

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №1, 2013 Химический журнал Армении

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:547.551

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИАНИЛИНА С НЕКОТОРЫМИ ОК-
СИДАМИ ЛАНТАНОИДОВ

А. А. МАТНИШЯН, Т. Л. АХНАЗАРЯН, Т. Т. ХАЧАТРЯН И Т. В. АРУТЮНЯН

Ереванский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений
Армения, 0031, Ереван, ул. Саркисяна, 5а
Факс: (374-10)741702 E-mail:hakobm@rambler.ru

Поступило 2 XI 2012

Предложен новый метод получения наноразмерных электропроводных композитов полианилина с некоторыми оксидами лантаноидов. Поликонденсация анилина и синтез его композитов с Nd_2O_3 , Er_2O_3 и Yb_2O_3 совмещены в одном реакторе. Метод позволяет регулировать содержание Ln_2O_3 в композитах и размеры частиц в пределах от 50 до 300 нм в зависимости от условий синтеза (температуры, pH среды и концентрации реагентов). Получены композиты с ядром из полианилина и оболочкой из Ln_2O_3 , ядром из Ln_2O_3 и оболочкой из полианилина. Определены состав, электропроводность полученных образцов, исследована их морфология на электронном сканирующем и атомно-силовом микроскопах.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылок 11.

Благодаря ряду полезных свойств композиты полианилина (PANI) с неорганическими наполнителями нашли широкое применение в электронике и электротехнике. Гибридные материалы, состоящие из органических и неорганических наноконпонентов, особенно востребованы в микроэлектронике [1-4]. Они обладают чувствительностью к свету и различным газам, каталитической активностью. В частности, наноконкомпозиты PANI с TiO_2 используются для изготовления фотоэлектрических преобразователей, различного типа датчиков, пьезоэлектрических материалов [2]. Композиты, содержащие SnO_2 и CeO_2 , являются хорошими катализаторами окисления метанола [4], сенсорами, например, для H_2O_2 [5,6], используются в нелинейной оптике [7]. Методы синтеза наноконкомпозитов PANI с окислами металлов, в основном, сводятся к полимеризации анилина

на (Ani) в суспензии порошков наполнителя заданного размера [8]. Усовершенствованный метод, позволяющий регулировать размер наночастиц, заключается в химической полимеризации Ani в кислых средах в присутствии наноразмерных частиц, например TiO_2 , SnO_2 , полученных (in situ) в процессе синтеза [9].

В последние годы нанокompозиты редкоземельных металлов вызывают повышенный интерес [7, 10]. Это обусловлено их применением в качестве люминесцентных материалов, для лазеров и различных датчиков, что связано с возможностью перехода электронов в 4f-орбиталях. Синтез и свойства нанокompозитов PAni с Ln_2O_3 недостаточно исследованы, получение их известными методами затруднено, а в случае с Nd_2O_3 оказалось невозможным, т. к. Ln_2O_3 частично или полностью растворяются при проведении синтеза, выделении и очистке наноматериалов.

В данной работе мы описали получение высокопроводящих композитов Er_2O_3 и Yb_2O_3 с PAni известными методами, кроме того, описали новый метод получения наноразмерных композитов Nd_2O_3 , Er_2O_3 и Yb_2O_3 с PAni и исследовали некоторые свойства полученных материалов.

Суть предложенного метода заключается в том, что на первой стадии процесс поликонденсации Ani проводится в кислых средах ($\text{pH} \leq 1$) для получения высокопроводящих полимеров заданной морфологии и размера частиц. На второй стадии процесса в том же реакторе на поверхности наноразмерных частиц PAni осаждали окислы лантаноидов в основных средах изменением кислотности среды в пределах pH от 7 до 9.

Экспериментальная часть

Ani квалификации «х. ч.» перед синтезом перегоняли под вакуумом ($n_D^{25}=1,583$), H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS), Nd_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 , KOH марки «х.ч.» и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ («ч.») использовали без дополнительной очистки.

Методика приготовления композитов.

1. Синтез композитов проводили аналогично методике [8] в стеклянном реакторе, снабженном платиновым и стеклянным («ЭСЛ-43-07») электродами, присоединенными к потенциометру «Иономер ФТ-74», и механической мешалкой. Готовили раствор 1 мл (0.011 моля) Ani в 60 мл 0.5 М H_2SO_4 . Через 5-10 мин прибавляли при интенсивном перемешивании рассчитанное количество (0.25 г) Er_2O_3 или Yb_2O_3 с размерами частиц ≈ 300 нм, охлаждали до 0°C . К полученной суспензии прибавляли 30 мл раствора 2.5 г (0.011 моля) APS в 0.25 М H_2SO_4 . Процесс синтеза контролировали по изменению температуры и окислительно-восстановительного потенциала открытой цепи реакционной системы [11]. Через час после достижения потенциала 400 мВ полученную суспензию фильтро-

вали, отжимали под вакуумом, промывали 2-3 ч водой и сушили в течение 16 ч при температуре 50°C, далее под вакуумом при 55-110°C в течение 8 ч. Получили композит в форме эмеральдиновой соли PAni (EMS), электропроводность которого составила $3.5-4 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Для приготовления композита эмеральдинового основания (ЕМ) полученную пасту обрабатывали 50 мл 4 М NH₃ в течение 16 ч, осадок фильтровали, промывали водой и сушили в течение 16 ч при температуре 50°C. Электропроводность композита ЕМ меньше $10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

2. В описанном выше реакторе растворили 1 мл (0,011 моля) Ani в 60 мл 0,5 М H₂SO₄. К полученному раствору через 5-10 мин при интенсивном перемешивании прибавляли рассчитанное количество (0.25 г) Nd₂O₃, Er₂O₃ или Yb₂O₃ с размерами частиц ≈300 нм, перемешивали до растворения, охлаждали до 0°C и прибавляли 30 мл раствора 2,5 г (0.011 моля) APS в 0.25 М H₂SO₄. После достижения окислительно-восстановительного потенциала системы до 400 мВ к полученной суспензии PAni прибавляли 8.5 г КОН до pH≈9 и продолжали интенсивно перемешивать механической мешалкой или гомогенизатором со скоростью 750-1000 об/мин в течение 1 ч, затем полученную суспензию фильтровали и промывали водой в течение 2-3 ч. Полученную пасту отжимали под вакуумом и сушили, как описано выше. Электропроводность нанокompозита ЕМ меньше $10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Для приготовления композита EMS полученный порошок обрабатывали газообразным HCl при атмосферном давлении в течение 2 ч. Электропроводность композита EMS составила $5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Состав композитов PAni с исследованными окислами можно варьировать изменением соотношения Ani и окисла. Условия синтеза, выход и некоторые свойства полученных продуктов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры синтеза, выход и некоторые свойства полученных продуктов

№ син.	Основные компоненты синтеза Ani/Ln ₂ O ₃ , г		Скорость реакции, моль/л·мин·10 ⁻³	Выход композита EMS/ЕМ, г	Содерж. Ln ₂ O ₃ , %	Степ. доп., %	Электропроводность объем./поверх., (Ом·см) ⁻¹ ·10 ⁻³	
1*	Ani	1.02/-	3	0.94/0.75	—	21	25	—
2*	Ani/Nd ₂ O ₃	1.02/0.05	3.1	1.18/0.76	следы	22	3.6	—
3**	Ani/Nd ₂ O ₃	1.02/0.25	3.3	1.36/1.02	26.5	25	17	500
4*	Ani/Er ₂ O ₃	1.02/0.05	3	1.2/0.78	2.36	21	3.4	—
5*	Ani/Er ₂ O ₃	1.02/0.25	3.1	1.18/0.92	18.5	22	3.6	18
6**	Ani/Er ₂ O ₃	1.02/0.25	3.6	1.36/1.1	31.8	24	16	220
7*	Ani/Yb ₂ O ₃	1.02/0.05	3	1.2/0.78	2.06	21	3.4	—
8*	Ani/Yb ₂ O ₃	1.02/0.25	3.1	1.23/0.98	23.5	21	4	30
9**	Ani/Yb ₂ O ₃	1.02/0.25	3.6	1.36/1.1	31.8	24	50	310

* Синтез композита по методике 1, ** Синтез композита по методике 2.

Кинетику каждой стадии синтеза контролировали по изменению разности потенциалов открытой цепи платинового и стандартного электрода согласно методике [11] и одновременно термохимически по изменению температуры экзотермического процесса синтеза в изотермических условиях (рис. 1). Среднюю скорость поликонденсации определяли по уравнению $W=[\text{Ani}]/\tau$, где $[\text{Ani}]$ – исходная концентрация анилина, τ – время полного расходования окислителя. Измерения объемной и поверхностной электропроводности EMS проводили на таблетках с площадью $0,4 \text{ см}^2$ и толщиной $0,1 \text{ см}$, полученных прессованием порошков при давлении 60 МПа по стандартной методике.

Морфология поверхности нанокомпозитов и его элементный состав исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM), оборудованного микроаналитической системой для энергодисперсионного рентгеновского (EDX) микроанализа “INCA Energy 300”, позволяющего детектировать все химические элементы, начиная с бора, а также атомно-силового микроскопа (“AFM, Jeol JSM-1800> Japan” с приставкой Oxford MathScan). Количественный элементный анализ производился путем обработки рентгеновских спектров, полученных из различных областей поверхности образца, и на анализаторе; содержание окислов в композите определяли также весовым методом по выходу композита.

В табл. 2 приведены средние значения содержания химических элементов методом EDX анализа в полученных образцах, синтезированных по методике 1.

Результаты и обсуждение

Для получения композитов с ядром из окислов Er_2O_3 и Yb_2O_3 и оболочкой из PAni мы использовали методику 1. Эта методика позволяет на любой поверхности осаждать PAni заданной морфологии и проводимости. Исследования показали, что синтез PAni на поверхности частиц Er_2O_3 и Yb_2O_3 можно осуществлять в кислых средах с регулированием молекулярной массы PAni в пределах 30000-100000. Скорость поликонденсации Ani мало зависит как от присутствия, так и от концентрации указанных окислов (рис. 1). Исследование морфологии композита SEM показывает, что полученные по методике I композиты состоят, в основном, из глобулярных частиц PAni с размером 50-150 нм (рис. 2). Морфологии композитов идентичны, т. к. по условиям синтеза PAni формируется на поверхности ядра оксидов и находится в оболочке. Как видно из рис. 2, в процессе синтеза получается композит с включением более крупных образований – глобул PAni, количество которых зависит от условий проведения реакции. Выход композитов $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{PAni}$ и $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{PAni}$ падает с увеличением кислотности и времени реакции, т. к.

Таблица 2

Элементный состав полученных композитов EMS методом EDX анализа

№	Образец	Элементный состав, весовой / атомный, %					
		C	N	O	S	Er	Yb
2	PAni рассчитано для $C_{24}N_4 \cdot SO_4$	64.12/72.33	15.62/15.11	9.61/8.14	6.82/2.88	–	–
		65.46/72.73	12.73/12.12	14.53/12.12	7.28/3.03	–	–
3	PAni/Er ₂ O ₃ рассчитано для $C_{24}N_4 \cdot SO_4 / (Er_2O_3)_{0.05}$	60.29/68.23	18.21/17.68	13.16/11.18	6.51/2.76	1.83/0.15	–
		62.19/69.09	12.09/11.52	14.44/14.52	6.92/2.88	4.37/2	–
4	PAni/Yb ₂ O ₃ рассчитано для $C_{24}N_4 \cdot SO_4 / (Yb_2O_3)_{0.05}$	61.01/68.77	17.62/17.03	13.51/11.43	6.14/2.59	–	1.61/0.13
		62.19/69.09	12.09/11.52	14.42/14.52	6.92/2.88	–	4.39/2

в кислых средах наблюдается частичное растворение окислов. В случае Nd_2O_3 наблюдается полное растворение окисла даже при проведении синтеза в слабокислых средах ($\text{pH} \approx 2-3$). Скорость реакции в этих синтезах соответствует скорости поликонденсации Ani (рис. 1).

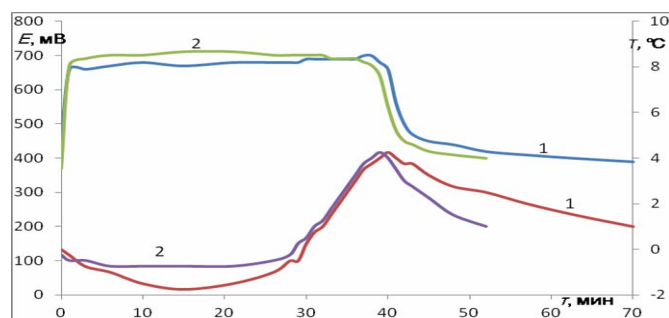


Рис. 1. Кинетика поликонденсации Ani (1) и в присутствии 25 вес. % Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{Er}, \text{Yb}$) (2). $[\text{Ani}]=[\text{APS}]=0,12 \text{ г/л}$

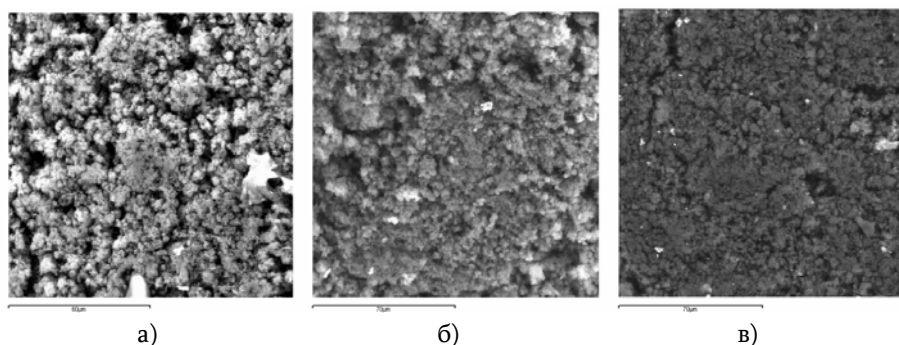


Рис. 2. Морфология композитов, полученная SEM: а) чистого PANi , б) $\text{PANi/Er}_2\text{O}_3$, в) $\text{PANi/Yb}_2\text{O}_3$.

Второй метод синтеза позволяет получать композиты всех указанных окислов осаждением последних на поверхности высокопроводящего PANi ($1-5 \cdot 10^{-2} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$) с размером частиц 50-150 нм. Суть метода заключается в том, что процесс поликонденсации Ani проводили в оптимальных условиях для получения высокопроводящего PANi заданной морфологии и размера частиц [9]. На первой стадии синтеза образуются глобулы PANi с размером 50-150 нм, на поверхности которых на второй стадии ($\text{pH} \approx 9$, in situ) осаждали гидроксиды указанных лантаноидов ($\text{Ln}(\text{OH})_3$) из растворов их сернокислых солей изменением pH среды. При проведении синтеза в две стадии ожидается получение композитов с ядром из PANi и оболочкой из $\text{Ln}(\text{OH})_3$, которые при высушивании переходят в Ln_2O_3 . Осаждение $\text{Ln}(\text{OH})_3$ начинается уже при $\text{pH} \approx 7$, максимальный выход композитов второго типа наблюдается при $\text{pH} \geq 9$. В зависимости от количества частиц в реакционной среде получены композиты с разным содержанием Ln_2O_3 .

Исследование состава методом EDX показало, что в спектре характеристического рентгеновского излучения полученных образцов присутствуют пики химических элементов C, N, O, S, Er и Yb (табл.2). Содержание азота в композитах больше рассчитанного, т. к. метод EDX, особенно на пленках, дает до 10% ошибки в зависимости от типа подложки. Элементный и весовой анализ материала позволяет точно установить состав композита. Исследования поверхности композита PAni/Nd₂O₃ на атомно-силовом микроскопе показывают, что, как и предполагалось, частицы PAni действительно покрыты оболочкой гидроксида Nd(OH)₃. Элементный анализ показывает увеличенное содержание кислорода, количество которого уменьшается в зависимости от времени и температуры сушки.

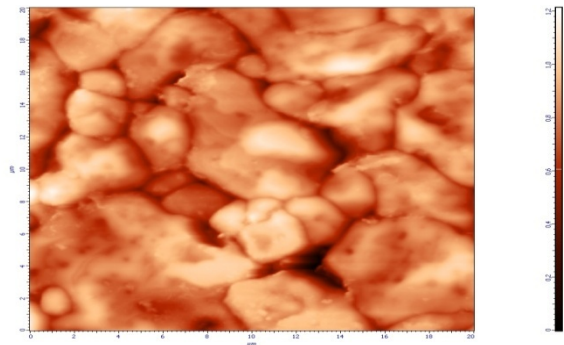


Рис. 3. Морфология композита PAni/Nd(OH)₃, полученная на атомно-силовом микроскопе.

Таким образом, получены нанокompозиты PAni с окислами Nd₂O₃, Er₂O₃ и Yb₂O₃. Разработаны методы, которые позволяют получать однородные проводящие нанокompозиты, состоящие в основном из глобулярных частиц с размерами 50-150 нм, характерных для PAni, покрытых оболочкой из Ln₂O₃ (методика 2), и композиты, в которых частицы Ln₂O₃ покрыты наноразмерными глобулами PAni (методика 1).

Работа выполнена в рамках государственного тематического финансирования РА 2011-2012 г. №11-1d 141.

ԼԱՆԹԱՆՈԻԴՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏ ՊՈԼԻԱՆԻԼԻՆԻ ՆԱՆՈԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐԻ ՄԻՆԵՐ

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ, Տ. Լ. ՀԱԽԱՋԱՐՅԱՆ,
Տ. Տ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Տ. Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Առաջարկվել է լանթանոիդների որոշ օքսիդների հետ պոլիանիլինի էլեկտրահաղորդիչ նանոկոմպոզիտների ստացման նոր եղանակ: Անիլինի պոլիկոնդենսումը և նանոկոմպոզիտների սինթեզը Nd₂O₃, Er₂O₃ և Yb₂O₃-ի հետ իրականացվել է մեկ ռեակտորում: Մեթոդը թույլ է տալիս կարգավորել օքսիդների քանակությունը և մասնիկների չափսերը 50-300 նմ սահմաններում՝ կախված սինթեզի պայմաններից (ջերմաստիճան, միջավայրի pH և ռեագենտների կոնցենտրացիա): Որոշվել են ստացված նմուշների բաղադրությունը և էլեկտրահաղորդականությունը, մորֆոլոգիան հետազոտվել է էլեկտրոնային սքանավորող, ինչպես նաև ատոմա-ուժային մանրադիտակներով:

SYNTHESIS OF POLYANILINE NANOCOMPOSITES WITH SOME OXIDES OF LANTHANIDES

H. A. MATNISHYAN, T. L. HAKHNAZARYAN,
T. T. KHACHATRYAN and T. V. HARUTUNYAN

Yerevan Scientific Research Institute of Optical and Physical Measurements
5a, Sarkisian Str., Yerevan, 0031, Armenia
Fax: (374-10)741702 E-mail:hakobm@rambler.ru

A new method for producing nano-sized polyaniline conductive composites with some lanthanide oxides reported. Polycondensation synthesis of aniline and its

composites with Nd_2O_3 , Er_2O_3 and Yb_2O_3 was combined in a single reactor. The

method allows to regulate the content of oxides in the composites and the particle sizes ranging from 50 to 300 nm depending on synthesis conditions (temperature, pH medium and reactant concentrations). The composition and electrical conductivity of the samples, the morphology were investigated by electron scanning (SEM) and atomic force microscopes (AFM).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ramirez A. P. // Science, 2007, v.9, p.1377.
- [2] Luoa J., Huang H. G., Zhang H. P., Wu L. L., Lin Z. H., Hepel M. // J. of New Materials for Electrochemical Systems, 2000, v.3, p.249.
- [3] Zang X., Yan G., Ding H., Shan Y. // Materials Chemistry and Physics, 2007, v.102, p.249.
- [4] Pang H., Huang Ch., Chen J., Liu Bo, Kuang Y., Zhang X. // Solid State Electrochem., 2010, v.14, p.169.
- [5] Ansari A. A.; Khan M. A. M., Khan M. N., Alrokayan S. A., Alhoshan M., Alsalhi M. S. // J. of Semiconductors, 2011, v.32.
- [6] Ansari A. A., Sumana G.; Khan R.; Malhotra B. D. // J. of Nanoscience and Nanotechnology, 2009, v.9, p.4679.
- [7] Dutta K., De S. K. // Materials Letters, 2007, v.61, p.4967.
- [8] Mohammadi A., Badraghi J., Moghaddam A. B., Ganjkanlou Y., Kazemzad M., Hosseini S., Dinarvand R. // Chem. Eng. Technol., 2011, v.34, p.56.
- [9] Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л., Абагян Г.В., Бадалян Г.Р., Петросян С.И., Кравцова В.Д. // Физика твердого тела, 2011, v.8, p.53.
- [10] Bugayeva N., Robinson J. // Mater. Sci. Technol., 2006, v.22, p.1245.
- [11] Wei Y., Kesvin F. H., Guang W.J. // Polymer, 1994, v.35, p.3572.