

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИАНИЛИНА

Осуществлен синтез полианилина по методике ИЮПАК, проведены рентгенодифракционный анализ и ИК-спектроскопия синтезированного полианилина и нанесенного на алюминиевую фольгу из его растворов в диметилформамиде и диметилсульфоксиде. На основании полученных результатов предложено применение в фотовольтаических ячейках.

Полианилин (ПАНИ, англ. *PANI*) – это широко известный полимер, являющийся весьма удобным в применении материалом, благодаря безопасности для организма человека, наличию свойства электропроводимости и простоте получения. ПАНИ представляет собой полимерную цепь повторяющихся звеньев, каждое из которых состоит из трех бензольных колец, разделённых аминными группами, и хиноидного кольца, окруженного ионными группами. В зависимости от соотношения количества бензоидных и хиноидных фрагментов ПАНИ может находиться в различных степенях окисления, которые связаны обратимыми переходами [1]. На сегодняшний момент различают три основных формы ПАНИ: пернигранилин, лейкоэмеральдин, эмеральдин.

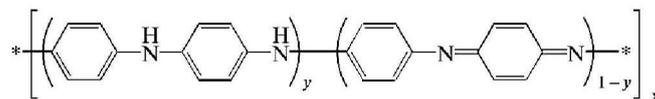


Рисунок 1 – Фрагмент молекулы ПАНИ

В общем случае ПАНИ имеет структуру, состоящую из фрагментов, составленных из восстановленных (y) и окисленных ($y - 1$) мономерных звеньев (рисунок 1) [2].

Для ПАНИ окисленное состояние описывается значением y , которое может принимать значения от нуля, до единицы. При $y = 0$, ПАНИ находится в полностью окисленном состоянии, то есть в форме пернигранилина; значению $y = 0,5$ соответствует состояние эмеральдина; при $y = 1$ ПАНИ принимает форму лейкоэмеральдина (рисунок 2) [2].

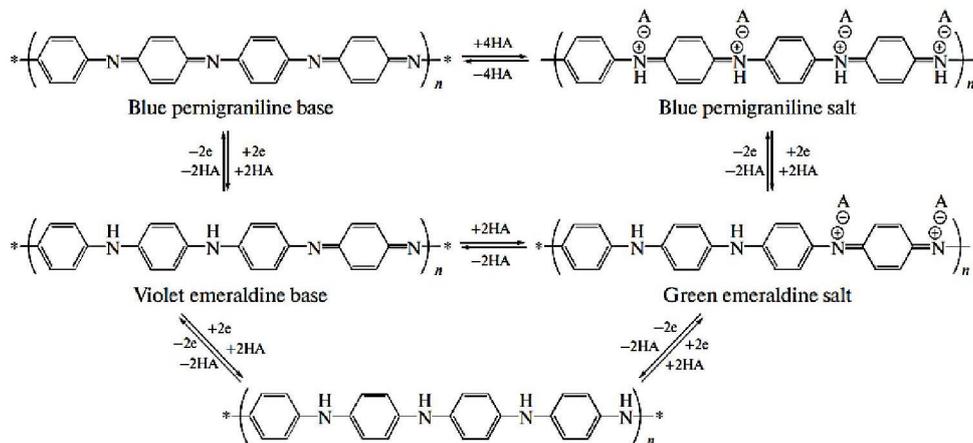


Рисунок 2 – Основные состояния ПАНИ и переходы между ними

В данной работе исследованы свойства ПАНИ, полученного по «стандартной» методике, рекомендованной ИЮПАК [3]. Для синтеза ПАНИ использовали по 50 мл 0,2 М водных растворов анилина гидрохлорида и 0,25 М персульфата аммония. Оба раствора выдерживали в течение часа, а затем перемешивали и оставляли в состоянии покоя на время полимеризации. На следующий день осадок ПАНИ собирали на фильтре и промывали тремя порциями по 100 мл 0,2 М раствора HCl и таким же объёмом ацетона. Затем полученный порошок в течение суток проходил сушку в вакуумируемом сушильном шкафу при температуре около 60 °С.

На рисунке 3 изображены результаты рентгенодифракционных исследований. Дифрактограммы были получены с помощью установки ДРОН-3М, подключенной к персональному компьютеру с помощью аналого-цифрового преобразователя, позволившего регистрировать результаты в цифровом виде, с использованием $\text{CuK}\alpha$ – излучения и графитового фильтра с шагом 0,04° и экспозицией продолжительностью 2 с в каждой точке. На рисунке 3а приведены рентгенодифракционные спектры (РДС) густой суспензии порошка ПАНИ в медицинском вазелине (на врезке показана фотография экспериментального образца).

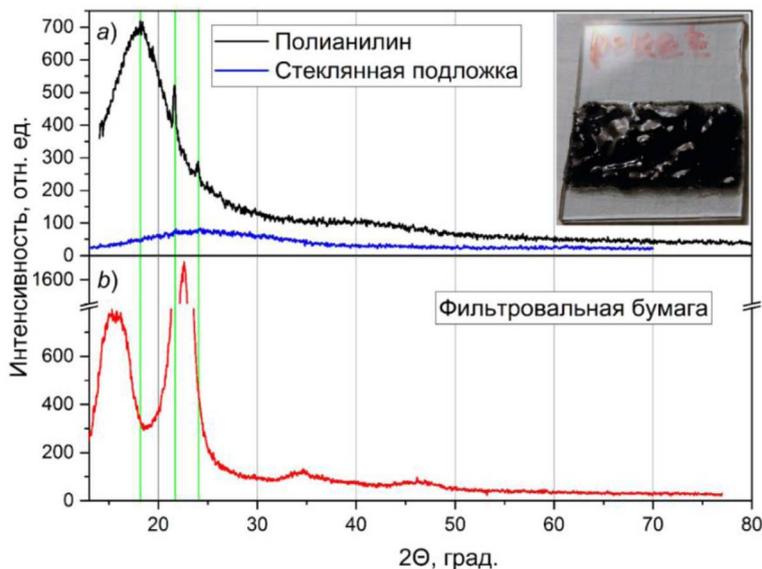


Рисунок 3 – Рентгенодифракционные спектры:
а) ПАНИ на стекле и стеклянной подложки, б) фильтровальной бумаги

Показаны также РДС стеклянной подложки и фильтровальной бумаги, использованной для отделения ПАНИ от маточного раствора и его промывки (рисунки 3а и 3б соответственно), в целях исключения возможного мешающего влияния их максимумов при интерпретации рентгенодифракционного спектра ПАНИ. Размытый максимум низкой интенсивности на спектре стеклянной подложки рассмотрению РДС ПАНИ не мешает. РДС фильтровальной бумаги (рисунок 3б) неплохо согласуется с образцом сравнения, описанным в [4] и данными, приведёнными в [5]. При этом наиболее интенсивный пик кристаллической целлюлозы, соответствующий отражению от плоскости (200) на РДС ПАНИ совершенно не выражен, что свидетельствует о практическом отсутствии примесей волокон целлюлозы в синтезированном полимере после его промывки и фильтрации. Что касается самого РДС ПАНИ, то форма его достаточно своеобразна и отличается от аналогичных спектров, описанных, например, в [6; 7]. В нашем случае чётко выражен широкий максимум высокой интенсивности, соответствующий 2θ 18,32°, небольшой острый максимум 19,42°, острые максимумы 21,68°, 23,94° и широкий максимум, соответствующий примерно 41°. В [6] показаны пики на РДС, соответствующие углам 19° и 25°, а в работе [7] чётко присутствуют пики, соответствующие 15°, 20° и 25°, и в обеих работах не упоминаются максимумы на больших углах. Объяснение заметных расхождений полученных нами положений максимумов с литературными данными требует дополнительного анализа.

Состав образцов определяли методами абсорбционной ИК-спектроскопии (IRRAS, диффузное отражение). Для этого был использован ИК – Фурье спектрометр Nexus (Thermo-Nicolet). Спектры поглощения зарегистрированы в диапазоне 400–4000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} после 128 сканов с помощью DTGS-детектора. Перед записью спектров цветное отделение продували сухим воздухом. Для подготовки проб для ИК-спектроскопии в режиме отражения вначале были приготовлены насыщенные при комнатной температуре растворы ПАНИ в диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО). Затем растворы по каплям наносили на алюминиевую фольгу и выпаривали из растворов при температуре 80–85 °С. В качестве образцов сравнения использована обратная сторона фольги. Для сравнения получен ИК-спектр исходного порошка ПАНИ в режиме диффузного отражения, который оказался практически идентичен спектрам образцов, нанесённых из растворов. ИК-спектры представлены на рисунке 4 «как есть», без дополнительной обработки. Анализ показывает практи-

чески идеальное совпадение полос поглощения с данными, приведёнными в [2; 8]. Данные ИК-спектроскопии подтверждают, что полученный материал – ПАНИ в форме эмеральдина.

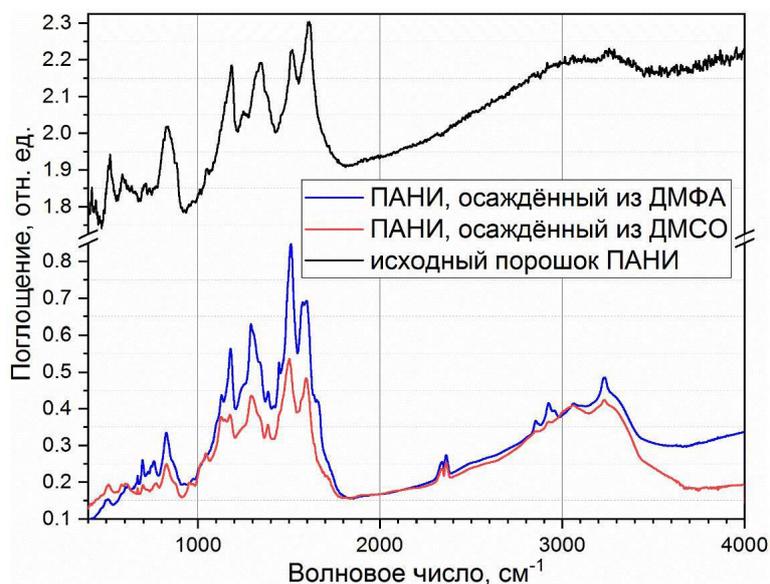


Рисунок 4 – Результаты ИК-спектроскопии образцов ПАНИ

ПАНИ, а именно его форма эмеральдин, благодаря своим свойствам получил весьма широкое распространение в электронике. Его проводимость составляет около $4,5 \text{ С/см}^{-1}$ [3]. В то время, как эмеральдин сам по себе проявляет высокую стабильность в условиях окружающей среды и имеет широкий спектр поглощения в области видимого излучения, он становится отличным материалом, выполняющий роль проводящего слоя в различных нанокompозитных структурах, например, в структуре ПАНИ/ TiO_2 /FTO – стекло. Нанокompозит ПАНИ – TiO_2 имеет ширину запрещенной зоны $\approx 2,10 \text{ эВ}$, что сопоставимо с энергией фотонов видимого и ультрафиолетового излучения. Таким образом, слои PANI – TiO_2 могут являться отличной основой для дальнейшего использования в фотоэлементах в качестве фотоанодов [9].

Таким образом, в данной работе был синтезирован ПАНИ по методике, рекомендованной ИЮПАК, на РДС спектре ПАНИ чётко выражен широкий максимум высокой интенсивности, соответствующий $2\theta 18,32^\circ$, небольшой острый максимум $19,42^\circ$, острые максимумы $21,68^\circ$, $23,94^\circ$ и широкий максимум, соответствующий примерно 41° , ИК-спектр ПАНИ нанесенного из растворов DMF и DMSO имеет стандартный вид для формы эмеральдина, предложено дальнейшее применение в фотовольтаической ячейке.

Полианилин является универсальным в использовании полимерным проводящим материалом, который сочетает в себе устойчивость к внешним воздействиям, высокую проводимость, а также простоту в изготовлении, что делает его применение перспективным в различных сферах.

Список литературы

1. Шматко, В. А. Особенности электронной структуры и химических связей в композитах на основе полианилина, полученных бескислотным синтезом / В. А. Шматко, Т. Н. Мясоедова, Т. А. Михайлова, Г. Э. Яловега // *Condensed Matter and Interphases*. – 2019. – Т. 21, № 4. – С. 569–578. – DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/2367.
2. Boeva, Zh. A. Polyaniline: Synthesis, Properties, and Application / Zh. A. Boeva, V. G. Sergeev // *Polymer Science*. – 2014. – Vol. 56, № 1. – P. 153–164. – DOI: 10.1134/S1811238214010032.
3. Stejskal, J. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer / J. Stejskal, R. G. Gilbert // *Pure and Applied Chemistry*. – 2002. – Vol. 74. – P. 857–867. – DOI: 10.1351/pac200274050857.
4. Lee, C. Correlations of Apparent Cellulose Crystallinity Determined by XRD, NMR, IR, Raman, and SFG Methods / C. Lee, K. Dazen, K. Kifle, A. Moore, D. Johnson, S. Park, S. Kim // *Advances in Polymer Science*. – 2015. – Vol. 271. – P. 115–131. – DOI: 10.1007/12_2015_320.
5. Секушин, Н. А. Количественный рентгено – структурный анализ модифицированных целлюлоз / Н. А. Секушин, Л. С. Кочева, В. А. Демин // *Химия растительного сырья*. – 1999. – Т. 1. – С. 59–64.
6. Shah, A.-H. A. Cost Effective Chemical Oxidative Synthesis of Soluble and Electroactive Polyaniline Salt and Its Application as Anticorrosive Agent for Steel / A.-H. A. Shah, M. Kamran, S. Bilal, R. Ullah // *Materials*. – 2019. – Vol. 12, Iss. 9. – Art # 1527. – DOI: 10.3390/ma12091527.

7. Rahy, A. Synthesis of highly conductive polyaniline nanofibers / A. Rahy, D. J. Yang // Mater. Lett. – 2008. – Vol. 62, Iss. 28. – P. 4311–4314. – DOI: 10.1016/j.matlet.2008.06.057.
8. Baicea, C. M. Composite membranes with poly (ether ether ketone) as support and polyaniline like structure, with potential applications in fuel cells / C. M. Baicea, V. I. Luntraru, D. I. Vaireanu, E. Vasile, R. Trusca // Central European Journal of Chemistry. – 2013. – Vol. 11, № 4. – P. 438–445. – DOI: 10.2478/s11532-012-0175-2.
9. Himmah, S. W. The Effect of Spin Coating Rotation on the Optoelectronic Properties of PANI/TiO₂/FTO – Glass Photoanode / S. W. Himmah, U. Sa'adah, A. D. Iswatin, M. Diantoro, A. Hidayat, Z. A. Imam Supardi // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 515, Iss. 1. – Art. # 012084. – DOI: 10.1088/1757-899X/515/1/012084.

The article briefly describes methods of synthesis of the polyaniline and its types. The article presents a study of polyaniline properties using IR and X-ray diffraction techniques, highlighting its promising prospects as a thin film material in solar cell devices.

Гога Александр Владимирович, аспирант кафедры микро- и нанoeлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Республика Беларусь, a.goga@bsuir.by.

Себешев Алексей Александрович, студент факультета радиоэлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Республика Беларусь, aleksejsebesev@gmail.com.

Туманов Тимур Андреевич, студент факультета радиоэлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Республика Беларусь, timur.andreevi4.tumanov@gmail.com.

Туровец Ульяна Егоровна, аспирант кафедры микро- и нанoeлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Республика Беларусь, u.turovets@bsuir.by.

Научный руководитель – *Позняк Александр Анатольевич*, кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры электронной техники и технологии Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Республика Беларусь, roznyak@bsuir.by.