

УДК. 541.138

ІНТЕРКАЛЯЦІЙНІ ПРОЦЕСИ У ХОДІ СИНТЕЗУ КОМПОЗИТІВ ПОЛІАНЛІН–КСЕРОГЕЛЬ ОКСИДУ ВАНАДІЮ (V)

Б. Остапович¹, М. Бужанська², А. Слотвінський¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

²Львівська комерційна академія,
вул. У. Самчука, 9, 79011 Львів, Україна

Одержано ванадій оксидні поліанілінвмісні композити за молярного співвідношення вихідних компонентів (анілін):(V₂O₅ × nH₂O) у межах 0,1–1,0. Синтезовані композити досліджували за допомогою методів рентгенівської дифрактометрії, електронної мікроскопії, ІЧ-спектроскопії, кулонометрії.

Ключові слова: ксерогель оксиду ванадію, полімерний композит, поліанілін.

Композиційні матеріали на основі гібридних органічно-неорганічних сполук із системою спряжених зв'язків у ланцюзі полімерного компонента є перспективними матеріалами для використання в електрохромних пристроях, хімічних джерелах струму (ХДС), у фото- та електрокаталітичних системах з огляду на низку корисних фізико-хімічних властивостей [1–5].

Розробка нових методів одержання сполук цього класу і вивчення їхніх характеристик є актуальним завданням. Ми вивчали нові способи одержання композитів інтеркаляційного типу на основі електропровідного полімеру та ксерогелю V₂O₅, з'ясували склад, будову й основні фізико-хімічні властивості.

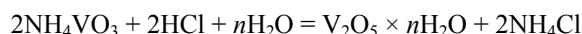
Металоксидний компонент, здатний до утворення тривимірної неорганічної сітки, можна використати як каркас для полімерної матриці [6], такі структури утворюються в разі висихання крихких гелів оксидів деяких елементів, їх називають ксерогелями.

Відомий спосіб одержання композитів електропровідний полімер–оксид металу під дією сильного окиснювача, яким зазвичай є біхромати, персульфати, пероксиди тощо [7]. Переваги дослідженого нами методу полягають у можливості використання неорганічного наповнювача (оксид ванадію) для окиснення аніліну, здатного під час окислювальної поліконденсації формувати макромолекулярні ланцюги поліаніліну, інкорпоровані в шарувату структуру ксерогелю V₂O₅·nH₂O.

Попередньо ми дослідили методи одержання ванадій оксидного поліанілінвмісного композита в разі додавання висушених крихких ксерогелів V₂O₅ до розчину аніліну або його суміші з нітроаніліном [4]. Цікавим аспектом способу одержання ванадій оксидного поліанілінового композита є здатність вихідного гелю V₂O₅ вступати в реакцію з аніліном, що супроводжується інтенсивною желатинізацією реакційної суміші. У цьому разі відкритим є питання про вплив співвідношення вихідних компонентів на кількість інтеркальованого полімеру в

міжшаровий простір ксерогелю $V_2O_5 \cdot nH_2O$, а також про динаміку зміни міжшарової відстані в ксерогелі зі збільшенням кількості адсорбованого мономера. Актуальне також вивчення питань зміни електрохімічних властивостей одержаного композита, електропровідності, міжфазових взаємодій ванадій оксид–полімерна структура [5, 8].

Метод синтезу ксерогелю $V_2O_5 \cdot nH_2O$ полягає у взаємодії метаванадату амонію з концентрованою хлоридною кислотою. Для цього наважку 2,0 г метаванадату амонію розтирають у фарфоровій ступці, додаючи 5 мл концентрованої хлоридної кислоти. Процес описують сумарним рівнянням реакції [8]



Утворений осад $V_2O_5 \cdot nH_2O$ промивають дистильованою водою доти, доки через фільтр не почне проходити темно-бурий колоїдний розчин ванадій (V) оксиду. Для отримання золю з великим вмістом ванадій (V) оксиду осад з фільтра змивають у стакан з дистильованою водою, де через деякий час утворюється бурий низькодисперсний золь. Золі, одержані таким способом, містять домішки йонів хлориду амонію, які погіршують стійкість одержуваного золю $V_2O_5 \cdot nH_2O$, тому застосовано діалізне очищення продуктів реакції від домішкового електроліту з використанням ацетат-целюлозної мембрани.

Полімерний композит на основі поліаніліну синтезували під час перемішування гідрогелю V_2O_5 з розчином аніліну впродовж 1 год. Вміст V_2O_5 в одержаному гелі доводили до 0,12 моль/л, додавали, перемішуючи, розчин аніліну (0,5 мас. %) у воді до досягнення певного співвідношення між вихідними компонентами. Спостерігали поступову зміну кольору реакційної суміші від темно-червоного до темно-зеленого (що свідчило про участь ксерогелю в окисненні аніліну), відбувалося збільшення в'язкості реакційної суміші до пастоподібного стану, суміш відфільтровували і багаторазово промивали водою до зникнення залишків початкового світло-жовтого фільтрату. Одержаний продукт сушили під вакуумом при 50° С та досліджували методами ІЧ-спектроскопії, рентгенівської дифрактометрії, електронної мікроскопії. Порошкоподібні зразки пресували в таблетки товщиною ~ 2 мм і діаметром 10 мм у металевій прес-формі з зусиллям 150 кГс/см² упродовж 5 хв та вимірювали опір за допомогою прецизійного інтегрального омметра ЩО-1243 за температури 20 °С.

Електронні мікрофотографії СЕМ дослідження, а також енерго-дисперсійну ЕДХ-спектроскопію (Energy dispersive X-ray) виконано на растровому електронному мікроскопі марки РЭММА-102-02.

За змінами у структурі композитів, одержаних за різних початкових мольних співвідношень компонентів (анілін/ $V_2O_5 \cdot nH_2O$) = 0,1:1; 0,5:1; 1:1), спостерігали, вивчаючи рентгенівські дифрактограми зразків, які показані на рис. 1. Як бачимо з наведених даних, немодифікований ксерогель має положення піка при $\approx 8^\circ$ (2θ), що відповідає міжплощинній відстані $\approx 11,55$ Å. У разі одержання гібридного композита $V_2O_5 \cdot nH_2O$ – поліанілін простежується дифузійне розсіювання променів із положенням рефлексу (001), який відповідає новій міжплощинній відстані 14 Å, що, очевидно, є наслідком інтеркаляції поліаніліну у міжшаровий простір ксерогелю $V_2O_5 \cdot nH_2O$ [9]. У цьому випадку міжшарова відстань змінюється від 11,55 до 14 Å завдяки переміщенню молекул води у міжшаровому просторі (2,8 Å) і появі мономолекулярного шару поліаніліну (5,3 Å). Аналіз спектрів рентгенівської

дифракції для подібних продуктів дає змогу передбачити утворення композита інтеркаляційного типу, за якого зміна положення та ширини малокутового рефлексу (001) є наслідком видозміни упаковки шарів, що зумовлене, імовірно, інтеркаляцією макромолекул поліаніліну [12]. У межах досліджених нами співвідношень $V_2O_5 \times nH_2O$ -поліанілін значнішої зміни не спостерігали.

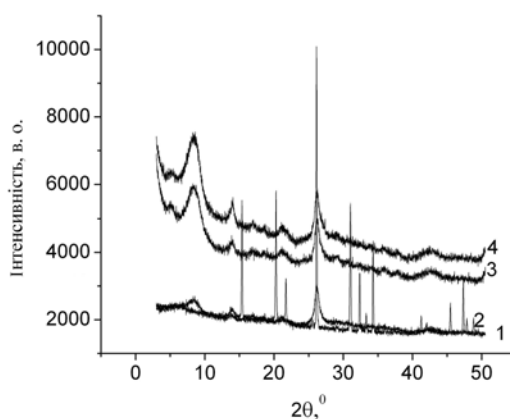


Рис. 1. Дифрактограми зразків: 1 – ванадій (V) оксид; 2 – ксерогель $V_2O_5 \times nH_2O$; 3 – (Ан / $V_2O_5 \times nH_2O$) = 0,5:1; 4 – (Ан / $V_2O_5 \times nH_2O$) = 1 : 1

В ІЧ-спектрах ксерогелю $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (рис. 2, 1) з'являються смуги поглинання 1 631, 995, 840 (плече), 723 (плече) і 537 cm^{-1} , які можуть відповідати коливанням $\delta(H-O-H)$, $\nu(V=O)$, $\delta(V-O---H)$, $\delta(V-O-V)$ і $\delta(V-O)$.

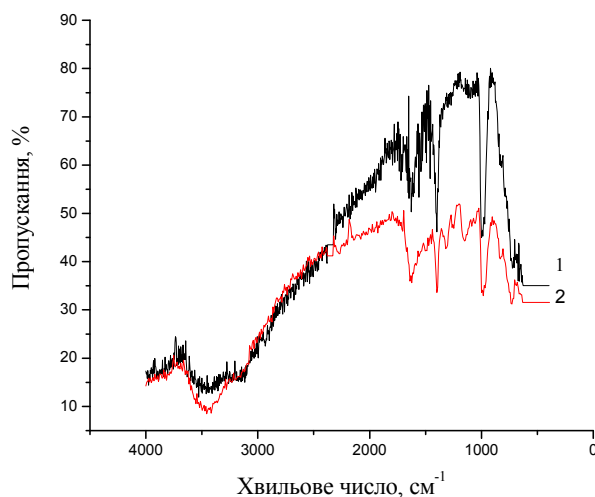


Рис. 2. ІЧ-спектри одержаних зразків: 1 – вихідного ксерогелю; 2 – (анілін : ксерогель $V_2O_5 \times nH_2O$ = 0,5:1)

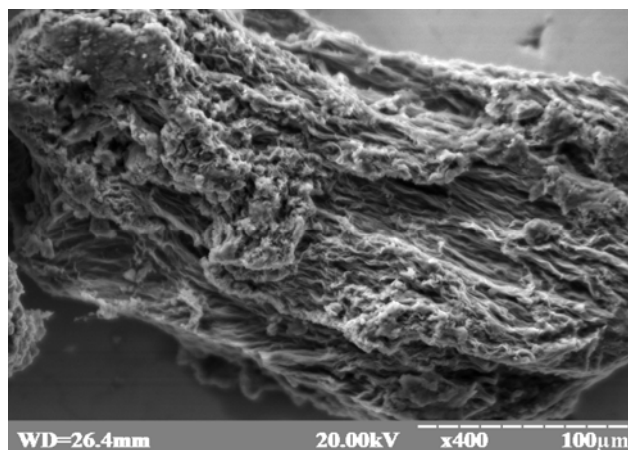


Рис. 4. Волокниста структура поверхні композита за вихідного співвідношення (ксерогель $V_2O_5 \times nH_2O$: анілін) = 1:0,1 (Електронні мікрофотографії $\times 400$)

У спектрі композита (див. рис. 2, 2) зростає інтенсивність смуг поглинання з максимумом при $3\ 440\ \text{cm}^{-1}$, які відповідають валентним коливанням N-H зв'язку та асоційованих OH-груп, валентні коливання атомів у зв'язках C=N для хіноїдної та бензоїдної форм з'являються при $1\ 560$ і $1\ 480\ \text{cm}^{-1}$, піки поглинання – при $1\ 495$ і $1\ 240\ \text{cm}^{-1}$ можна зачислити до скелетних коливань C-N зв'язку для бензоїдної форми, а пік при $1\ 140\ \text{cm}^{-1}$ – до легованої форми поліаніліну, смуга поглинання при $795\ \text{cm}^{-1}$ належить до коливань атомів у зв'язках C-C і C-H бензоїдної форми. Аналіз результатів спектроскопічних досліджень продуктів реакції ксерогелю з похідними аніліну [10] свідчить про взаємодію груп (V-O-V) з водою та аміногрупами аніліну, які приводять до змін інтенсивності смуг поглинання в ділянці $748\text{--}836\ \text{cm}^{-1}$ і $1020\text{--}960\ \text{cm}^{-1}$. Ці смуги поглинання для ІЧ-спектрів були характерні для зразків композита з усіма одержаними співвідношеннями $V_2O_5 \times nH_2O$ / поліанілін.

Дослідження будови поліанілінових композитів методом ІЧ-спектроскопії доводить, що до складу композита, поряд із оксидом ванадію, входять макромолекули поліаніліну.

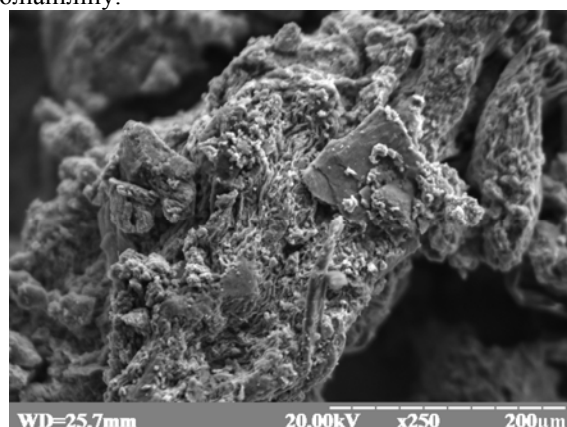


Рис. 3. Морфологія поверхні ксерогелю $V_2O_5 \times nH_2O$ (Електронні мікрофотографії $\times 250$)

На рис. 3 зображено мікрофотографії поверхні синтезованого ксерогелю $V_2O_5 \times nH_2O$, який слугував основою для одержання гібридного композита $V_2O_5 \times nH_2O$ /поліанілін. На підставі вивчення поверхні ксерогелю за допомогою мікрозондового аналізу можна стверджувати, що вона складається із каркаса утвореного молекулами пентаоксиду ванадію (V). На рис. 3, бачимо плоску ділянку шаруватої структури, яку утворює ксерогель. Очевидно, загалом ксерогель утворює просторово зв'язаний мікрокаркас, ширина шарів якого становить орієнтовно 100 нм, що пов'язано з умовами синтезу, особливо із висушуванням та старінням ксерогелю [11].

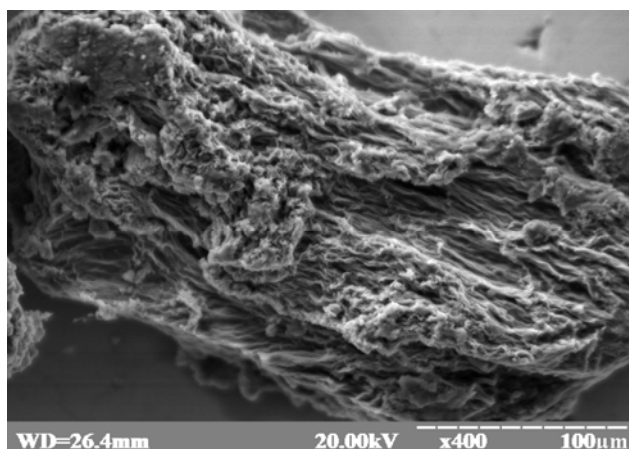


Рис. 4. Волокниста структура поверхні композита за вихідного співвідношення (ксерогель $V_2O_5 \times nH_2O$: анілін) = 1 : 0,1 (Електронні мікрофотографії $\times 400$)

Під час темплетного синтезу композита шаруватий неорганічний каркас дещо розклинюється, що видно на фотографіях морфології поверхні вихідного ксерогелю і композита (рис. 4), які підтверджують наявність волокнистої полімерної структури передбачуваної органічної фази ПАН згідно з запропонованою схемою механізму реакції окиснення мономеру [13].

За даними рентгенівського мікрозондового енергодисперсійного аналізу можна зробити висновок, що поверхня композита складається з каркаса ксерогелю; вміст V_2O_5 на поверхні зрізу шаруватої структури для одного зі зразків синтезованого композита становив $\approx 87,8\%$, що побічно свідчить про наявність у складі композита ПАН і залишків інтеркаляційної води.

Для синтезованих зразків композита зафіксовано збільшення значень питомої електропровідності \approx в 2,5 раза порівняно із ксерогелем за невеликого вмісту ПАН (рис. 5), яка надалі змінювалась в межах від $12,7 \times 10^{-6}$ до $4,0 \times 10^{-6}$ См/см зі збільшенням відносного вмісту аніліну в складі вихідної суміші. Очевидно, що зі зростанням основності середовища у разі додавання нових порцій аніліну до золю $V_2O_5 \times nH_2O$ збільшується частка одержаної нелегованої непровідної форми поліаніліну (лейкоемeraldину) у складі композита [5].

Отже, окиснювальна поліконденсація аніліну може відбуватися в разі додавання мономеру до вихідного золю V_2O_5 , у випадку висушування зразків продуктів одержують гібридні поліанілінові композити [11].

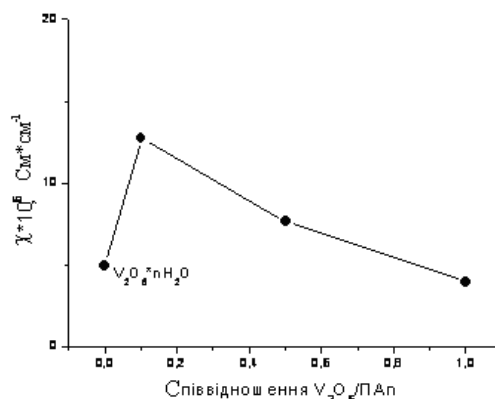


Рис. 5. Залежність електропровідності композитів від складу вихідної реакційної суміші ксерогель $V_2O_5 \times nH_2O$ / поліанілін

Раніше ми з'ясували, що наявність поліанілінового шару в ламінарній структурі ксерогелю дає позитивний ефект у разі застосування композита такого типу як катодного матеріалу для літєвого хімічного джерела струму [4], оскільки підвищує кількість зарядно-розрядних циклів ХДС.

1. Sun W., Qin P., Gao H. et al. Electrochemical DNA biosensor based on chitosan/nano- V_2O_5 /MWCNTs composite film modified carbon ionic liquid electrode and its application to the LAMP product of *Yersinia enterocolitica* gene sequence // Biosens. Bioelectron. 2010. Vol. 25. N. 6. P. 1264–1270.
2. Anaissi F.J., Demets G.J.-F., Timm R.A., Toma H.E. Hybrid polyaniline/bentonite - vanadium (V) oxide nanocomposites // Mater. Sc. and Engineering. 2003. Vol. A 347. P. 374–381.
3. Ragupath, P., Shivakumara S., Vasan H.N. et al. Preparation of nanostrip V_2O_5 by the polyol method and its electrochemical characterization as cathode material for rechargeable lithium batteries // J. of Phys. Chem. 2008. Vol. 112. N 42. P. 16700–16707.
4. Ковальчук Є.П., Остапович Б.Б., Селедець М.В, Турик З.Л. Хімічні джерела струму із гібридними катодами на основі поліанілінів і ксерогелю $V_2O_5 \cdot nH_2O$ // Укр. Хім. журн. 2005. Т. 71. № 3. С. 52–55.
5. Lira-Cantu M., Gomez-Romero P. Synthesis and Characterization of Intercalate Phases in the Organic-Inorganic Polyaniline/ V_2O_5 System // J. of Solid State Chem. 1999. Vol. 147. P. 601–608.
6. Kanatzidis M.G, Wu C.G, Macy H.O, Kannewurf C.R. Conductive-polymer bronzes. Intercalated polyaniline in vanadium oxide xerogels // J. Am. Chem. Soc. 1989. Vol. 111. P. 4139–4141.
7. Sambhu Bhadra, Dipak Khastgir, Nikhil K. Singha, Joong Hee Lee. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline // Progress in Polymer Science. Is. 8. Vol. 34. 2009. P. 783–810.

8. *Kutsenko A.S., Maloletov S.M., Kuchmii S.Ya.* Physicochemical and nonlinear-optical properties of V_2O_5 quantum dots and quantum rods in PVA // *Ukr. J. Phys.* 2004. Vol. 49. N 12A. P. 34–41.
9. *Походенко В.Д., Крилов В.А., Курьсь Я.И.* Спектральные и электрохимические свойства композитов полианилина и интеркаляционного типа // *Теор. и эксперим. химия.* 1995. Т. 31. № 6. С. 361–364.
10. *Parakash R., Marimuthu R., Mandale A.B.* Structural and electrochemical properties of nanocomposites formed by V_2O_5 and Polyaniline // *Polymer.* 2001. Vol. 42. P. 2991–3001.
11. *Захарова Г.С., Волков В.Л.* Интеркаляционные соединения на основе ксерогеля оксида ванадия (V) // *Успехи химии.* 2003. Т. 72. № 4. С. 346–362.
12. *Посудиевский О.Ю., Курьсь Я.И., Бискулова С.А.* Нанокompозиты, получаемые путем прямой интеркаляции вторично допированного полианилина в V_2O_5 // *Теор. и эксперим. химия.* 2002. Т. 38. № 5. С. 274–277.
13. *Остапович Б.Б., Бужанская М.В., Турик З.Л., Ковальчук С.П.* Кинетические особенности синтеза электропроводящих композитов полианилины – ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ // *Журн. общей химии.* 2005. Т. 75. Вып. 11. С. 1779–1784.

INTERCALATION PHENOMENA IN THE SYNTHESIS OF COMPOSITES OF POLYANILINE AND VANADIUM OXIDE XEROGEL

B. Ostapovych¹, M. Buzanska², A. Slotvinskiy¹

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

²*Lviv Academy of Commerce,
Samchouk Str., 9, 79011 Lviv, Ukraine*

This article tells about obtaining vanadium oxide composites of polyaniline by changing the molar ratio of initial components (aniline): ($V_2O_5 \times nH_2O$) in the reaction mixture. The structure of the obtained composites was studied by X-ray diffraction, electron microscopy, infrared spectroscopy.

Key words: vanadium oxide gels, polymer composite, polyaniline.

**ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ХОДЕ СИНТЕЗА КОМПОЗИТОВ
ПОЛИАНИЛИН–КСЕРОГЕЛЬ ОКСИДА ВАНАДИЯ (V)**

Б. Остапович, М. Бужанская, А. Слотвинский

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005, Львов, Украина*

*²Львовская коммерческая академия,
ул. У. Самчука, 9, 79011 Львов, Украина*

Получено ванадий оксидные полианилиновые композиты при молярном соотношении исходных компонентов (анилин) : ($V_2O_5 \times nH_2O$) в пределах 0,1–1,0. Синтезированные композиты исследовано с помощью методов рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, кулонометрии.

Ключевые слова: ксерогель оксида ванадия, полимерный композит, полианилин.

Стаття надійшла до редколегії 26.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012