

НАНОТЕХНОЛОГІЇ ПОВЕРХНІ

УДК 541.183

НАНОКОМПОЗИТИ КРЕМНЕЗЕМ-ПОЛІАНІЛІН: СПЕКТРОСКОПІЯ ВИДИМОЇ ОБЛАСТІ

В.І. Вознюк¹, В.В. Янишпольський², В.А. Тьортих², Ю.К. Оніщенко¹

¹ Житомирський державний педагогічний університет ім. І. Франка
вул. Пушкінська 42, 10008 Житомир-8

² Інститут хімії поверхні Національної академії наук України
вул. Ген. Наумова 17, 03680 Київ-164

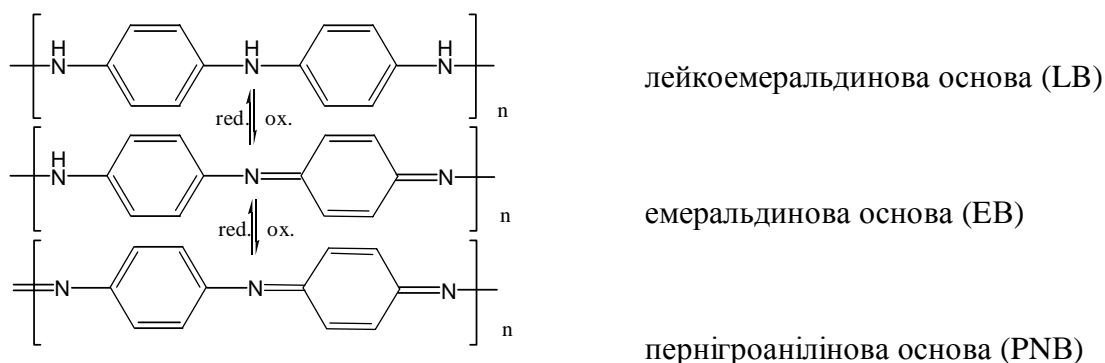
Окиснювальною полімеризацією аніліну в поверхневому шарі під дією пероксодисульфату амонію синтезовано нанокласти кремнезем-поліанілін. Досліджено спектри видимої області поліаніліну та нанокласти в залежності від рН, концентрації окисника та відновника (аскорбінова кислота).

Silica-polyaniline nanocomposites have been synthesized due to oxidizing polymerization of aniline by ammonium peroxodisulfate on silica surface. Spectra of polyaniline and nanocomposite in visible region have been studied depending on pH, concentration of oxidizer and reducer (ascorbic acid).

Вступ

Завдяки своїм окисно-відновним та електропровідним властивостям, здатності до комплексоутворення, композити поліаніліну (PAN) і високодисперсних матриць, зокрема кремнезему, можуть знайти широке застосування, зокрема як неорганічні адсорбенти, матриці для наступного закріплення на поверхні активних сполук і важливих аналітичних реагентів, в хроматографії тощо.

PAN може існувати у трьох формах [1-3]:



Кожна з цих основ може також існувати і у протонованій формі. Для пояснення сорбційних, окисно-відновних, кислото-основних властивостей композитів кремнезем-поліанілін важливо знати умови взаємоперетворень та мати можливість ідентифікувати різні форми PAN.

В цій роботі досліджено спектри видимої області PAN (EB) та нанокompозиту (емеральдинової основи, лейкоемеральдину (LE) та пернігроаніліну (PNA), нанесених на поверхню кремнезему) при різних рН, а також протонованих форм композиту (рН=2,2) в залежності від концентрації окисника - $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ та відновника - аскорбінової кислоти $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.

Експериментальна частина

Синтез композиту кремнезем-поліанілін та поліаніліну. В плоскодонну колбу об'ємом 500 мл вносили 5 г аеросилу ($300 \text{ м}^2/\text{г}$), 200 мл 1,2 М хлоридної кислоти з 3,2 г амоній пероксодисульфату, перемішували магнітною мішалкою ММ-5 до утворення гомогенної суміші і при перемішуванні приливали 60 мл 1,2 М хлоридної кислоти з 2,48 г анілін хлориду. Синтез тривав 24 год. за кімнатної температури (25°C) при перемішуванні. Одержану суспензію відмивали багаторазовою декантацією з наступним центрифугуванням. Поліанілін синтезували за такою ж методикою за відсутності кремнезему.

Спектральні дослідження у видимій області PAN та композиту. До 5 мл розчину композиту чи PAN приливали для варіювання рН різні об'єми 0,1 М розчину KOH чи HCl, залежно від характеру дослідження, вводили аскорбінову кислоту чи $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, доводили об'єм до 15 мл дистиллятом. рН розчину визначали іонометром ІО-120. Спектр одержаного розчину реєстрували спектрофотометром Specord UV VIS.

Дослідження зміни спектрів в залежності від рН проводили в межах від 1,5 до 12 з кроком $\approx 0,5$. Вплив рН на LE та PNA вивчали відповідно при концентраціях аскорбінової кислоти 0,067 моль/л та пероксодисульфату амонію 0,0133 моль/л.

Для запобігання осідання колоїдних розчинів PAN та нанокompозиту, перед усіма замірами і відборами проб проводили інтенсивне механічне перемішування.

Результати та їхнє обговорення

Дослідження спектральних характеристик PAN та нанокompозиту потрібні для порівняння їхніх кислото-основних властивостей та з'ясування впливу поверхні кремнезему на властивості поліаніліну.

Протонування, депротонування, відновлення, окиснення (за винятком дії надлишку реагента, що спричиняє руйнування PAN) – процеси оборотні, відбуваються швидко, за час змішування розчинів.

Спектри EB (рис. 1) мають максимум поглинання при довжині хвилі близько 670 нм, який при протонуванні EB (утворюється емеральдинова сіль, ES) зникає, і одночасно зростає поглинання при 510 та 780 нм. Одержані спектри (рис. 1, криві 1, 2) близькі до наведених в роботах [1, 5] спектрів розчинів поліаніліну в N-метил-2-піролідіноні. У спектрах нанокompозиту спостерігається незначний зсув максимумів поглинання у короткохвильовій області (депротонowanego - до 650 нм, протонowanego - відповідно до 500 та 765 нм).

Зміни оптичної густини EB в залежності від рН (рис. 2) свідчать про те, що емеральдинова основа протонується у дві стадії [4] (два різких перегини в межах $\text{pH} \approx 3,2-4,8$ та $\approx 8,6-9,6$). Для EB, закріпленої на поверхні аеросилу, помітний один перегин кривої в межах $\text{pH} = 4-8$, що, очевидно, свідчить про буферну дію функціональних груп поверхні кремнезему.

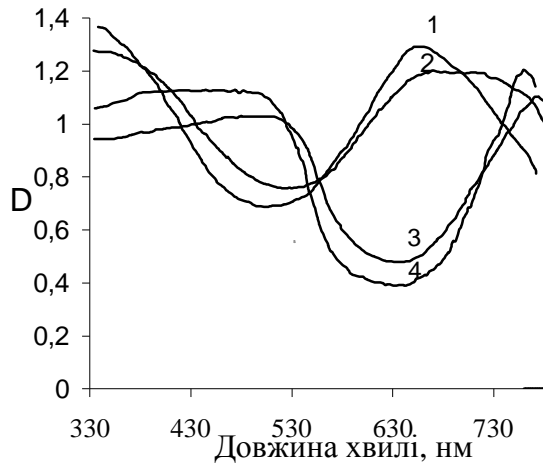


Рис. 1. Спектри поліаніліну (ЕВ) (2, 3) та композиту кремнезем-РАN (1, 4), одержаних при рН=9,6 (1, 2) та рН=2,2 (3, 4).

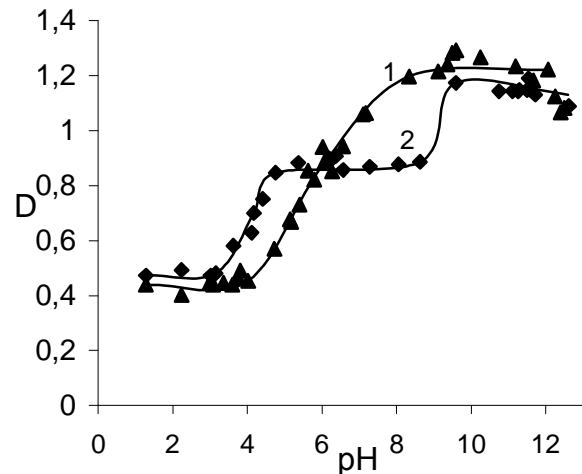


Рис. 2. Зміни оптичної густини смуги при 650 нм для поліаніліну (ЕВ) (1) та композиту кремнезем-РАN (2) в залежності від рН.

При окисненні закріпленої на поверхні ЕВ з утворенням пернігроанілінової основи відмічено зміщення смуги поглинання з 670 до 590 нм (рис. 1, 3). При протонуванні PNA присутній зворотній процес - спостерігається зсув максимуму поглинання в бік довгохвильової області до 600 нм.

Відновлення ЕВ призводить до обезбарвлення нанокompозиту (рис. 3). При зменшенні рН росте поглинання при 500 та 780 нм.

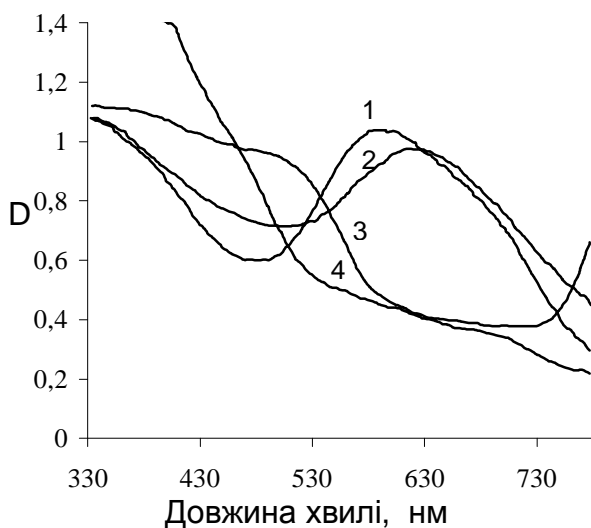


Рис. 3. Спектри нанокompозитів кремнезем-поліанілін: 1 - SiO₂-PNB при рН=10; 2 - SiO₂-PNA при рН=2,2; 3 - SiO₂-LE при рН=2,4; 4 - SiO₂-LE при рН=10)

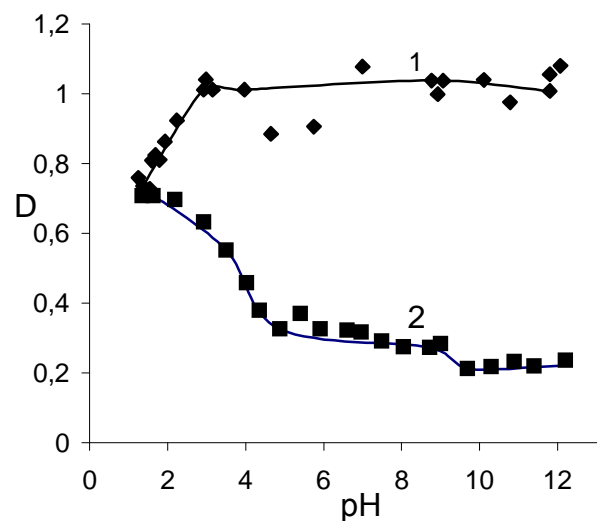


Рис. 4. Зміна оптичної густини смуги 590 нм для композиту SiO₂-PNA (1) та смуги 775 нм для системи SiO₂-LE (2) в залежності від рН.

Слід відзначити схожість спектрів ЕВ та PNB, ЕS та протонowanego лейкомеральдину. Це пояснюється подібністю електронних структур цих форм поліаніліну [4]. Окиснення та депротонування спричиняє перехід бензоїдної структури

кілець аніліну в хіноїдну і навпаки, відновлення та протонування – перехід хіноїдної форми в бензоїдну.

Криві залежності оптичної густини від рН свідчать, що закріплені на поверхні кремнезему LE та PNA, як і EB, протонуються в одну стадію (рис. 4). Для пернігроаніліну протонування відбувається в межах рН $\approx 1,5-3$, а для лейкоемеральдину при рН $\approx 2,2-4,9$; тобто і окиснена і відновлена форми поліаніліну протонуються при значно нижчих значеннях рН.

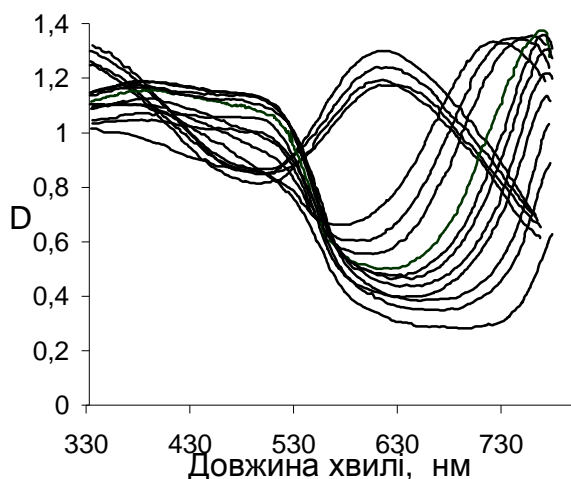


Рис. 5. Спектри поліаніліну, нанесеного на поверхню кремнезему при різних концентраціях $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ та $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ в діапазоні концентрацій $6,7 \cdot 10^{-6}$ – $6,7 \cdot 10^{-2}$ М при рН=2,2.

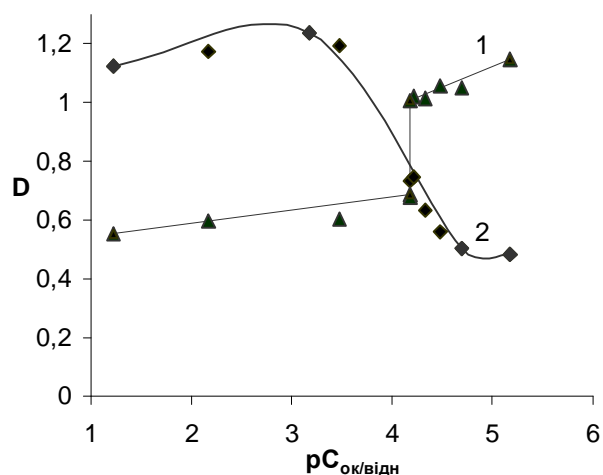


Рис. 6. Зміна оптичної густини смуги при 590 нм при різних концентраціях $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (1) та смуги 770 нм в залежності від концентрації $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (2) в спектрах композицій кремнезем-поліанілін при рН=2,2.

Для порівняння властивостей різних форм PAN важливо визначити оптимальні концентрації і співвідношення реагентів для окиснення та відновлення поліаніліну та встановити закономірності перебігу цих процесів.

При збільшенні концентрації аскорбінової кислоти відбувається поступове відновлення PAN (рис. 5), що супроводжується зменшенням поглинання в довгохвильовій області. Крива зміни оптичної густини цієї смуги в залежності від концентрації відновника (рис. 6) має перегин в діапазоні концентрацій $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ $3,3 \cdot 10^{-4}$ – $3,3 \cdot 10^{-5}$ М. При окисненні з'являється смуга поглинання з максимумом при 590 нм (рис. 6). Залежність оптичної густини цієї смуги від концентрації окисника має екстремальний характер, на кривій (рис. 6) спостерігається різкий стрибок при концентрації пероксодисульфату амонію близько $6,7 \cdot 10^{-5}$ М.

Встановлено, що при додаванні надлишку $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ після окиснення EB до PNA в кислому середовищі, процес окиснення продовжується і супроводжується обезбарвленням розчину наноконцентрату (рис. 7, 8), тобто відбувається руйнування шару нанесеного поліаніліну. Утворення PNA відбувається миттєво, практично за час перемішування реагентів, після чого процес сповільнюється (рис. 8).

Для порівняння, за таких же умов при рН=10 було проведено дослідження кінетики окиснення в лужному середовищі. Встановлено, що після утворення пернігроаніліну процес окиснення припиняється, спектр розчину в часі залишається незмінним.

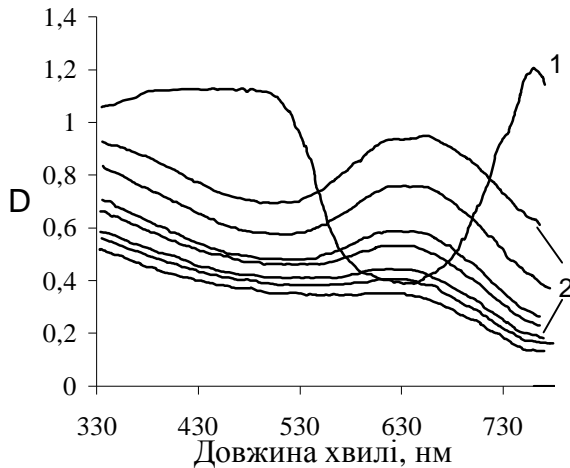


Рис. 7. Зміна спектрів композиту $\text{SiO}_2\text{-PAN}$ (I) після реакції з надлишком $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ при $\text{pH}=2,2$ протягом 20, 40, 60, 80, 100 та 160 хв. (2).

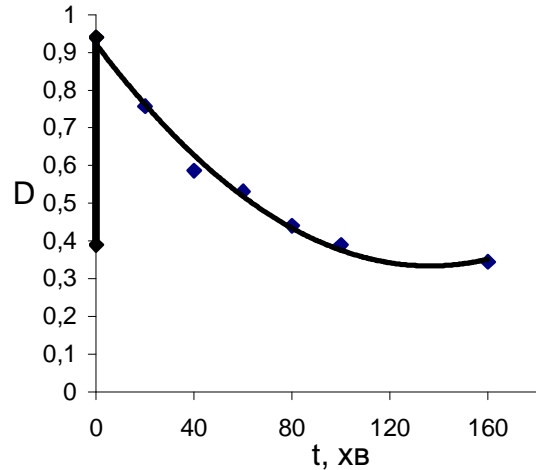


Рис. 8. Зміна оптичної густини смуги 640 нм в залежності від часу реакції з 0,0133 М розчином $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ при 25°C .

Залежність перебігу процесів окиснення поліаніліну від концентрації окисника в різних середовищах важливо враховувати при виборі рН та співвідношення реагентів для синтезу наноконпозицій кремнезем-поліанілін.

Висновки

Одержані експериментальні дані свідчать про вплив поверхні кремнезему на кислото-основні властивості закріпленого поліаніліну. Простежується тісний взаємозв'язок та взаємообумовленість окисно-відновних та кислотно-основних процесів в нанесеному шарі поліаніліну.

Література

1. Jang S.N., Han M.G., Im S.S. Preparation and characterization of conductive polyaniline/silica hybrid composites prepared by sol-gel process// *Synthetic Metals* - 2000. - V.110. - P.17-23.
2. Albuquerque J.E., Mattoso L.H.C., Balogh D.T., Faria R.M., Masters J.G., MacDiarmid A.G. A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines// *Synthetic Metals* - 2000. - V.113. - P.19-22.
3. Bossi A., Piletsky S.A., Piletska E.V, Righetti P.G., Turner A.P.F. An assay for ascorbic acid based on polyaniline-coated microplates// *Anal. Chem.* - 2000. - V.72. - P.4296-4300.
4. Sotomayor P.T., Raimundo I.M., Zarbin A.J.G., Rohwedder J.J.R., Alves O.L., Neto G.O. Construction and evaluation of an optical pH sensor based on polyaniline-porous Vycor glass nanocomposite// *Sensors and Actuators.* - 2001. - V.74. - P.157-162.
5. Neudeck A., Petr A., Dunsch L. Separation of the ultraviolet-visible spectra of the redox states of conducting polymers by simultaneous use of electron-spin resonance and ultraviolet-visible spectroscopy// *J. Phys. Chem.* - 1999. - V.103. - P.912-919.