

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИАНИЛИНА С ДВУОКИСЬЮ ТИТАНА

Композиты полианилина с неорганическими наполнителями нашли широкое применение в технике из-за ряда полезных свойств. В частности, композиты с двуокисью титана используются для различного типа датчиков, пьезоэлектрических материалов [1,2]. Наиболее перспективны нанокompозиты полианилина с двуокисью титана, размер частиц которых находится в пределах 10-100 нм. Эти материалы обладают высокой чувствительностью к свету и каталитической активностью, что позволяет применять их для фотоэлектрохимических преобразователей солнечной энергии в электричество и для очистки воздуха от некоторых вредных примесей [3, 4]. Методы синтеза указанных композитов сводятся к полимеризации анилина в суспензии порошков двуокиси титана (рутила или анатеза) заданного размера, обычно более 100 нм [2].

Нами разработан способ получения высокопроводящих наноразмерных композитов полианилина с двуокисью титана (PANi-TiO₂). Суть метода заключается в химической полимеризации анилина в присутствии наноразмерных частиц TiO₂, полученных (in situ) в процессе синтеза. Образование наноразмерных частиц TiO₂ и поликонденсация анилина совмещены в одном реакторе. Метод получения позволяет регулировать размер частиц TiO₂ от 10 до 300 нм и его содержание в нанокompозите изменением параметров синтеза – температуры, концентрации реагентов и кислотности среды. Показано, что скорость поликонденсации анилина растет в присутствии частиц TiO₂ размером 15-30 нм почти в два раза (рис. 1). По данным энергодисперсной рентгеномикрокопии и весового анализа, полученные полимеры, в зависимости от количества наночастиц в реакционной среде, содержат до 60% TiO₂. Из соотношения содержания титана к кислороду, которое находится в пределах 0.3-0.4, следует, что в композите содержится до 30% гидроксипроизводных титана – Ti (OH)_x, количество которых зависит от температуры сушки образцов.

Размер образующихся частичек композита не превышал 50 нм. Исследование морфологии, по данным сканирующей электронной микроскопии, показывает высокую однородность наноматериала, состоящего в основном из глобулярных части, размер которых находится в пределах 35-55 нм и может регулироваться в процессе синтеза (рис. 2).

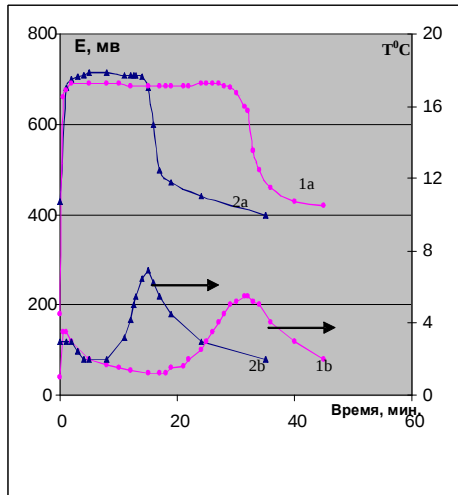


Рис. 1. Кинетика синтеза полианилина (1) и нанокompозита (2) по изменению потенциала (а), температуры (б).

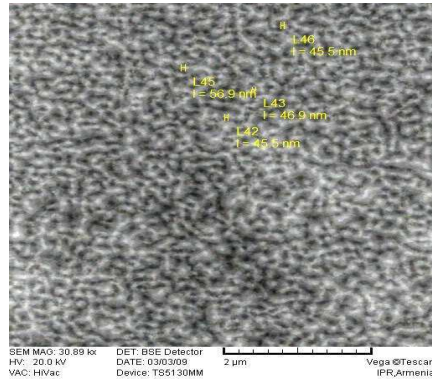


Рис. 2. Нанокompозит полианилина, содержащий 37.5 вес.% двуокиси титана.

Исходя из того, что PANi не удастся полностью экстрагировать из композита, мы предполагаем, что рост PANi начинается на поверхности TiO_2 и связан с ним химически. Взаимодействие полианилина со стеклом, сажей, графитом и другими наполнителями, по-видимому, осуществляется на первой стадии синтеза в процессе образования ион-радикала анилина или димера [5]. Электропроводность допированных нанокompозитов уменьшается от 0.1 до $0.005 \text{ (ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ с увеличением содержания двуокиси титана.

Распылением свежих гелей нанокompозита в токе воздуха или центрифугированием получены покрытия с низкой адгезией на различных подложках – стекле, высокопроводящей пленке двуокиси олова. Качество пленок намного улучшается при осаждении пленок химическим методом.

ՊՈԼԻԱՆԻԼԻՆԻ ՆԱՆՈԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ՏԻՏԱՆԻ ԵՐԿՕՔՍԻՂԻ ՀԵՏ

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ, Տ. Լ. ՀԱԽԱԶԱՐՅԱՆ և Մ. Ի. ՀԱԿՈԲՅԱՆ

Մեր կողմից մշակված է տիտանի երկօքսիդի հետ պոլիանիլինի բարձր հադորդականությամբ նանոկոմպոզիտների (PANI-TiO_2) ստացման եղանակը: Մեթոդի էությունը կայանում է նրանում, որ անիլինի քիմիական պոլիմերացումը տեղի է ունենում սինթեզի ընթացքում ստացված (in situ) TiO_2 -ի նանոչափ մասնիկների ներկայությամբ: TiO_2 -ի նանոչափ մասնիկների առաջացումը և անիլինի պոլիկոնդենսացումը տեղի են ունենում նույն ռեակտորի մեջ: Ստացման մեթոդը թույլ է տալիս սինթեզի պարամետրերի՝ ջերմաստիճանի, ռեագենտների կոնցենտրացիայի և միջավայրի թթվայնության փոփոխմամբ կարգավորել TiO_2 -ի մասնիկների չափը 10-ից մինչև 300 նմ և նանոկոմպոզիտի մեջ նրա պարունակությունը: Ցույց է տրված, որ 15-30 նմ չափեր ունեցող TiO_2 -ի մասնիկների ներկայությամբ անիլինի պոլիկոնդենսման արագությունն աճում է զրեթե երկու անգամ:

Ըստ էներգոդիսպերս ռենտգենոմիկրոսկոպիայի և կշռային անալիզի տվյալների, ստացված պոլիմերները, կախված ռեակցիոն միջավայրում գտնվող նանոմասնիկների քանակությունից, պարունակում են մինչև 60% TiO_2 : Լցոնների հետ պոլիանիլինի փոխազդեցությունը, ըստ երևույթին, տեղի է ունենում սինթեզի առաջին փուլում՝ անիլինի կամ դիմերի իոն-ռադիկալի առաջացման ընթացքում: Տիտանի երկօքսիդի պարունակության մեծացմանը զուգընթաց դրսևացված նանոկոմպոզիտների էլեկտրահաղորդականությունը փոքրանում է 0,1-ից մինչև 0,005 (ohm·սմ)⁻¹:

SYNTHESIS NANOCOMPOSITES OF POLYANILINE WITH DIOXIDE OF THE TITAN

H. A. MATNISHYAN, T. L. HAKHAZARYAN and M. I. HAKOPYAN

Yerevan Research Institute of Optical and Physical Measurements CJSC

5a Ara Sargsyan, 0031, Yerevan, Armenia

E – mail: hakobm@rambler.ru

We developed new methods of synthesis of reception highly conductivity nanodimensional composites of polyaniline with dioxide of the titan. The essence of a method consists in chemical polymerization of aniline at presence nano particles TiO_2 received in situ during synthesis. Formation nanoparticles of TiO_2 and polycondensation of aniline combined in the same reactor. The method of reception allows regulating the size of particles TiO_2 from 10 up to 300 nm and its contents in a composite change of parameters of synthesis – temperatures, concentration of reagents and acidities. Synthesized composites were stable homogeneous suspensions with particle size 50-60 nm. The dc conductivity of samples was in the range from 1 to $10^{-3} \text{ Ohm} \cdot 1\text{cm}^{-1}$ and decreases with growth of titanium dioxide concentration.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Luo J., Huang H.G., Zhang H.P., Wu L.L., Lin Z.H., Hepe M. // Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2000, v. 3, p. 249.
- [2] Prakash R., Somani R., Marimuthu U.P., Mulik S.R., Sainkar D.P. Amalnerkar // Synthetic Metals, 1999, v.106, №1, p. 45.
- [3] Jinzhang Gao, Shengying Li, Wu Yang, Gang Ni, Lili Bo // J. Mater. Sci., 2007, v. 42, p.3190.
- [4] Xiuqin Zhang, Guolun Yan, Hanming Ding, Yongkui Shan // Materials Chemistry and Physics, 2007, v. 102, p. 249.
- [5] Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л. // Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, №5, с. 801.

Երևանский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений
Армения, 0031, Ереван, ул. Саркисяна, 5а

E-mail: hakobm@rambler.ru

Поступило 27 VIII 2009

А. А. МАТНИШЯН
Т. Л. АХНАЗАРЯН
М. И. АКОПЯН