

¹Омский научный центр СО РАН,
г. Омск

²Омский государственный
университет им. Ф. М. Достоевского,
г. Омск

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ СИНТЕЗА НА МОРФОЛОГИЮ И ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ ПОИАНИЛИНА

В работе исследовано изменение морфологии и электронной структуры полианилина в зависимости от времени синтеза. Показано, что ширина запрещенной зоны полимера уменьшается с увеличением продолжительности синтеза за счет изменения числа электронных состояний в растущем молекулярном клубке. Установлено, что более длительный синтез обеспечивает большую величину работы выхода электрона в результате увеличения степени протонирования полианилина.

Ключевые слова: полианилин, время синтеза, атомно-силовая микроскопия, спектрофотометрия, ширина запрещенной зоны, работа выхода электрона.

Работа выполнена по государственному заданию ОНЦ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению II.9, проект № II.9.2.1 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8).

Введение. Развитие электроники стимулирует поиск новых материалов, а также совершенствование уже имеющихся. Проводящие полимеры, являются перспективными материалами благодаря возможности управления их свойствами. Полианилин (ПАНИ) является одним из наиболее интенсивно исследуемых проводящих полимеров. Он находит своё применение в газочувствительных сенсорах [1, 2], суперконденсаторах [3], в качестве защитных покрытий [4], используется для удаления тяжёлых и токсичных металлов [5] и в других областях. Благодаря его уникальной структуре он способен существовать в различных окисленных состояниях, что критическим образом влияет на его электронные свойства. В зависимости от степени окисления и допирования проводимость ПАНИ может меняться на более чем 10 порядков [6]. Центрами окисления являются атомы азота. Степень окисления ПАНИ может меняться от 0 до 100 %, однако наиболее стабильное состояние, когда количество окисленных и не окисленных атомов азота в полимере равно. Такое состояние называют эмералдиновой формой ПАНИ. При допировании происходит протонирование атомов азота с образованием поляронов, которые компенсируются противоионом молекулы кислоты. Поляроны являются основными носителями заряда в ПАНИ. Также выделяют протонную и ионную проводимость ПАНИ [7].

Реакция полимеризации ПАНИ делится на несколько стадий [6]:

1. Быстрое экзотермическое окисление анилина. На этой стадии синтеза возможно образование непроводящих олигомеров анилина. Длится несколько минут. Иногда эту стадию объединяют со второй.

2. Индукционный период. Происходит формирование олигомеров ПАНИ. В зависимости от условий синтеза может длиться от нескольких единиц до десятков минут.

3. Полимеризация катионов анилина: экзотермическая реакция, в результате которой происходит рост полимерных цепей ПАНИ.

Со временем полимеризации изменяется и электронная структура полимера [8]. Прерывая реакцию на определённой стадии, можно контролировать свойства продукта реакции. Информация об электронных свойствах полимера позволит прогнозировать его поведение в устройствах.

Материалы и методы. Для синтеза полианилина использовалась окислительная полимеризация анилина в водном растворе HCl. В качестве окислителя использовался персульфат аммония (ПСА). Приготавливались два раствора. Первый из них содержал 3 мл анилина, 25 мл 3М соляной кислоты и 40 мл изопропилового спирта.

Второй включал в себя 7,5 г ПСА и 15 мл 3М соляной кислоты. Молярное соотношение мономера анилина к ПСА равно 1:1. Оба раствора охлаждались до 0 °С на ледяной бане. Далее к первому раствору по каплям добавлялся раствор, содержащий окислитель, при постоянном перемешивании. Реакционная колба при этом находилась на ледяной бане для поддержания постоянной температуры синтеза.

Для изучения изменений характеристик полимера от времени синтеза в реакционную колбу были помещены кварцевые стёкла и кремниевые подложки с естественным слоем окисла. В процессе синтеза на их поверхности формировалась плёнка полимера. Образцы вынимались через 10, 20, 30

и 40 минут после начала синтеза и отмывались водой и изопропиловым спиртом.

Морфология полученных пленок ПАНИ на кремниевых подложках исследовалась методом атомно-силовой микроскопии на микроскопе MFP-3D SA (Asylum Research) в полуконтактном режиме сканирования на воздухе.

Для определения работы выхода электрона из плёнок ПАНИ использовался метод зонда Кельвина (МЗК), реализуемый на микроскопе MFP-3D SA. МЗК определялась средняя контактная разность потенциалов между материалом зонда и ПАНИ. Поскольку оба материала являются проводящими, контактная разность потенциала равна разности их работ выхода. Калибровка работы выхода зонда была выполнена с помощью образца высокоориентированного пиролитического графита, значение работы выхода которого равно 4,6 эВ [9].

Спектры пропускания пленок ПАНИ на кварцевых стеклах регистрировались на спектрофотометре СФ-56 (ЛОМО) в диапазоне длин волн 200–1000 нм. При измерении спектров в окно сравнения устанавливалось чистое кварцевое стекло. Измеренные спектры пропускания $T(\lambda)$ пересчитывались в спектры поглощения $A(\lambda)$ в соответствии с выражением:

$$A = \log\left(\frac{100}{T}\right).$$

На основе спектров поглощения с использованием теории Тауца определялась оптическая ширина запрещенной зоны пленок ПАНИ. Согласно теории Тауца, коэффициент поглощения в области края поглощения и ширина запрещенной зоны для прямых разрешенных переходов связаны выражением:

$$(\alpha\hbar\omega)^2 = B(\hbar\omega - E_g).$$

Перестроив спектр поглощения в координатах Тауца $(\alpha\hbar\omega)^2$ от $\hbar\omega$ и экстраполируя линейный участок спектра на ось абсцисс, получали ширину запрещенной зоны ПАНИ [10, 11].

Результаты. Методом атомно-силовой микроскопии получены изображения поверхности пленок ПАНИ. На рис. 1а в качестве примера приведено трехмерное изображение поверхности пленки ПАНИ после 10 минут синтеза. Пленки имеют гра-

нулярную морфологию без четко выраженной надмолекулярной структуры. Гранулы имеют близкую к сферической форму, что позволяет достаточно точно определить их диаметр. Установлено, что при временах синтеза до 30 мин диаметр сферических гранул ПАНИ линейно увеличивается с ростом продолжительности синтеза. После 30 мин синтеза скорость роста размера гранул замедляется (рис. 1б). Исходя из принятых представлений, гранула представляет собой свернутую в клубок полимерную цепь макромолекулы ПАНИ. Таким образом, рост диаметра гранулы должен обеспечиваться увеличением длины полимерной цепи.

Методом спектрофотометрии измерены спектры поглощения пленок ПАНИ (рис. 2а). Наличие характерных пиков в спектрах показывает, что ПАНИ находится в проводящей форме эмеральдиновой соли. Полоса поглощения при 340 нм (3,65 эВ) обусловлена электронными π, π^* -переходами фенильных колец, связанных с амино- и имино-группами (рис. 2а, вставка). Полосы поглощения при 440 нм (2,82 эВ) и в области 700 нм (1,77 эВ) связаны с полярон, π^* -переходами и π , полярон-переходами соответственно.

Наблюдается смещение пика, связанного с поляронными переходами, в длинноволновую область с увеличением времени полимеризации (рис. 2а), что свидетельствует об увеличении степени полимеризации [12].

С увеличением времени синтеза увеличивается интенсивность полосы поглощения вблизи 340 нм (рис. 2а). Эта полоса поглощения ассоциируется с π, π^* переходами и связана со степенью сопряжения между смежными фенильными кольцами в полимерной цепи ПАНИ [13]. Увеличение интенсивности данной полосы поглощения указывает на окисление мономера анилина в реакционной смеси. После 30 мин рост этой полосы значительно замедляется.

На основе теории Тауца определена величина оптической ширины запрещенной зоны полимера (рис. 2б). Показано, что ширина запрещенной зоны ПАНИ линейно уменьшается с ростом времени синтеза (рис. 2в). Сужение запрещенной зоны ПАНИ может быть связано с изменением числа электронных состояний вследствие удлинения полимерной цепи и/или усиления электростатического взаимодействия участков полимерной цепи между собой в растущем молекулярном клубке.

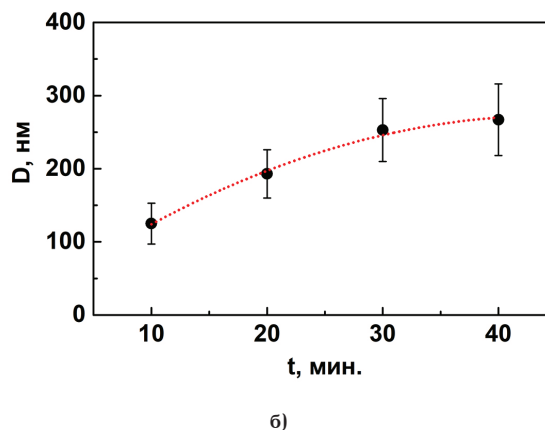
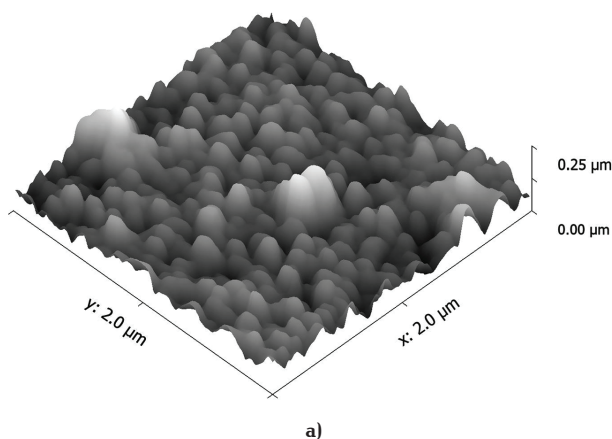


Рис. 1. АСМ изображение поверхности (а), зависимость диаметра гранул ПАНИ от времени синтеза (б)

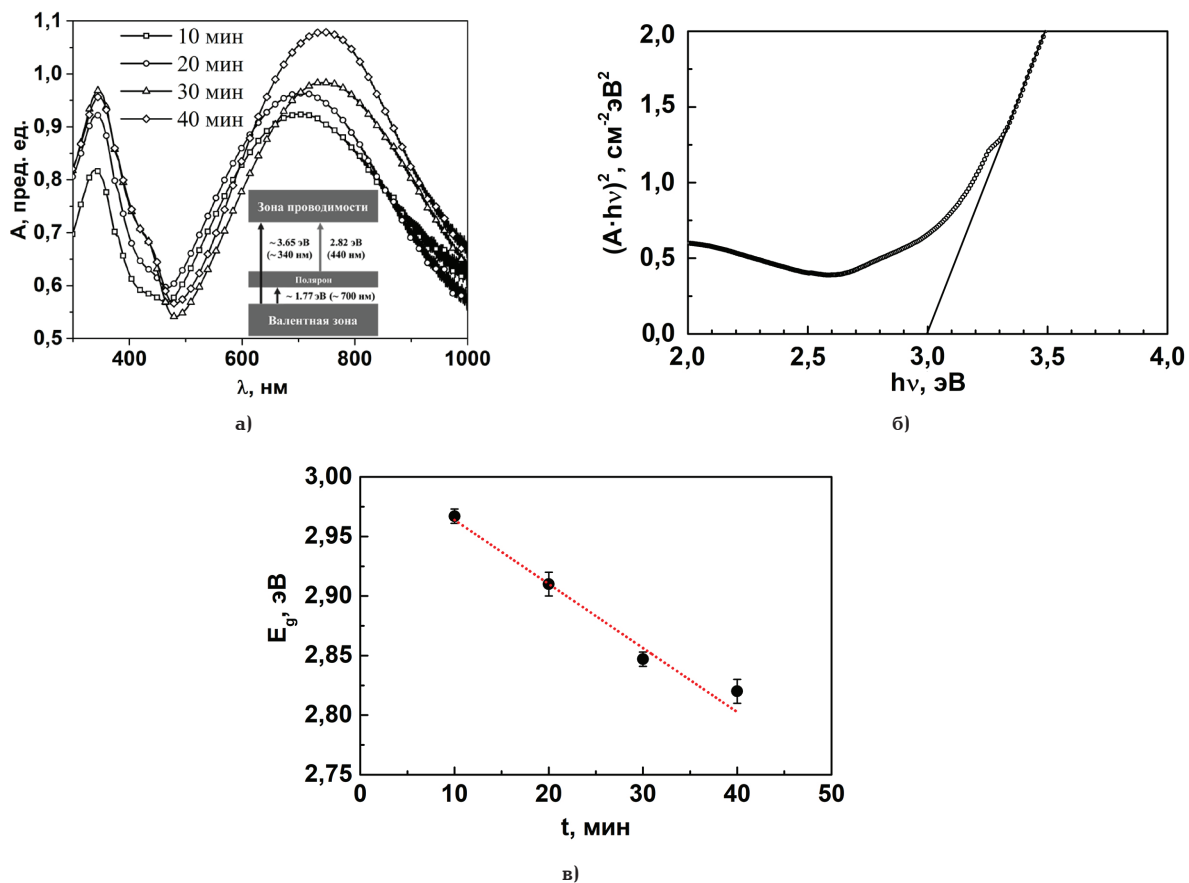


Рис. 2. Спектры поглощения плёнок ПАНИ, полученных при различных временах синтеза (а), и зонная диаграмма с оптическими переходами, отвечающими за полосы поглощения (а, вставка). Спектр поглощения в координатах Тауца (для плёнки после 10 мин синтеза) (б). Зависимость ширины запрещенной зоны ПАНИ от времени синтеза (в)

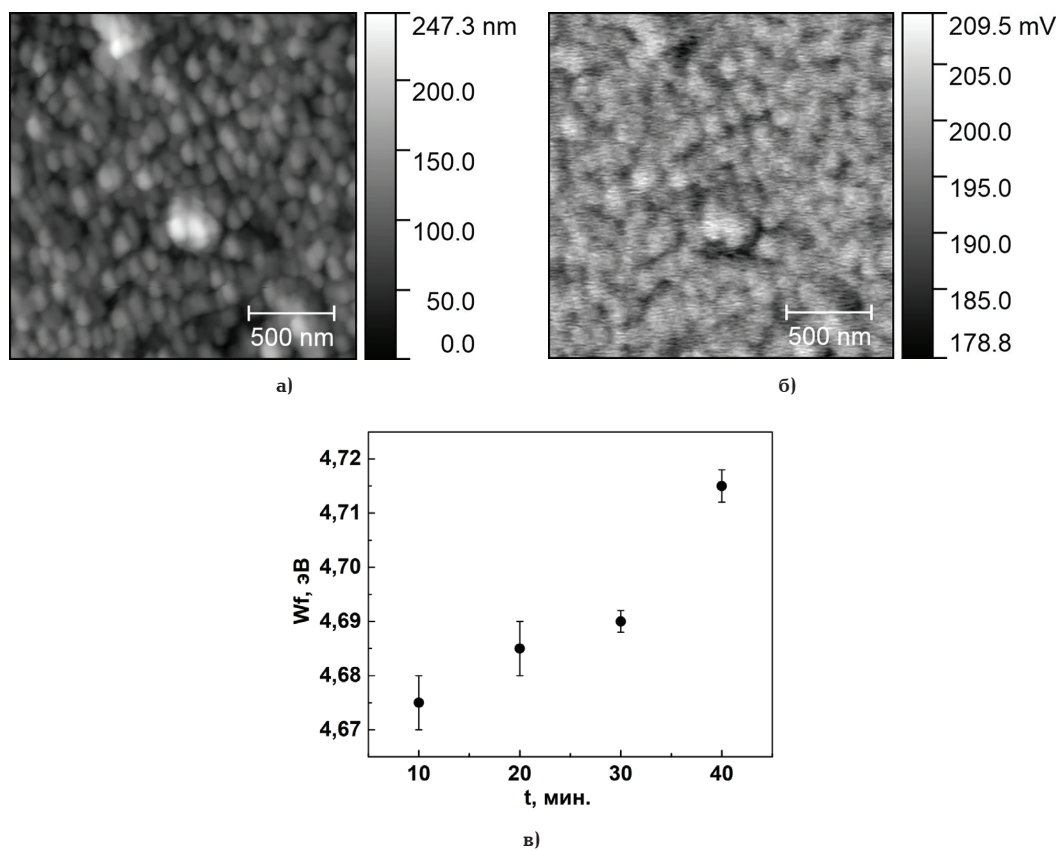


Рис. 3. Топографическое изображение (а) и изображение распределения контактной разности потенциалов (б) плёнки ПАНИ (для плёнки после 10 мин синтеза). Зависимость работы выхода электрона из ПАНИ от времени синтеза (в)

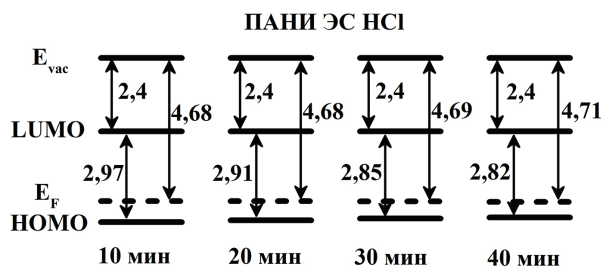


Рис. 4. Зонная диаграмма ПАНИ, полученного при различных временах синтеза. Цифрами указаны величины энергетических интервалов в эВ

На основе полученных методом МЗК значений контактной разности потенциалов определялась работа выхода электрона из ПАНИ. На рис. 3а, б в качестве примера показаны изображения топографии и распределения контактной разности потенциалов по поверхности ПАНИ при времени синтеза 10 мин. Рис. 3в показывает, что с увеличением времени синтеза работа выхода электрона из ПАНИ увеличивается.

Для удобства интерпретации полученных результатов были построены зонные диаграммы ПАНИ при различных временах синтеза с учётом ширины запрещённой зоны и величины работы выхода (рис. 4). Видно, что с увеличением времени синтеза уровень Ферми смещается к краю валентной зоны. Понижение уровня Ферми свидетельствует об увеличении степени протонирования ПАНИ в процессе синтеза и обусловлено генерацией свободных дырок (биполяронов и поляронов) в полимерных цепочках ПАНИ [14].

Заключение. Методом окислительной полимеризации получены пленки ПАНИ при различных временах синтеза. Показано, что пленки имеют гранулярную морфологию без четко выраженной надмолекулярной структуры. Диаметр гранул ПАНИ увеличивается с ростом продолжительности синтеза. Ширина запрещенной зоны ПАНИ линейно уменьшается с увеличением времени синтеза. Сужение запрещенной зоны ПАНИ обусловлено увеличением длины полимерной цепи и/или усилением электростатического взаимодействия участков полимерной цепи между собой. Работа выхода электрона из ПАНИ увеличивается со временем синтеза за счёт увеличения степени протонирования полимера.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Денису Витальевичу Соколову за измерения методом МЗК и Надиму Анваровичу Давлеткильдееву за обсуждение результатов.

Библиографический список

- Jadon N., Jain R., Sharma S. [et al.]. Recent trends in electrochemical sensors for multianalyte detection – a review // *Talanta*. 2016. Vol. 161. P. 894–916.
- Khuspe G. D., Navale S. T., Chougule M. A. [et al.]. Ammonia gas sensing properties of CSA doped PANi-SnO₂ nanohybrid thin films // *Synthetic Metals*. 2013. Vol. 185–186. P. 1–8. DOI: 10.1016/j.synthmet.2013.09.032.
- Simotwo S. K., Kalra V. Polyaniline-based electrodes: recent application in supercapacitors and next generation rechargeable

batteries // *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2016. Vol. 13. P. 150–160. DOI: 10.1016/j.coche.2016.09.001.

4. Kumar A. M., Gasem Z. M. Effect of functionalization of carbon nanotubes on mechanical and electrochemical behavior of polyaniline nanocomposite coatings // *Surface & Coatings Technology*. 2015. Vol. 276. P. 416–423. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.06.036.

5. Qiu B., Xu C., Sun D. [et al.]. Polyaniline coating with various substrates for hexavalent chromium removal // *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 334. P. 7–14. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.07.039.

6. Stejskal J. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer // *Pure and Applied Chemistry*. 2002. Vol. 74, no. 5. P. 857–867.

7. Stejskal J., Sapurina I., Trchová M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation // *Progress in Polymer Science*. 2010. Vol. 35, Issue 12. P. 1420–1481. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.07.006.

8. Разова А. Б., Грибкова О. Л., Некрасов А. А. [и др.]. Влияние структуры поликислоты на синтез и свойства интерполимерных комплексов полианилина // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2010. Т. 46, № 5. 467–472 с.

9. Beerbom M. M., Lägél B., Cascio A. J. [et al.]. Direct comparison of photoemission spectroscopy and in situ Kelvin probe work function measurements on indium tin oxide films // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2006. Vol. 152, Issues 1-2. P. 12–17. DOI: 10.1016/j.elspec.2006.02.001.

10. Shokr F. S., Al-Gahtany S. A. Synthesis, characterization, and charge transport mechanism of polyaniline/ZnSe nanocomposites for promising optoelectronic applications // *Polymer Composites*. 2016. DOI: 10.1002/pc.24123.

11. Bhowmik K. L., Deb K., Bera A. [et al.]. Charge transport through polyaniline incorporated electrically conducting functional paper // *Journal of Physical Chemistry. C*. 2016. Vol. 120 (11). P. 5855–5860. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b08650.

12. Shumakovich G., Kurova V., Vasil'eva I. [et al.]. Laccase-mediated synthesis of conducting polyaniline // *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. 2012. Vol. 77. P. 105–110. DOI: 10.1016/j.molcatb.2012.01.023.

13. Eisa W. H., Zayed M. F., Abdel-Moneam Y. K. [et al.]. Water-soluble gold/polyaniline core/shell nanocomposite: synthesis and characterization // *Synthetic Metals*. 2014. Vol. 195. P. 23–28. DOI: 10.1016/j.synthmet.2014.05.012.

14. Abdulrazzaq O., Bourdo S. E., Saini V. [et al.]. Tuning the work function of polyaniline via camphorsulfonic acid: an X-ray photoelectron spectroscopy investigation // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5, Issue 1. P. 33–40. DOI: 10.1039/C4RA11832D.

ЛОБОВ Иван Андреевич, инженер-технолог лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур Омского научного центра СО РАН.

SPIN-код: 4327-6797

AuthorID (РИНЦ): 894358

ШУЛУС Иван Константинович, магистрант гр. ФФМ-701-О-02 физического факультета Омского государственного университета им. Ф. М. Достоевского.

Адрес для переписки: LI__87@mail.ru

Для цитирования

Лобов И. А., Шулуc И. К. Влияние времени синтеза на морфологию и электронную структуру полианилина // *Омский научный вестник*. 2018. № 3 (159). С. 98–101. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-159-98-101.

Статья поступила в редакцию 22.03.2018 г.

© И. А. Лобов, И. К. Шулуc