

УДК 539.2

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АТОМНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ НАНОКОМПОЗИТА ПАНИ/Cu

© 2020 г. В. А. Шматко^{a,*}, Т. Н. Мясоедова^a, А. Л. Тригуб^b, Г. Э. Яловега^a

^aЮжный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

^bНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
Москва, 123181 Россия

*e-mail: shmatko86@mail.ru

Поступила в редакцию 18.07.2019 г.

После доработки 24.09.2019 г.

Принята к публикации 25.09.2019 г.

Методами рентгеновской спектроскопии поглощения и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследована локальная структура нанокompозита ПАНИ/Cu, полученного при полимеризации анилина методом химического окисления в присутствии дигидрата хлорида меди без добавления кислоты. Медь в композите двухвалентна, присутствуют атомы меди с различным локальным окружением. Полианилин при формировании нанокompозита частично окисляется и протонируется. Протонирование происходит через иминные группы.

Ключевые слова: проводящие полимеры, полианилин, композиты на основе полианилина, медьсодержащие композиты на основе полимеров, XANES, NEXAFS, РФЭС.

DOI: 10.31857/S1028096020050179

ВВЕДЕНИЕ

Полианилин (ПАНИ) является представителем электропроводящих полимеров. Благодаря своим уникальным окислительно-восстановительным свойствам, электропроводимости и термостабильности он находит широкое применение в различных областях науки и техники. Как и другие проводящие полимеры, полианилин может выступать как проводником, так и изолятором, находясь в разных состояниях окисления: от полностью окисленного (пернигранин), который имеет в своем составе только хиноидный азот, до полностью восстановленного (лейкоэмеральдин), состоящего из бензоидных структур. Наибольший интерес представляет полуокисленный полианилин – эмеральдин, в котором окислен каждый второй атом азота полимерной цепи, включающей чередующиеся хиноидные и бензоидные структуры. Еще одно важное свойство полианилина – возможность взаимобратимых переходов между формами окисления в зависимости от условий синтеза, степени протонирования или окисления. Так, например, протонированный эмеральдин, полученный в результате полимеризации, может быть окислен до пернигранилина и восстановлен до лейкоэмеральдина. Эмеральдин может существовать в форме основания с полупроводниковыми свойствами или в протонированной/легированной форме, называемой

эмеральдиновой солью. В протонированном состоянии эмеральдин обладает собственной ионной и электронной проводимостью, электрохимической емкостью [1, 2]. Таким образом, изменение электронных свойств подобных полимеров может достигаться путем допирования полианилина протонными кислотами, либо окислителями, например, солями переходных металлов [3–6]. Гибридные материалы на основе проводящих полимеров и меди обладают улучшенными (в сравнении с чистыми полимерами) свойствами. Как показано в ряде исследований, химическое состояние меди и ее локальное окружение, а также формы полианилина в конечных продуктах различны. В тоже время эти характеристики оказывают определяющее влияние на макросвойства материала. Вариация свойств таких гибридных материалов объясняется изменениями их электронного строения, химических связей, морфологии при изменении параметров синтеза. Исследование взаимосвязи параметров синтеза и характеристик получаемых материалов позволяет создавать материалы с заданными и управляемыми электропроводностью и окислительно-восстановительными свойствами.

Использование сульфата меди в качестве окислителя ПАНИ приводит к образованию композита ПАНИ с металлическими наночастицами меди и проводимостью, сравнимой с проводимо-

стью соли эмеральдина ПАНИ [7]. Использование хлорида меди CuCl_2 в качестве окислителя в процессе полимеризации анилина в присутствии *p*-толуолсульфоновой кислоты приводит к образованию частично окисленного, частично протонированного ПАНИ с легирующей примесью в виде анионов CuCl_3^- [8]. В работе [4] для получения медь–ПАНИ-композитов проводили допирование полианилина хлоридом меди в разных соотношениях анилин/медь. В полученных композитах показано присутствие CuCl_2 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, комплексов Cu^+ с азотогруппами полианилина, восстановление азотозитов химическими восстановителями приводит к образованию кристаллических фаз оксидов меди, а гидрирование к восстановлению катионов меди.

Целью настоящей работы является изучение локальной атомной и электронной структуры медьсодержащей и полимерной составляющих в нанокompозита ПАНИ/Cu рентгеноспектральными методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов

Композит ПАНИ/Cu был получен методом химического окисления анилина без добавления какой-либо кислоты. Для этого персульфат калия растворяли в дистиллированной воде (перемешивали в течение 15 мин). Затем добавляли по каплям анилин при постоянном перемешивании в течение 15 минут. 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 моль/дм^3 . Далее проводили термостатирование при температуре 90°C в течение 4-х часов.

Техника эксперимента

Экспериментальные спектры рентгеновского поглощения NEXAFS за *K*-краем углерода и рентгеновские фотоэлектронные спектры N 1s в нанокompозитах ПАНИ/Cu были измерены на станции “Materials science” в синхротронном центре Elettra (Триест, Италия). Измерения спектров рентгеновского поглощения проводились в режиме регистрации выхода оже-электронов при падении пучка рентгеновского излучения под углом 60° относительно поверхности образца. Рентгеновские фотоэлектронные спектры были получены при энергии фотонов 630 эВ. Давление остаточных газов в измерительной камере составляло 1.7×10^{-9} мбар.

Экспериментальные спектры поглощения рентгеновского излучения XANES на *K*-крае Cu были измерены на станции “Структурное материаловедение” Курчатовского источника синхротрон-

ного излучения. Для получения монохроматического рентгеновского пучка использовался монохроматор типа “бабочка” из монокристалла кремния с отражающей плоскостью {111} и разрешающей способностью $\Delta E/E = 2 \times 10^{-4}$. Энергия электронного пучка накопительного кольца составляла 2.5 ГэВ при токе 80–100 мА. Калибровка положения монохроматора проводилась по положению максимума первой производной *K*-края поглощения фольги меди. Регистрация рентгеновских спектров поглощения проводилась при комнатной температуре в режиме “пропускания”, т.е. интенсивность падающего и прошедшего рентгеновских пучков измерялась при помощи газозаполняемых ионизационных камер, заполненных смесью Ag/N_2 для достижения оптимального соотношения сигнал/шум. Размер пучка подбирался таким образом, чтобы обеспечить однородность образца по толщине на пути рентгеновского пучка.

Микрофотографии поверхности исходного композита были получены с помощью метода растровой электронной микроскопии (РЭМ), при этом использовали сканирующий электронный микроскоп LEO 1560.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование микроструктуры поверхности проводилось методом растровой электронной микроскопии. Типичная морфология поверхности образцов ПАНИ, синтезированных без добавления и с добавлением дигидрата хлорида меди(II) представлена на рис. 1а и 1б соответственно. В результате формирования композита ПАНИ/Cu наблюдается образование медьсодержащих цветочно-образных агломератов пластинчатых микроструктур, равномерно распределенных среди палочкообразных структур полианилина. Следует отметить, что введение дигидрата хлорида меди в раствор при полимеризации анилина приводит к изменению исходной волокнистой формы полианилина и его равномерному диспергированию вокруг металлсодержащих агломератов.

Для исследования химического состава и электронной структуры композита ПАНИ/Cu применялись метод анализа ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения – XANES (X-ray absorption near edge structure), в случае мягкого рентгеновского излучения используется термин NEXAFS (Near edge X-ray absorption fine structure) и метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии – РФЭС.

Для определения состояния окисления меди и выяснения локальной атомной структуры меди была выбрана рентгеновская спектроскопия поглощения. XANES-спектры очень чувствительны

к валентному состоянию и координации окружения поглощающего атома, при этом положение края поглощения определяется его валентным состоянием [9]. На рис. 2 представлено сопоставление XANES-спектров за K -краем меди нанокompозита ПАНИ/Cu и ряда реперных соединений. В качестве реперных соединений выступили: дигидрат хлорида меди(II) – $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (как исходный медьсодержащий компонент), оксиды меди CuO , Cu_2O и металлическая медь (как возможные фазы меди, образующиеся в результате формирования композита). Отличие спектра композита от спектров реперных соединений свидетельствует в пользу того, что локальная структура меди в ПАНИ/Cu отличается как от локальной структуры меди в исходной компоненте (дигидрохлориде меди), так и в оксидах CuO , Cu_2O (рис. 2). Это может быть связано с тем, что в образце присутствуют ионы меди с различным локальным окружением [10–13], и являться свидетельством возможного взаимодействия медьсодержащей компоненты с полимерной цепью. По форме спектров ПАНИ/Cu и энергетическому положению края поглощения (8984.5 эВ), который определялся по первому максимуму производной, наличию предкраевых особенностей (малоинтенсивный пик с энергией около 8978 эВ и плечо с энергией около 8985 эВ), а также положению интенсивной “белой линии” (8997.3 эВ) можно заключить, что ионы меди в образцах находятся в окисленной форме 2^+ [14]. В случае, когда медь в образце двухвалентна, атомы меди имеют частично заполненную $3d$ -электронную оболочку. Рентгеновские спектры поглощения таких соединений характеризуются наличием слабоинтенсивного пика в предкраевой области спектра и плеча со стороны низких энергий – “белой линии”. Предпик соответствует дипольно-запрещенными квадрупольными переходами $1s \rightarrow 3d$, плечо обусловлено дипольно-разрешенными переходами $1s \rightarrow 4p$. [15]. Энергетическое положение и интенсивность этих полос является индикатором количества и расположения лигандов атомов меди. Низкая интенсивность пика А (8977.7 эВ) в спектре поглощения композита подтверждает 6-кратную координацию ионов Cu(II) в ПАНИ/Cu. Плечо В (со стороны низких энергий главного максимума поглощения) связано с переносом заряда лиганд–металл и подтверждает наличие атомов в аксиальных позициях и 6-кратную координацию иона меди [16].

Исследования изменений локальной структуры полимерной составляющей нанокompозита были проведены на основе анализа тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения за K -краем углерода. Сопоставление спектров NEXAFS ком-

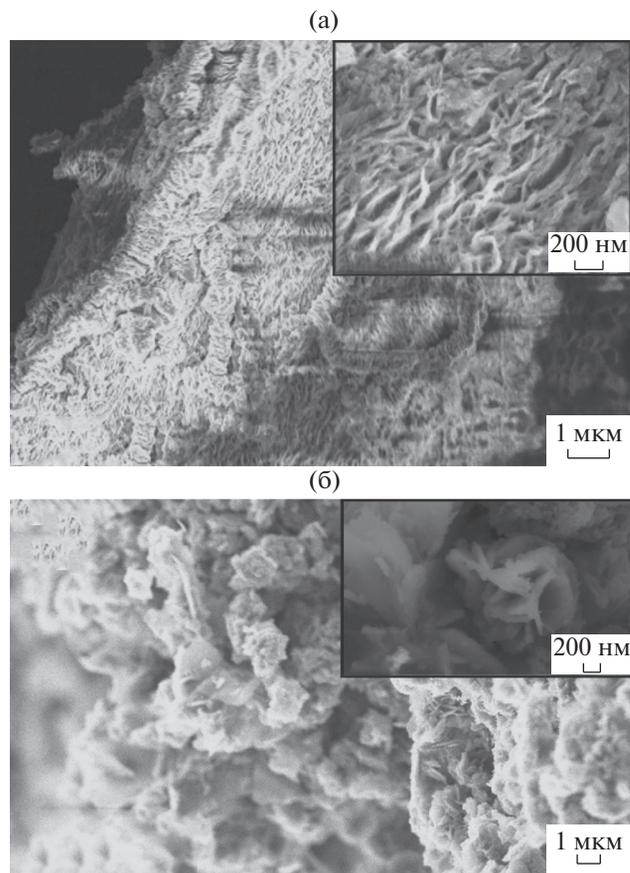


Рис. 1. РЭМ-изображения ПАНИ (а) и ПАНИ/Cu (б). На врезках представлены микрофотографии в увеличенном масштабе.

позита и чистого полианилина представлены на рис. 3. Тонкая структура спектров поглощения NEXAFS за K -краем углерода формируется в результате разрешенных дипольными правилами отбора переходов $1s$ -электронов атомов углерода в свободные состояния зоны проводимости $2p$. Спектр рентгеновского поглощения за K -краем углерода нанокompозита ПАНИ/Cu можно разделить на 2 области: высокоэнергетическая с широкими максимумами (область σ^* -состояний) и низкоэнергетическая (область π^* -состояний) с узкими пиками. 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 пика А, соответствующего π^* -переходам в атомах углерода с двойной связью $\text{C}=\text{C}$, связано с переносом заряда от атома меди к π -сопряженной системе ароматического кольца [17]. Кроме того, пик А уширяется, исчезает пик А', соответствующий π^* -переходам в атомах углерода, связанных с

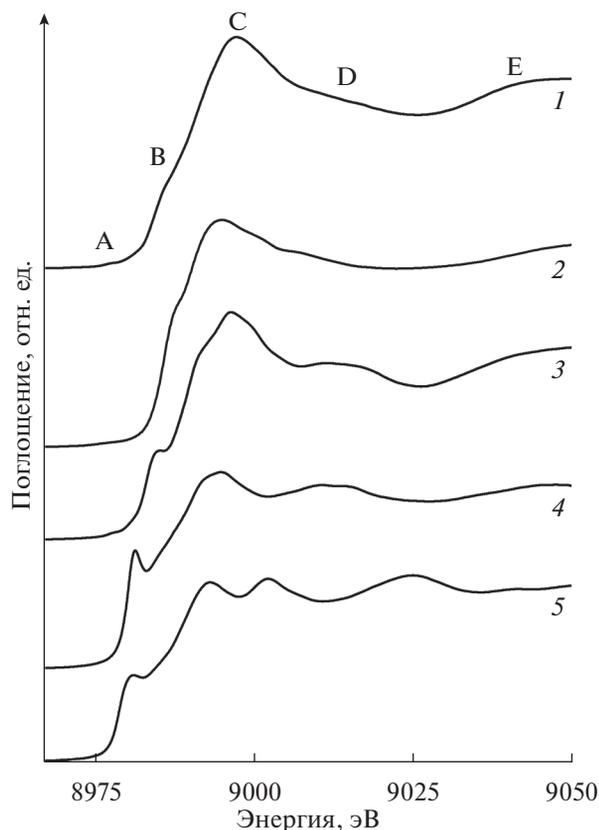


Рис. 2. Экспериментальные спектры рентгеновского поглощения XANES за *K*-краем меди ПАНИ/Cu (1) в сопоставлении со стандартными соединениями: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2), CuO (3), Cu_2O (4), Cu (5).

иминными группами [17], пик A' проявляется в спектре композита в форме слабоинтенсивного плеча пика A со стороны высоких энергий. Интенсивность пика B существенно уменьшается, а пик B' становится практически неразличим. Изменения спектров поглощения при переходе от чистого полианилина к композиту свидетельствуют о трансформации локальной электронной структуры полианилина при образовании композита. Это также подтверждает наше предположение о взаимодействии атомов меди с полимером.

Анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров азота позволяет установить форму полианилина, в которой он присутствует в образце. Рентгеновский фотоэлектронный спектр $N 1s$ ПАНИ/Cu представлен на рис. 4. Проведенный нами компонентный анализ $N 1s$ -фотоэлектронной линии позволил выделить четыре компонента, которые связаны с нейтральными и положительно заряженными иминными и аминными группами [8, 18, 19]. Иминный азот проявляется в спектре в виде слабоинтенсивной компоненты в низкоэнергетической области спектров $N 1s$ (398.4 эВ). Компонента, соответствующая азоту в аминной

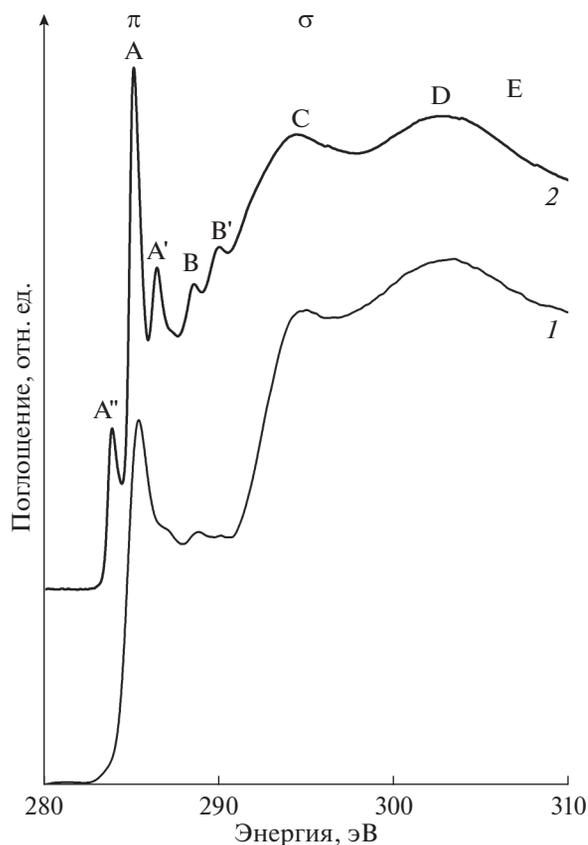


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных спектров рентгеновского поглощения XANES за *K*-краем углерода композита ПАНИ/Cu (1) и ПАНИ (2).

группе, вносит весомый вклад в результирующий спектр. Компоненты при высоких энергиях, связанные с протонированным азотом в группах $=\text{NH}^+ -$ и $-\text{NH}_2^+$. Анализ соотношения интенсив-

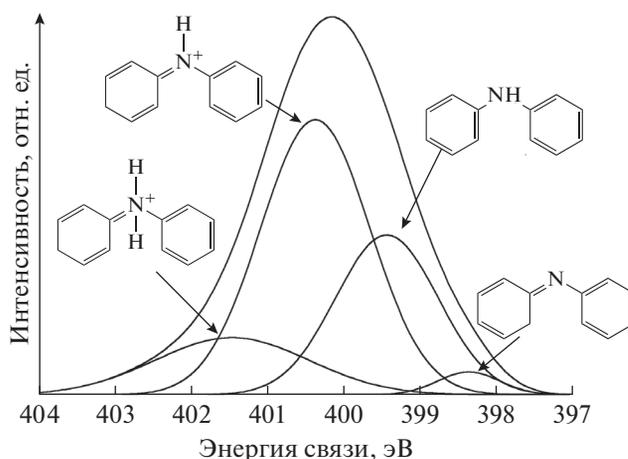


Рис. 4. Разложение $N 1s$ рентгеновского фотоэлектронного спектра ПАНИ/Cu.

ности компонент $-\text{NH}-/-\text{NH}_2^+$ и $=\text{N}-/= \text{NH}^+$ – позволяет сделать вывод, что иминный азот протонируется в большей степени [18]. Кроме того, соотношение вкладов нейтральных и протонированных азотогрупп свидетельствует в пользу частично окисленного состояния полианилина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полимеризация ПАНИ в присутствии дигидрата хлорида меди без добавления кислоты приводит к образованию нанокompозита ПАНИ/Cu в результате взаимодействия полимерной и неорганической составляющих. Полианилин в образце присутствует в частично окисленной форме и протонирован. Протонирование полианилина осуществляется преимущественно через иминные группы. Медь в композитах двухвалентна, ионы имеет шестикратную искаженную октаэдрическую координацию. Присутствуют атомы меди с различным локальным окружением.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Гранта Президента РФ (МК-4933.2018.2) и частично в рамках Внутреннего гранта ЮФУ (ВнГр-07/2017-30).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kinlen P.J., Liu J., Ding Y. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 6. P. 1735.
2. Bulusheva L.G., Fedorovskaya E.O., Okotrub A.V., Maximovskiy E.A., Vyalikh D.V., Chen X., Song H. // *Phys. Status Solidi B*. 2011. V. 248. № 11. P. 2484.
3. Абаляева В.В., Дремова Н.Н., Вершинин Н.Н. // *Электрохимия*. 2013. Т. 49. № 9. С. 967.
4. Иванова Н.М., Соболева Е.А., Висурханова Я.А., Кирилос И.В. // *Электрохимия*. 2015. Т. 51. № 2. С. 197.
5. Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л., Абагян Г.В., Бадалян Г.Р., Петросян С.И., Кравцова В.Д. // *ФТТ*. 2011. Т. 53. № 8. С. 1600.
6. Khann P.K., Kulkarni M.V., Singh N., Lonkar S.P., Subbarao V.V.V.S., Viswanath A.K. // *Mater. Chem. Phys.* 2006. V. 95. № 1. P. 24.
7. Mallick K., Witcomb M.J., Dinsmore A., Scurrill M.S. // *J. Polym. Res.* 2006. V. 13. P. 397.
8. Ullah R., Bowmaker G.A., Laslau C., Waterhouse G.I.N., Zujovic Z.D., Ali K., Ali Shah A.U.H., Travas-Sejdic J. // *Synth. Met.* 2014. V. 198. P. 203.
9. Yalovega G.E., Myasoedova T.N., Shmatko V.A., Brzhezinskaya M.M., Popov Y.V. // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 372. P. 93.
10. Kremennaya M.A., Soldatov M.A., Podkovyrina Y.S., Dadasheva I.A., Soldatov A.V. // *J. Struct. Chem.* 2017. V. 58. № 6. P. 1213.
11. Porto A.O., Pernaut J.M., Daniel H., Schilling P.J., Martins Alves M.C. // *Synth. Met.* 1999. V. 104. P. 89.
12. Fulton J.L., Hoffmann M.M., Darab J.G., Palmer B.J. // *J. Phys. Chem. A*. 2000. V. 104. P. 11651.
13. Yalovega G., Myasoedova T., Funik A., Plugotarenko N., Brzhezinskaya M., Bahmatskaya A. // *Phys. Status Solidi B*. 2016. V. 253. № 11. P. 2217
14. Izumi C.M.S., Constantino V.R.L., Temperini M.L.A. // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. P. 22131.
15. Todaro M., Sciortino L., Gelardi F.M., Buscarino G. // *J. Phys. Chem. C*. 2017. V. 121. P. 24853.
16. Gaur A., Klysubun W., Sonic B., Shrivastav D., Prasad J., Srivastava K. // *J. Mol. Struct.* 2016. V. 1121. P. 119.
17. Melke J., Peter B., Habereeder A., Ziegler J., Fasel C., Nefedov A., Sezen H., Wöll C., Ehrenberg H., Roth C. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. V. 8. № 1. P. 82.
18. Hennig C., Hallmeier K.H., Szargan R. // *Synth. Met.* 1998. V. 92. № 2. P. 161
19. Mi H., Li F., He C., Chai X., Zhang Q., Li C., Li Y., Liu J. // *Electrochim. Acta*. 2016. V. 190. P. 1032.

X-Ray Spectroscopic Studies of the Atomic and Electronic Structure of the Nanocomposite PANI/Cu

V. A. Shmatko^{1,*}, T. N. Myasoedova¹, A. L. Trigub², G. E. Yalovega¹

¹*Southern federal university, Rostov-on-Don, 344006 Russia*

²*National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 123181 Russia*

*e-mail: shmatko86@mail.ru

X-ray absorption near edge structure (XANES, the NEXAFS is used for soft x-rays) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to investigate the local structure of the PANI/Cu nanocomposite obtained in the polymerization of aniline by chemical oxidation in the presence of copper chloride dihydrate without addition of acid. Copper to the composite is divalent, copper atoms with different local environments are present. Polyaniline is oxidized and protonated during the formation of the nanocomposite. Protonation occurs through imine groups.

Keywords: conductive polymers, polyaniline, polyaniline-based composites, copper-containing composites based on polymers, XANES, NEXAFS, XPS.