = 25,6^\circ$ у зразку ПАН говорить про вищу періодичність ділянок із вертикальною орієнтацією ланцюгів макромолекул завдяки іонам легувальної речовини [26]. Піки при $2\theta = 14,9; 21,4; 25,6; 27,6; 29,6$ і $34,5^\circ$ характерні для кристалічної структури сполуки ПАН–HCl [27].

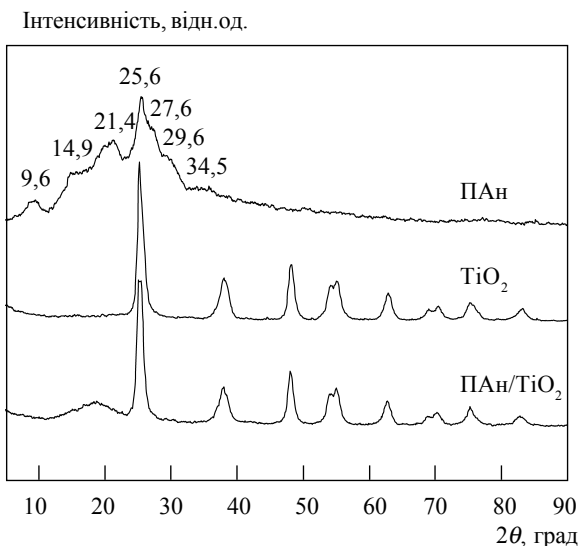


Рис. 1. Дифрактограми зразків ПАН, TiO_2 та ПАН/ TiO_2

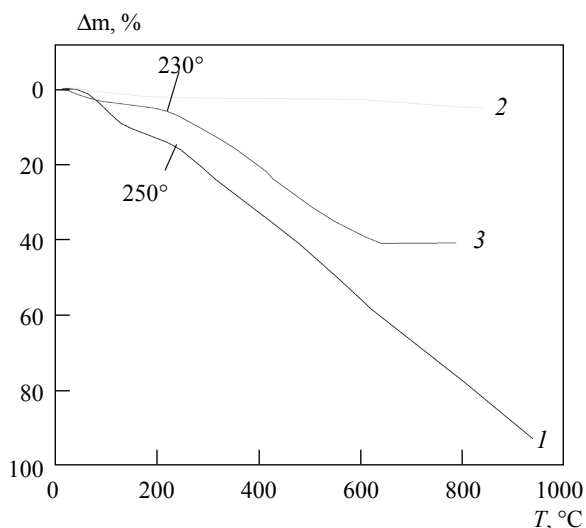


Рис. 2. Криві втрати маси зразками ПАН (1), TiO_{21} (2) та ПАН/ TiO_2 (3)

Таблиця. Втрата маси зразками TiO_2 , ПАН та ПАН/ TiO_2

Температура, °C	Зразки (Δm, %)		
	TiO_2	ПАН	ПАН/ TiO_2
200	2,2	12,5	5,7
400	2,7	32,0	31,5
700	4,1	66,5	41,0

Дифрактограма композиту свідчить, що ПАН осаджено на поверхні наночастинок TiO_2 . Дифракційні піки, властиві поліаніліну, практично відсутні, а менша інтенсивність піка при $2\theta = 25,3^\circ$ підтверджує високу кристалічність ПАН, сформованого на частинках TiO_2 [15, 20, 21], при цьому широкі слабкі дифракційні піки, за винятком аморфного гало при $2\theta \approx 19^\circ$ ПАН, зникають [21].

На рис. 2 зображено одержані методом термогравіметричного аналізу (ТГА) криві втрати маси зразками. Як видно з рисунка, процес втрати маси є багатостадійним. Зразок TiO_2 при нагріванні у дослідженому інтервалі температур втрачає ~4,5% маси, що говорить про його високу термічну стабільність. Зразок ПАН за температури 900 °C розкладається на 91%. Розклад поліаніліну на поверхні частинок TiO_2 на 100% до температури 700 °C підтверджує каталітичний вплив частинок титан діоксиду на

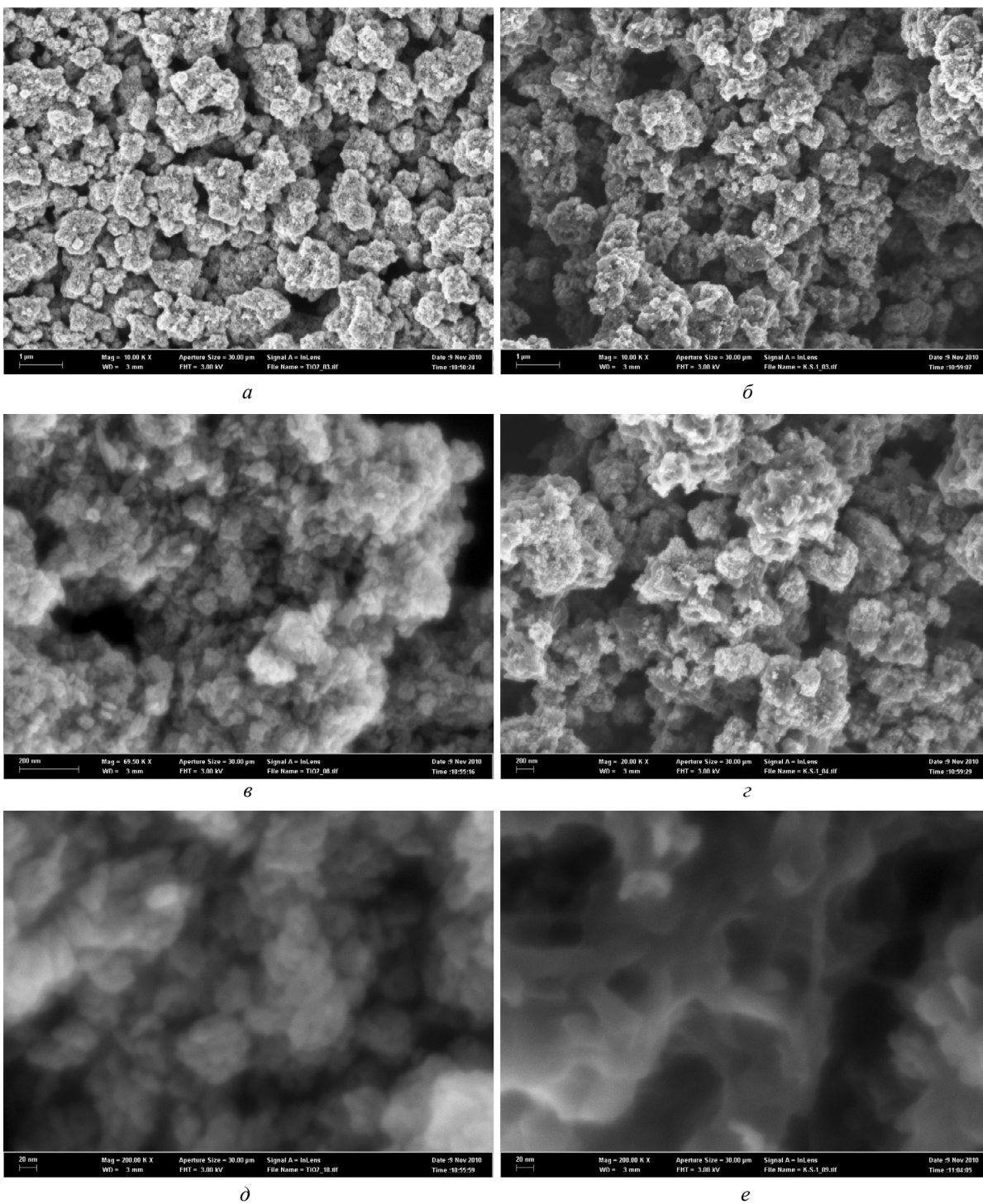


Рис. 3. СЕМ-зображення зразків *a, в, д* – TiO_2 ; *б, г, е* – PAN/TiO_2 . Збільшення, рази: *a, б* – $\times 10\,000$; *в* – $\times 69\,500$; *г, е* – $\times 200\,000$

процес термодеструкції ПАН. До температури 700 °С вихідний ПАН розкладається приблизно на 60%.

Аналіз ТГ-кривих досліджених зразків (див. таблицю) дає підстави зробити висновок, що співвідношення ПАН із TiO_2 у складі композиту практично сумірне.

Композит є менш термостійким: його розклад починається при 230 °С, тоді як термодеструкція ПАН – при ~250 °С (рис. 2). Зміщення температури початку деструкції ПАН може бути зумовлено каталітичним впливом TiO_2 .

На рис. 3 наведено СЕМ-зображення TiO_2 та композиту ПАН/ TiO_2 . Як видно із рис. 3д, поліанілін утворює просторову наносітку із включеними окремими нанорозмірними (~20 нм) частинками й агломератами частинок TiO_2 (60–120 нм).

Частинки TiO_2 без попереднього ультразвукового диспергування утворюють агломерати різної форми та розмірів (рис. 3а, в, д). Діаметр ниток сітки становить 20–30 нм.

Висновки

Синтезовано наноккомпозит ПАН/ TiO_2 та досліджено його структуру й термічну стійкість. Композит є менш термостійким порівняно з вихідним ПАН, що, очевидно, зумовлено каталітичним впливом TiO_2 на процес термодеструкції поліанілінового шару на поверхні пігменту при нагріванні. Поліанілін покриває поверхню частинок TiO_2 тонким шаром та утворює просторову наносітку між частинками оксиду й агломератами їх.

Химическим синтезом получен наноккомпозит полианилин/наноразмерный TiO_2 и исследованы его свойства с помощью рентгенофазового и термогравиметрического анализа. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что полианилин образует нанослой на поверхности дисперсных частиц TiO_2 и пространственную наносетку, содержащую частицы диоксида. Установлено, что кристаллический TiO_2 способствует образованию высококристаллического полианилина на поверхности дисперсной фазы.

Ключевые слова: полианилин, наноккомпозит полианилин/ TiO_2 , кристаллическость, термическая стабильность

The polyaniline/nanosized titanium(IV) oxide nanocomposite has been synthesized chemically and its properties were studied by X-ray diffraction and thermogravimetric methods. The analysis of scanning electronic microscopy images shown that polyaniline forms thin nanolayer on the surface of the particles of dispersed TiO_2 and 3D-nanonet. It was determined that the crystalline TiO_2 favours the formation of the high-crystalline polyaniline on the surface of the dispersed phase.

Key words: polyaniline, polyaniline/titanium dioxide nanocomposites, crystallinity, thermal stability

1. Gangopadhyay R., De A. Conducting Polymer Nanocomposites: A Brief Overview // Chem. Mater. – 2000. – 12, № 3. – P. 608–622.
2. Chen X., Mao S.S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications // Chem. Rev. – 2007. – 107. – P. 2891–2959.
3. Nicolas-Debarnot D., Poncin-Epaillard F. Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors // Anal. Chim. Acta. – 2003. – 475. – P. 1–15.
4. Uniform TiO_2 -PANI composite capsules and hollow spheres / Wang X., Tang S., Zhou C. et al. // Synth. Met. – 2009. – 159. – P. 1865–1869.
5. Preparation of polyaniline-modified TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light illumination / Li X., Wang D., Cheng G. et al. // Appl. Catalysis. B: Environment. – 2008. – 81. – P. 267–273.
6. Surface modification of TiO_2 nanoparticles by polyaniline / Li X., Chen W., Bian C. et al. // Appl. Surf. Sci. – 2003. – 217. – P. 16–22.
7. Fabrication of polyaniline/ TiO_2 heterojunction structure using plasma enhanced polymerization technique / Ameen S., Ansari S.G., Song M. et al. // Superlatt. Microstruct. – 2009. – 46. – P. 745–751.
8. Preparation of conducting polyaniline/ TiO_2 composite submicron-rods by the γ -radiolysis oxidative polymerization method / M.R. Karim, J.H. Yeum, M.S. Lee, K.T. Lim // React. Funct. Polym. – 2008. – 68. – P. 1371–1376.
9. Kumar R.V., Diamant Y., Gedanken A. Sonochemical Synthesis and Characterisation of Nanometer-Size Transition Metal Oxides from Metal Acetates // Chem. Mater. – 2000. – 12, N 8. – P. 2301–2305.
10. Photochemical removal of aniline in aqueous solutions: Switching from photocatalytic degradation to photo-enhanced polymerization recovery / Tang H., Li J., Bie Y. et al. // J. Hazardous Mater. – 2010. – 175. – P. 977–984.
11. Zhang L., Wan M., Wei Y. Polyaniline/ TiO_2 microspheres prepared by a template-free method // Synth. Met. – 2005. – 151. – P. 1–5.
12. Chuang F.Y., Yang S.-M. Titanium Oxide and polyaniline Core-Sphel Nanocomposites // Synth. Met. – 2005. – 152. – P. 361–364.

13. *Plasma-enhanced* polymerized aniline/TiO₂ dye-sensitized solar cells / Ameen S., Akhtar M.S., Kim G.-S. et al. // *J. Alloys Comp.* – 2009. – **487**. – P. 382–386.
14. *Li Y., Hagen J., Haarer D.* Novel photoelectrochromic cells containing a polyaniline layer and a dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ photovoltaic cell // *Synth. Met.* – 1998. – **94**. – P. 273–277.
15. *Bian C., Yu A., Wu H.* Fibriform polyaniline/nano-TiO₂ composite as an electrode material for aqueous redox supercapacitors // *Electrochem. Commun.* – 2009 – **11**. – P. 266–269.
16. *Polyaniline–TiO₂* nano-composite-based trimethylamine QCM sensor and its thermal behavior studies / Zheng J., Li G., Ma X. et al. // *Sens. Actuators B.* – 2008. – **133**. – P. 374–380.
17. *Influence* of polymerization temperature on NH₃ response of PANI/TiO₂ thin film gas sensor / Tai H., Jiang Y., Xie G. et al. // *Sens. Actuators B.* – 2008. – **129**. – P. 319–326.
18. *Conducting* polyaniline–nano-TiO₂ composites for smart corrosion resistant coatings / Radhakrishnan S., Siju C.R., Mahanta D. et al. // *Electrochim. Acta.* – 2009. – **54**. – P. 1249–1254.
19. *Microwave* absorption behaviors of polyaniline nanocomposites containing TiO₂ nanoparticles / S.W. Phang, M. Tadokoro, J. Watanabe, N. Kuramoto // *Curr. Appl. Phys.* – 2008. – **8**. – P. 391–394.
20. *Preparation* of TiO₂/polyaniline nanocomposite from a lyotropic liquid crystalline solution / Shi L., Wang X., Lu L. et al. // *Synth. Met.* – 2009. – **159**. – P. 2525–2529.
21. *Bian C., Yu Y., Xue G.* Synthesis of Conducting Polyaniline/TiO₂ Composite Nanofibres by One-step In Situ Polymerization Method // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2007. – **104**. – P. 21–26.
22. *Ковальчук С.П., Яцишин М.М., Думанчук Н.Я.* Хемічний синтез наноструктурованого поліаніліну та його застосування // *Праці НТШ. Хемія і біохемія.* – 2008. – **21**. – С. 108–122.
23. *In situ* template polymerization of aniline on the surface of negatively charged TiO₂ nanoparticles / Kim B.-S., Lee K.-T., Huh P.-H. et al. // *Synth. Met.* – 2009. – **159**. – P. 1369–1372.
24. *Synthesis* and dielectric properties of polyaniline/titanium dioxide nanocomposites / T.-C. Mo, H.-W. Wang, S.-Y. Chen, Y.-C. Yeh // *Ceram. Intern.* – 2008. – **34**. – P. 1767–1771.
25. *Electrical, structural and magnetic* properties of polyaniline/pTSA-TiO₂ nanocomposites / Nagaraja M., Pattar J., Shashank N. et al. // *Synth. Met.* – 2009. – **159**. – P. 718–722.
26. *Li X.* Improving the electrochemical properties of polyaniline by co-doping with titanium ions and protonic acid // *Electrochim. Acta.* – 2009. – **54**. – P. 5634–5639.
27. *Yang J., Ding Y., Zhang J.* Uniform rice-like nanostructured polyanilines with highly crystallinity prepared in dodecylbenzene sulfonic acid micelles // *Mater. Chem. Phys.* – 2008. – **112**. – P. 322–324.