

Особенности локальной структуры полимер-неорганического композита ПАНИ/Cu

В.А. Шматко¹, Т.Н. Мясоедова¹, Т.А. Мусеева², А.И. Чечеватов¹,
Г.Э. Яловега¹

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

²Черноморо-Азовская дирекция по техническому обеспечению надзора на море,
Таганрог

Аннотация: Методами рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES и NEXAFS) исследовано локальное атомное и электронное строение нанокompозита ПАНИ/Cu, полученного при полимеризации анилина методом химического окисления в присутствии дигидрата хлорида меди без добавления кислоты. Установлено, что в результате формирования нанокompозита происходит трансформация π электронной подсистемой полимерной цепи и локальной структуры меди. Полианилин в композите частично окислен и протонирован.

Ключевые слова: полианилин, полимер-неорганические композиты, рентгеновская спектроскопия поглощения, электронная структура, электропроводящие полимеры.

Введение

Проводящие полимеры и композиты на их основе, сочетающие в себе химические и механические свойства полимеров (гибкость, прочность и т.д.) и проводящие свойства металлов и проводников сегодня являются предметом широкого круга исследований различных областей науки. Это обусловлено поиском новых перспективных материалов для применения в электронике, сенсорике, топливных элементах и суперконденсаторах и пр. Пожалуй самым распространённым представителем электропроводящих полимеров, обладающих собственной проводимостью, является полианилин (ПАНИ), который может быть получен химическим или электрохимическим методами. В результате синтеза получают макромолекулы ПАНИ, которые формируют систему полисопряжения в результате строгого чередования бензольных колец и атомов азота, находящихся в основной полимерной цепи. Как и другие проводящие полимеры, полианилин может выступать как проводником, так и изолятором. Проводимость полианилина может изменяться в диапазоне от 10^{-10} до 10^1 См/м. Свойства полианилина зависят

от его состояния окисления. Некоторые формы полианилина в зависимости от степени окисления получили собственные названия: полностью окисленный пернигрин, который имеет в своем составе только хиноидный азот, полностью восстановленный лейкоэмальдин, состоящий из бензоидных структур. Наибольший интерес представляет полуокисленный полианилин – эмеральдин, в этом случае окислен каждый второй атом азота полимерной цепочки, включающей чередующиеся хиноидные и бензоидные структуры. Изменение проводимости полианилина достигается допированием полианилина протонными кислотами, либо окислителями, например солями переходных металлов [1-4]. Протонированный полианилин обладает собственной ионной и электронной проводимостью, электрохимической емкостью [5-7].

Свойства ПАНИ и его производных определяются условиями синтеза: температура, реакционная среда, концентрация мономера, соотношение анилин/окислитель, а также типа окислителя и допирующей добавки.

Различные методы синтеза привели к разным соединениям. В работе [8] использование сульфат меди (II) в качестве окислителя для полимеризации анилина привело к образованию композита, морфология которого была образована микроструктурированными цветоподобными частицами ПАНИ, авторы работы предложили восстановление сульфата меди до наночастиц меди, что привело к получению композита ПАНИ-металла, имеющего проводимость, сравнимую с проводимостью соли эмальдин-ПАНИ. Синтез нанокомпозитов ПАНИ/CuCl методом на основе УФ-облучения раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{HCl}$ /анилина позволил получить нанокомпозит, в котором CuCl был диспергирован в матрице ПАНИ в виде кубических кристаллов [9]. Более недавнее исследование системы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ / анилина [10] показало образование металлического композита ПАНИ/ медь с чрезвычайно высоким содержанием меди.

Таким образом, важной задачей для развития методов получения полианилина и композитов на его основе с заданными свойствами является характеристика продуктов полимеризации полианилина, исследование степени окисления полианилина и характера допирования.

В данной работе приведены результаты рентгеноспектральной характеристики электронной структуры композита ПАНИ/Cu, полученных в результате химической полимеризации полианилина без использования кислоты, с добавлением дигидрохлорида меди.

Методы

Синтез образцов. Нанокompозит ПАНИ/Cu был получен методом химического окисления анилина без добавления кислоты. Персульфат калия растворяли в дистиллированной воде, перемешивали, по каплям при постоянном перемешивании добавляли анилин. От полученной реакционной смеси отбирали аликвоту 50 см^3 и вносили раствор дигидрата хлорида меди(II) в объеме 10 см^3 с концентрацией $0,5 \text{ моль/дм}^3$. Далее проводили термостатирование при температуре 30°C в течение 4 часов.

Техника эксперимента. Спектры поглощения рентгеновского излучения XANES (X-ray absorption near edge structure) за K-краем меди измеряли на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения. Калибровка положения монохроматора проводилась по максимуму производной K-края поглощения фольги меди. Регистрация рентгеновских спектров поглощения проводилась в режиме «пропускания» при комнатной температуре.

Экспериментальные спектры рентгеновского поглощения NEXAFS (Near edge X-ray absorption fine structure) за K-краем поглощения углерода композита ПАНИ/Cu получены в режиме регистрации выхода Оже-электронов при падении пучка излучения относительно поверхности образца 60° на станции Materials science синхротронного центра Elettra (Триест,

Италия). Давление остаточных газов в измерительной камере составляло $1,7 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Экспериментальные рентгеновские фотоэлектронные спектры (XPS – X-ray photoelectron spectroscopy) были получены на станции Materials science синхротронного центра Elettra (Триест, Италия). При энергии 630 эВ.

Результаты и их обсуждение

Спектроскопия рентгеновского поглощения в ближней к краю области является мощным инструментом исследования химического состава и электронной структуры материалов [11-13].

Для исследования локальной структуры меди в композите ПАНИ/Cu были измерены спектр поглощения за К-краем поглощения меди, которые обусловлены переходами 1s электронов меди на свободные 4p состояния. Спектры поглощения XANES за К - краем меди в сопоставлении со спектрами стандартных соединений представлены на рис. 1. Анализ формы и энергетического положения основных особенностей спектра показал, что локальное окружение атомов меди в нанокompозите отличается как от локального окружения в исходной медьсодержащей компоненте, так и возможных оксидов и металлической меди. Это может быть связано с тем, что атом меди имеет в ближайшем окружении различные типы атомов [14] и является свидетельством возможного взаимодействия медьсодержащей компоненты с полимерной цепью. По энергетическому положению «белой линии» и форме спектра ПАНИ/Cu можно заключить, что ионы меди в образце находятся в окисленной форме.

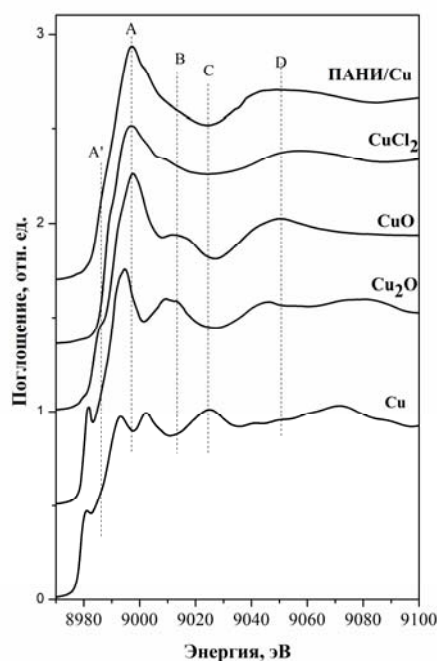


Рис. 1. – Сопоставление экспериментальных спектров рентгеновского поглощения XANES за К-краем меди композита ПАНИ/Cu и стандартных соединений меди.

Изменения электронной структуры полимерной цепи были проанализированы на основе спектров рентгеновского поглощения за К-краем углерода. Тонкая структура спектров поглощения NEXAFS C1s формируется в результате разрешенных дипольными правилами отбора переходов 1s электронов атомов углерода, в свободные состояния зоны проводимости 2p. Спектр рентгеновского поглощения за К-краем углерода нанокompозита ПАНИ/Cu можно разделить на 2 области: высокоэнергетическая с широкими максимумами (область σ^* состояний) и низкоэнергетическая (область π^* состояний) с узкими спектральными особенностями (рис. 2). Как можно видеть из рисунка, если в высокоэнергетической области спектр композита достаточно хорошо повторяет спектр чистого полианилина, то в низкоэнергетической области в спектрах наблюдаются кардинальные различия. Уменьшение интенсивности особенности А, соответствующей π^* переходам атомов углерода для связи

C=C, связано с переносом заряда атомы меди - π сопряженная система ароматического кольца. Кроме того, особенность А уширяется, исчезают пики А'', А', соответствующие π^* переходам атомов углерода, связанных с иминными и аминными группами [15]. Пик В теряет интенсивность, а пик В' становится практически неразличим. Изменения спектров поглощения при переходе от чистого полианилина к нанокompозиту говорят о трансформации локальной электронной структуры полианилина при образовании композита.

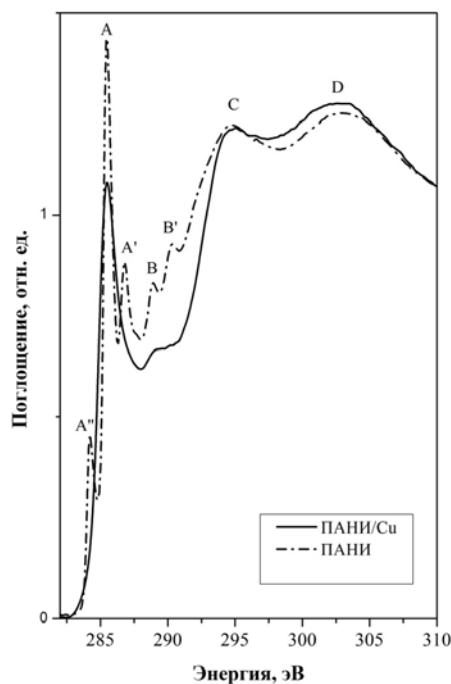


Рис. 2. – Сопоставление экспериментальных спектров рентгеновского поглощения XANES за К-краем углерода композита ПАНИ/Cu и ПАНИ

Для исследования формы полианилина в композите была использована рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. XPS N 1s линии ПАНИ/Cu представлены на рисунке 3. Процедура подгонки линии N 1s дала четыре компоненты, которые связаны с нейтральными и положительно заряженными иминными и аминными группами [16-18].

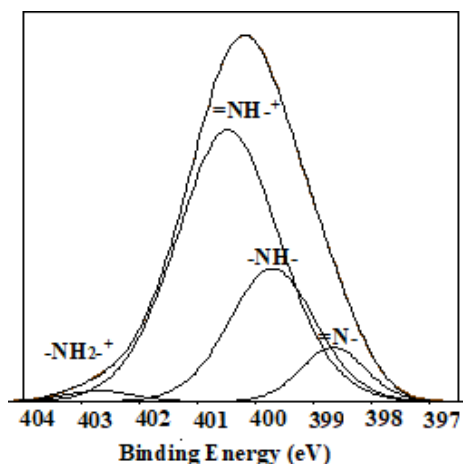


Рис. 3. – Разложение линии N1s рентгеновского фотоэлектронного спектра ПАНИ/Cu

Иминный азот проявляется в спектрах в виде слабоинтенсивной компоненты в низкоэнергетической области спектров N 1s (398.3 эВ). Компонента, соответствующая азоту в аминной группе, вносит весомый вклад в результирующий спектр. Компоненты при высоких энергиях, связаны с протонированным азотом в =NH⁺- и -NH₂⁺- группах. Анализ соотношения -NH-/-NH⁺ и =N-/=NH⁺ для спектра позволяет сделать вывод, что иминный азот протонируются в большей степени [19]. Кроме того, соотношение вкладов нейтральных и протонированных азотогрупп говорит о частично окисленном состоянии полианилина в образце.

Заключение

Полимеризация ПАНИ в присутствии дигидрата хлорида меди без добавления кислоты приводит к образованию нанокompозита ПАНИ/Cu. В результате образования композита наблюдается трансформацией π электронной подсистемы полимера. Медь в композите имеет шестикратную координацию в форме искаженного октаэдра. Локальная структура атомов меди изменяется в сравнении с исходной медьсодержащей компонентой. Полианилин в композите частично окислен и протонирован.



Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам станции «Структурное материаловедение» НИЦ «Курчатовский институт». Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-4933.2018.2.

Литература

1. Abalyaeva V.V., Dremova N.N., Vershinin N.N. The effect of Ce³⁺ cations on polyaniline morphology and electric properties // Russian Journal of Electrochemistry. 2013. №49. pp. 863-869.
2. Ivanova, N.M., Soboleva E.A., Visurkhanova Y.A., Kirilyus I.V. Electrocatalytic activity of polyaniline-copper composites in electrohydrogenation of p-nitroaniline // Russian Journal of Electrochemistry. 2015. №51. pp. 166-173.
3. Matnishyan A. A., Akhnazaryan T. L., Abagyan G. V., Badalyan G. R., Petrosyan S. I., Kravtsova V.D. Synthesis and study of polyaniline nanocomposites with metal oxides // Physics of the Solid State. 2011. №53. pp. 1727-1731.
4. Khann P.K., Kulkarni M.V., Singh N., Lonkar S.P., Subbarao V.V.V.S., Viswanath A.K. Synthesis of HCl doped polyaniline–CdS nanocomposite by use of organometallic cadmium precursor // Materials Chemistry and Physics. 2006. №1. pp. 24-28.
5. Skotheim T.A., Elsenbaumer R.L., Reynolds J.R. Handbook of conducting polymers. 2 edition. New York – Basel – Hong Kong: Marcel Dekker, Inc., 1998. 277 p.
6. Kinlen, P.J., Liu, J., Ding, Y., Graham, C.R., Remsen, E.E. Emulsion Polymerization Process for Organically Soluble and Electrically Conducting Polyaniline // Macromolecules. 1998. Vol. 31, №6, 24. pp. 1735-1744.
7. Bulusheva L. G., Fedorovskaya E. O., Okotrub A. V., Maximovskiy E. A., Vyalikh D. V., Chen X., Song H. Electronic state of polyaniline deposited on

carbon nanotube or ordered mesoporous carbon templates // *Physica Status Solidi B*. 2011. Vol. 248. №11. pp. 2484–2487.

8. Mallick K., Witcomb M., Dinsmore A., Scurrall M. Polymerization of Aniline by Cupric Sulfate: A Facile Synthetic Route for Producing Polyaniline // *Journal of Polymer Research*. 2006. Vol. 13. №5. pp. 397-401.

9. Li X., Gao Y., Zhang X., Gong J., Sun Y., Zheng X., Qu L. Synthesis of polyaniline/Ag composite nanospheres through UV-rays irradiation method // *Materials Letters*. 2008. Vol. 62. №3-4. pp. 2237-2240.

10. Chen Z., Della Pina C., Falletta E., Rossi M. A green route to conducting polyaniline by copper catalysis // *Journal of Catalysis*. 2009. Vol. 267. №2, pp. 93-96.

11. Невзорова Н. М., Леонтьев И. Н., Яловега Г. Э. Исследование зависимости параметра элементарной ячейки от размера наночастиц платины в Pt/C катализаторах: метод рентгеновской спектроскопии поглощения // *Инженерный вестник Дона*, 2015, № 4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2015/3393.

12. Солдатов М. А., Кременная М. А., Чайников А. П. Особенности локального атомного окружения и электронной структуры иона меди Cu²⁺ в водных растворах // *Инженерный вестник Дона*, 2015, № 1 (часть 2) URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1p2y2015/2821.

13. Кременная М. А., Солдатов М. А., Чайников А. П., Подковырина Ю. С., Бугаев А. Л., Ломаченко К. А., Кравцова А. Н. Рентгеноспектральное исследование и компьютерное моделирование локальной атомной структуры центра связывания иона меди в бета амилоиде // *Инженерный вестник Дона*, 2013, № 2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1640.

14. Porto A.O., Pernaut J.M., Daniel H., Schilling P.J., Martins Alves M.C. X-ray absorption spectroscopy of iron-doped conducting polymers // *Synthetic Metals*. 1999. V.104. №2. pp. 89-94.

15. Melke J., Peter B., Haberer A., Ziegler J., Fasel C., Nefedov A., Sezen H., Wöll C., Ehrenberg H., Roth C. Metal–support interactions of platinum nanoparticles decorated N-doped carbon nanofibers for the oxygen reduction reaction // *Applied Materials & Interfaces*. 2016. V. 8. №1. pp. 82-90.

16. Hennig C., Hallmeier K.H., Szargan R. XANES investigation of chemical states of nitrogen in polyaniline // *Synthetic Metals*. 1998. Vol. 92. №2. pp. 161-166.

17. Mi H., Li F., He C., Chai X., Zhang Q., Li C., Li Y., Liu J. Three-dimensional network structure of silicon-graphene-polyaniline composites as high-performance anodes for Lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 190. №1. pp.1032–1040.

18. Ullah R., Bowmaker G.A., Laslau C., Waterhouse G.I.N., Zujovic Z.D., Ali K., Shah A.-U.-H.A., Travas-Sejdic J. Synthesis of polyaniline by using CuCl₂ as oxidizing agent // *Synthetic Metals*. 2014. Vol. 198. pp. 203-211.

19. Hennig C., Hallmeier K.H., Szargan R. XANES investigation of chemical states of nitrogen in polyaniline // *Synthetic Metals*. 1998. Vol. 92. №2. pp. 161-166.

References

1. Abalyaeva V.V., Dremova N.N., Vershinin N.N. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2013. №49. pp. 863-869.

2. Ivanova, N.M., Soboleva E.A., Visurkhanova Y.A., Kirilyus I.V. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2015. №51. pp. 166-173.

3. Matnishyan A. A., Akhnazaryan T. L., Abagyan G. V., Badalyan G. R., Petrosyan S. I., Kravtsova V.D. *Physics of the Solid State*. 2011. №53. pp. 1727-1731.

4. Khann P.K., Kulkarni M.V., Singh N., Lonkar S.P., Subbarao V.V.V.S., Viswanath A.K. *Materials Chemistry and Physics*. 2006. №1. pp. 24-28.



5. Skotheim T.A., Elsenbaumer R.L., Reynolds J.R. Handbook of conducting polymers. 2 edition. New York – Basel – Hong Kong: Marcel Dekker, Inc., 1998. 277 p.
 6. Kinlen P.J., Liu J., Ding, Y., Graham, Remsen C.R., Emulsion E.E. Macromolecules. 1998. Vol. 31, №6, 24. pp. 1735-1744.
 7. Bulusheva L. G., Fedorovskaya E. O., Okotrub A. V., Maximovskiy E. A., Vyalikh D. V., Chen X., Song H. Physica Status Solidi B. 2011. Vol. 248. №11. pp. 2484–2487.
 8. Mallick K., Witcomb M., Dinsmore A., Scurrall M. Journal of Polymer Research. 2006. Vol. 13. №5. pp. 397-401.
 9. Li X., Gao Y., Zhang X., Gong J., Sun Y., Zheng X., Qu L. Materials Letters. 2008. Vol. 62. №3-4. pp. 2237-2240.
 10. Chen Z., Della Pina C., Falletta E., Rossi M. Journal of Catalysis. 2009. Vol. 267. №2, pp. 93-96.
 11. Nevzorova N. M., Leont'ev I. N., YAlovega G. EH. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2015, № 4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2015/3393.
 12. Soldatov M. A., Kremennaya M. A., Chajnikov A. P. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2015, №1 (part 2). URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1p2y2015/2821.
 13. Kremennaya M. A., Soldatov M. A., Chajnikov A. P., Podkovyrina YU. S., Bugaev A. L., Lomachenko K. A., Kravcova A. N. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2013, № 2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1640.
 14. Porto A.O., Pernaut J.M., Daniel H., Schilling P.J., Martins Alves M.C. Synthetic Metals. 1999. V.104. №2. pp. 89-94.
 15. Melke J., Peter B., Habereder A., Ziegler J., Fasel C., Nefedov A., Sezen H., Wöll C., Ehrenberg H., Roth C. Applied Materials & Interfaces. 2016. V. 8. №1. pp. 82-90.
-



16. Hennig C., Hallmeier K.H., Szargan R. Synthetic Metals. 1998. Vol. 92. №2. pp. 161-166.
17. Mi H., Li F., He C., Chai X., Zhang Q., Li C., Li Y., Liu J. Electrochimica Acta. 2016. Vol. 190. №1. pp.1032–1040.
18. Ullah R., Bowmaker G.A., Laslau C., Waterhouse G.I.N., Zujovic Z.D., Ali K., Shah A.-U.-H.A., Travas-Sejdic J. Synthetic Metals. 2014. Vol. 198. pp. 203-211.
19. Hennig C., Hallmeier K.H., Szargan R. Synthetic Metals. 1998. Vol. 92. №2. pp. 161-166.