

УДК. 541.138

ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ ПОЛІПІРОЛ–КСЕРОГЕЛЬ ОКСИДУ ВАНАДІЮ (V)

Б. Остапович, І. Шевченко

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79011 Львів, Україна*

Досліджено властивості композитів поліпірол– V_2O_5 , одержаних у разі окиснювальної поліконденсації піролу за наявності ванадій оксиду (V) або ксерогелю $V_2O_5 \times nH_2O$ під дією персульфату натрію. Застосовано низку фізико-хімічних методів аналізу: рентгенівської дифрактометрії, електронної мікроскопії, дериватографії, ІЧ-спектроскопії, вимірювання електричного опору. Синтез полімерного композита поліпірол– V_2O_5 ($PPy-V_2O_5$) та поліпірол–ксерогель оксиду ванадію ($PPy-V_2O_5 \times nH_2O$) проводили методом полімеризаційного наповнення у разі додавання різних масових часток (10, 25, 40 і 50 %) V_2O_5 або (10, 25 %) $V_2O_5 \times nH_2O$ до вихідної суміші із мономером під дією персульфату натрію. Числові значення питомої електропровідності досліджуваних зразків є в межах $1,56 \cdot 10^{-2}$ – $0,59 \cdot 10^{-5}$ См/см, що визначене співвідношенням компонентів, які входять до складу композита, і пов'язане з умовами їхнього синтезу. Збільшення вмісту кристалічного V_2O_5 у вихідній реакційній суміші призводить до зменшення електропровідності композита $PPy-V_2O_5$ порівняно із синтезованим чистим поліпіролом від $3,7 \cdot 10^{-3}$ до $0,59 \cdot 10^{-5}$ См/см. Під час аналізу рентгенівських дифрактограм зразків композитів $PPy-V_2O_5 \times nH_2O$ простежується зсув положення малокутового рефлексу (d_{001}) в бік менших значень кутів 2θ , що свідчить про збільшення міжплощинної відстані в композиті, яке, очевидно, є наслідком часткового витіснення молекул води з міжшарового простору ксерогелю і втілення піролу в шарувату структуру неорганічного наповнювача, де можуть утворюватися ланцюжки полімеру.

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

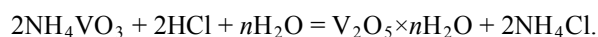
Композитні матеріали на основі органічно-неорганічних складових із системою спряжених зв'язків і надалі привертають увагу дослідників з огляду на низку корисних фізико-хімічних властивостей: використання в електрохромних пристроях, ХДС, у фото- та електрокаталітичних системах. Наноккомпозити на основі електропровідного полімеру та ксерогелю оксиду ванадію застосовують як чутливі шари хемосенсорів, катодні матеріали для ХДС, тому розробка нових методів одержання сполук цього класу і вивчення їхніх характеристик є актуальним завданням [1–5].

Нижче розглянуто способи одержання композитів на основі поліпіролу (PPy) методом окиснювальної поліконденсації в разі використання суміші з двох окиснювальних агентів (почергове внесення в реакційну суміш спочатку V_2O_5 , а потім персульфату натрію), визначено склад, будову і фізико-хімічні властивості синтезованих сполук.

Переваги дослідженого нами методу полягають у можливості використання наповнювача, яким є оксид ванадію (V) або його ксерогель, для співокиснення мономеру електропровідного полімеру (пірол), здатного під час окиснювальної поліконденсації під дією сильних окиснювальних агентів формувати макромолекулярні ланцюги, які можуть утворювати полімерне покриття з поліпшеною адгезією на частинках кристалічного V_2O_5 або бути інтеркальованими в шарувату структуру ксерогелю $V_2O_5 \times nH_2O$ [6]. Актуальним є вивчення електрохімічних властивостей таких композитів, електропровідності, міжфазових взаємодій ванадій оксид–полімерна матриця [7, 8].

Очевидно, що, змінюючи умови синтезу композитів, можна вплинути на формування структури гібридних неорганічно-органічних матеріалів та одержати сполуки із поліпшеними фізико-хімічними властивостями [9].

Метод синтезу ксерогелю оксиду ванадію полягає у взаємодії метаванадату амонію з концентрованою хлоридною кислотою [5]. Процес можна описати сумарним рівнянням реакції



Полімерний композит PPy- V_2O_5 та PPy- $V_2O_5 \times nH_2O$ синтезували методом полімеризаційного наповнення з використанням різних масових часток (10, 25, 40 і 50 %) V_2O_5 та (10, 25 %) $V_2O_5 \times nH_2O$ у вихідній суміші із мономером.

Під час перемішування V_2O_5 або ксерогелю $V_2O_5 \times nH_2O$ з розчином піролу впродовж 1 год, спостерігали поступову зміну кольору реакційної суміші від бурого до чорного (що свідчить про участь V_2O_5 в окисненні піролу), потім прикапували розчин персульфату натрію і перемішували 24 год. Одержаний продукт відфільтровували, промивали дистильованою водою, сушили під вакуумом при 50 °C та досліджували методами

ІЧ-спектроскопії, рентгенівської дифрактометрії, вимірювання електропровідності, електронної мікроскопії, термогравіметрії.

Електронні мікрофотографії СЕМ дослідження виконано на растровому електронному мікроскопі марки РЭММА-102-02.

Порошкоподібні зразки композита пресували у таблетки товщиною ~ 2 мм та діаметром 3 мм і вимірювали електричний опір у спеціально виготовлених чарунках, де діелектриком слугував фторопласт, контактами – срібні пластини, за допомогою прецизійного інтегровального омметра ЦЗ06.

Електропровідність досліджуваних зразків пов'язана з умовами синтезу, визначена співвідношенням компонентів, які входять до складу композита, і є в межах $1,56 \cdot 10^{-2}$ – $0,59 \cdot 10^{-5}$ См/см.

На підставі одержаних даних будували графік залежності питомої електропровідності синтезованих зразків від складу реакційної суміші (рис. 1).

Збільшення вмісту V_2O_5 у вихідній реакційній суміші призводить до зменшення електропровідності композита V_2O_5 -поліпірол порівняно із синтезованим чистим поліпіролом від $3,7 \cdot 10^{-3}$ до $0,59 \cdot 10^{-5}$ См/см (див. рис.1, 2).

Очевидно, що збільшення вмісту частинок кристалічного V_2O_5 у вихідній реакційній суміші зменшує відносну частку поверхні наповнювача, покриту поліпіролом, що віддаляє систему від порога перколяції і збільшує електричний опір композита.

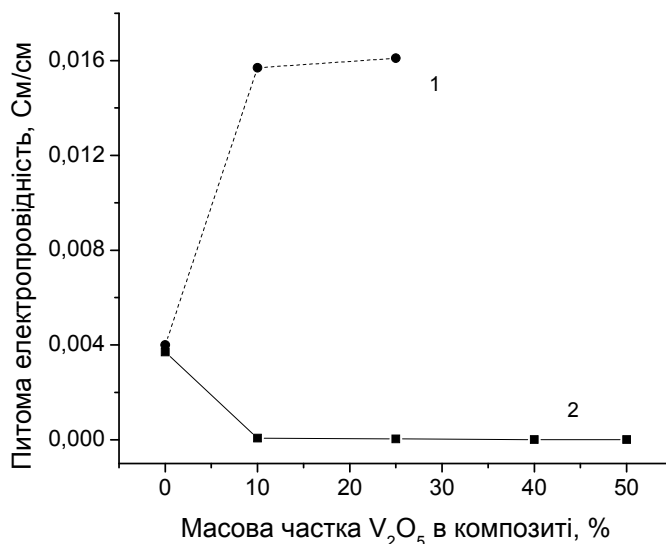


Рис. 1. Залежність питомої електропровідності композитів від складу реакційної суміші: 1 – PPy–ксерогель $V_2O_5 \cdot 1,9H_2O$; 2 – PPy–кристалічний V_2O_5 .

У разі синтезування поліпіролу за наявності ксерогелю $V_2O_5 \cdot 1,9H_2O$ електропровідність одержаних зразків зростає порівняно з гомополімером поліпіролу, синтезованим тільки за наявності персульфату від $3,7 \cdot 10^{-3}$ до $\sim 1,6 \cdot 10^{-2}$ См/см (див рис.1, 1).

Відомо, що ксерогелі пентаокиду ванадію $V_2O_5 \cdot nH_2O$ виявляють іонну та електронну провідність, і їхня електропровідність збільшується з кількістю відновлених атомів ванадію у міжшаровій області ксерогелю (V^{5+} до V^{4+}), електропровідність композита зростає також зі збільшенням відносного вмісту аморфної фази та зв'язаної води у складі утворюваного композита, що добре узгоджується з результатами праці [10].

Очевидно, у випадку застосування ксерогелю, який можна розглядати як аморфну поліванадієву кислоту ($H_xV_2O_5 \cdot nH_2O$) [11], під час синтезу поліпіролу не виключена можливість участі йонів (V^{5+}) в окисненні пірольних молекул, а також інтеркаляція утворюваного поліпіролу в міжшарові галереї ксерогелю, що може додатково приводити до збільшення електропровідності одержуваних композитів [8].

Термогравіметричні дослідження зразка ксерогелю $V_2O_5 \cdot nH_2O$ було проведено за допомогою дериватографа системи Paulik-Paulik Erdey "Q-1500D".

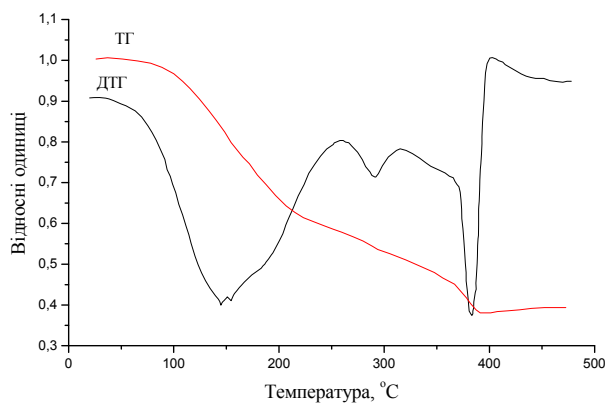
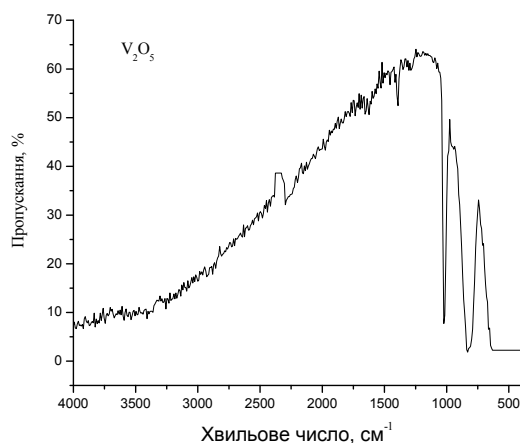


Рис. 2. Дериватограма синтезованого зразка гелю $V_2O_5 \cdot 1,9H_2O$; TG – крива втрати маси; DTG – крива швидкості втрати маси

На рис. 2 показано результати дериватографічного аналізу зразка гелю $V_2O_5 \cdot nH_2O$, золь якого попередньо поміщали в чашку Петрі й сушили на повітрі до утворення плівки гелю на скляній поверхні. Одержану плівку подрібнювали і висушували у вакуумній шафі (20 °C) 24 год, після чого знімали дериватограму зразка $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (рис. 2). Як бачимо з рис. 2, у ході нагрівання $V_2O_5 \cdot nH_2O$ в інтервалі температур 20–500 °C у зразку відбувається випаровування адсорбованої води (60–200 °C), втрата зв'язаної води простежується в межах 200–400 °C, що супроводжується піком на кривій DTG; це свідчить про високу термічну стійкість ксерогелю, який у цьому випадку поводить себе аналогічно до молекулярного сита (наприклад, як високодисперсний каолін). Розрахунок маси втраченої води дає змогу запропонувати брутто-формулу гелю $V_2O_5 \cdot 1,9H_2O$. Кількість води залежить від умов висушування і може бути змінена до 0,3–0,2 моль на 1 моль V_2O_5 [11].



Будову одержуваних композитів досліджували методом ІЧ-спектроскопії, формуючи таблетки зразків з KBr, який слугував імерсійним середовищем (рис. 3).

В ІЧ-спектрі V_2O_5 (рис. 3) виявляються смуги поглинання при 1 605, 1 004, 840, 730 cm^{-1} , які відповідають валентним коливанням зв'язків ($-V=O-$), деформаційним коливанням (V-OH), (V-O-V), (V-O) [12].

Розташування різних смуг поглинання в ІЧ-спектрах поліпіролу і його композитів можна інтерпретувати, з урахуванням таких міркувань. У спектрі поліпіролу (рис. 4) виявляються смуги поглинання із максимумами при 1 610, 1 593 і 1 503 cm^{-1} , які можна зачислити до коливань (C=C)-груп, частоти при 1 550 і 1 500 cm^{-1} виявляються внаслідок коливань (C=N)-груп, частоти при 1 040, 960 і 790 cm^{-1} , які можна зачислити до валентних коливань (C-N)-груп, частоти при 1 050 – це результат деформаційних коливань (N-H) груп, а частоти при 726 і 1 326 виявляються внаслідок (C-H) деформаційних коливань [13].

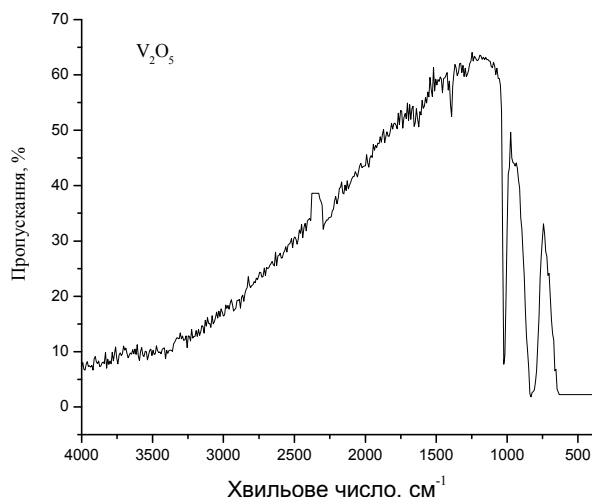
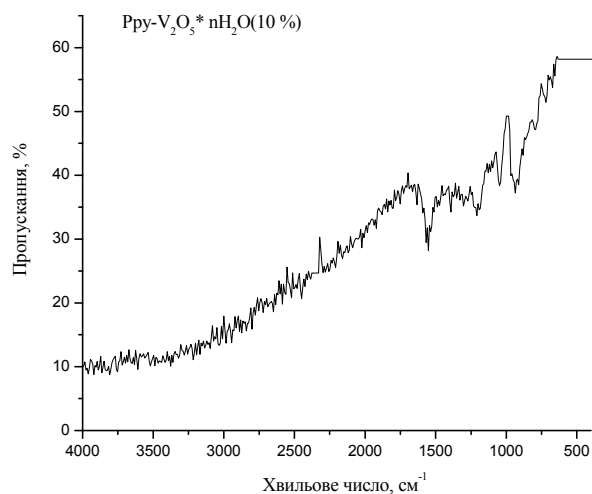


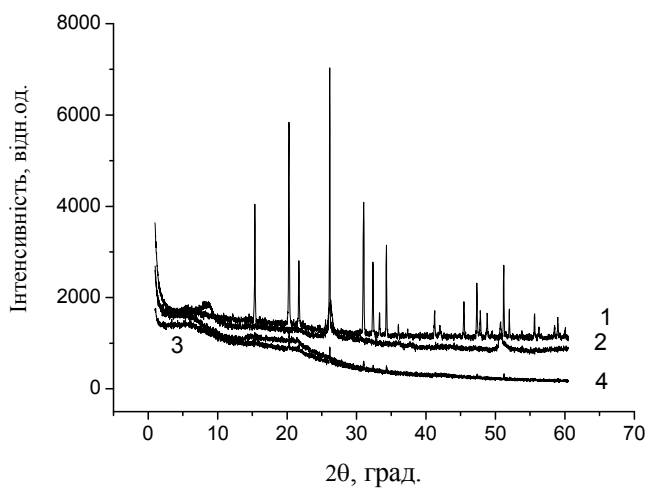
Рис. 4. ІЧ-спектр поліпіролу, синтезованого під дією персульфату без оксидного наповнювача

ІЧ-спектри композита поліпірол-ксерогель зображені на рис. 5. З'ясовано, що інтенсивності деяких піків, наприклад, 1 682, 1 568, 1 326, 1 204 і 1 058 cm^{-1} , відображають наявність пентаоксиду ванадію, який брав участь в поліпірольному синтезі як наповнювач. Зсув максимумів поглинання смуг, характерних для чистого поліпіролу, ув бік менших частот, який простежується в ІЧ-спектрі композита, може свідчити про часткову взаємодію V_2O_5 з атомами, що входять до складу функціональних груп макромолекул поліпіролу. Очевидно, між полімерним ланцюгом та пентаоксидом ванадію виникають слабкі зв'язки, так виявляється міжфазова взаємодія між полімерною матрицею і неорганічним металоксидним наповнювачем.

Дослідження будови поліпірольних композитів методом ІЧ-спектроскопії дає підстави стверджувати, що до складу композита поряд із ксерогелем V_2O_5 входять макромолекули поліпіролу.

Рис. 5. ІЧ-спектр композита PPy-V₂O₅·nH₂O (10 % мас.)

За змінами у структурі одержаних композитів спостерігали порівнянням дифрактограм (рентгенівської порошкової дифрактометрії) чистого оксиду ванадію, ксерогелю та їхніх композитів з поліпіролом (рис. 6).

Рис. 6. Дифрактограми зразків: 1 – ванадій (V) оксид; 2 – (ксерогель V₂O₅·1,9H₂O); 3 – композит (поліпірол-V₂O₅); 4 – композит (поліпірол-ксерогель V₂O₅·1,9H₂O)

Як випливає з наведених даних, ксерогель V₂O₅·nH₂O має положення піка d₀₀₁ малокутового рефлексу при ≈ 8°, що відповідає міжплощинній відстані ≈ 11,57Å.

Під час аналізування рентгенівських дифрактограм зразків композитів ($\text{PPy-V}_2\text{O}_5 \times n\text{H}_2\text{O}$) простежується зсув положення малокутового рефлексу (d_{001}) в сторону менших значень кутів 2θ , що свідчить про збільшення міжплощинної відстані до $13,47 \text{ \AA}$ в композиті, яке, очевидно, є наслідком витіснення молекул води ($2,8 \text{ \AA}$) із міжшарового простору ксерогелю і втілення піролу ($\approx 4,7 \text{ \AA}$) в шарувату структуру неорганічного адсорбенту, де можуть утворюватися ланцюжки поліпіролу. Зсув рефлексу d_{001} в бік менших значень кута 2θ свідчить про збільшення міжплощинної відстані в структурі ксерогелю внаслідок утворення полімерних макромолекул поліпіролу всередині галерей ксерогелю.

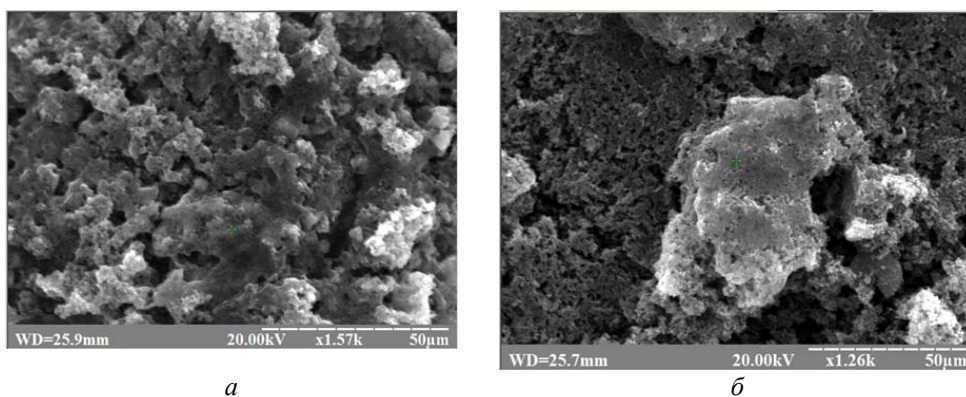


Рис. 7. Мікрофотографії СЕМ-досліджень поверхні синтезованих композитів:
a – поліпірол- $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; *б* – поліпірол- V_2O_5

Для всіх випадків інтеркаляції як води в структуру ксерогелю, так і поліпіролу дифракційні рефлекси d_{001} виявляються у вигляді широкого піка невеликої інтенсивності порівняно із кристалічним V_2O_5 , що свідчить про збільшення ступеня аморфності полімерного композита порівняно з оксидом ванадію.

Мікрофотографії поверхні композита ($\text{PPy-V}_2\text{O}_5 \times n\text{H}_2\text{O}$), одержаного за наявності персульфату натрію та 10 % мас. ксерогелю, показано на рис. 7, *a*. Поліпірол покриває поверхню наностовпчиків ксерогелю, які мають шарувату структуру. Шарувата структура ксерогелю утворює просторово зв'язаний мікрокаркас, у пори якого інтеркальований поліпірол.

На рис. 7, *б* зображено мікрофотографію поверхні композита $\text{PPy-V}_2\text{O}_5$, одержаного за наявності додатків 10 % мас. кристалічного V_2O_5 під дією персульфату натрію. Поліпірольні макроланцюги утворюють аморфну область навколо мікрочастинок кристалічного V_2O_5 , будучи зв'язувальною ланкою у складі композита.

Отже, з'ясовано, що окиснювальна поліконденсація піролу може відбуватися в зоні поверхні оксиду в разі додавання мономера до вихідного V_2O_5 . Аналіз спектрів рентгенівської дифракції гібридних органо-неорганічних композитів ксерогель оксиду ванадію–поліпірол дає змогу передбачити утворення сполук інтеркаляційного типу для зразків, які містять втілений поліпірол, яке є наслідком витіснення молекул води із просторової кристалічної ґратки ксерогелю, що призводить до зміни міжплощинної відстані в галереях ванадій-оксидних структур.

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. *Dubal D.* Two step novel chemical synthesis of polypyrrole nanoplates for supercapacitor application // *J. of Alloys and Compounds.* 2011. Vol. 509. P. 8183–8188.
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. *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.
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. *Dong W.* Elektrochemical Properties of Vanadium Oxide Aerogels and Aerogel Nanocomposites / W. Dong, J. Sakamoto, B. Dunn // *J. of Sol-Gel Science and Technology.* 2003. Vol. 26. P. 641–644.
8. *Murugendrappa M., Parveen A., Prasad A.* Synthesis, characterization and conductivity studies of polypyrrole-vanadium pentaoxide composites // *Materials science and Engineering.* 2007. Vol. 459. P. 8183–8188.
9. *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 Chemistry.* 1999. Vol. 147. P. 601–608.
10. *Livage J.* Sol-gel chemistry and electrochemical properties of vanadium oxide gels / J. Livage // *Solid State Ionics.* 1996. Vol. 86. P. 935–942.
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. *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.
13. *Верницькая Т.В., Ефимов О.Н.* Полипиролл как представитель класса проводящих полимеров // *Успехи химии.* 1997. № 5. С. 897–899.

SYNTHESIS COMPOSITES OF POLYPYRROLE AND VANADIUM OXIDE XEROGEL

B. Ostapovych, I. Shevchenko

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

The properties of composites polypyrrole- V_2O_5 , obtained by polycondensation of oxidizing pyrrole in the presence of vanadium oxide (V) or xerogel $V_2O_5 \times nH_2O$ under the influence of sodium persulfate. We used the following physical-chemical analysis techniques: X-ray diffraction, electron microscopy, deryvatohrafyi, IR spectroscopy, measurement of electrical resistance. Vanadium oxide xerogel was synthesized by the method Bilc, which lies in the interaction metavanadat ammonia with concentrated hydrochloric acid. Synthesis of polymer composite polypyrrole- V_2O_5 (PPy- V_2O_5) and polypyrrole-xerogel vanadium oxide (PPy- $V_2O_5 \times nH_2O$) was carried out at the planned addition of our weight filler (10, 25, 40 and 50 %) V_2O_5 or (10, 25 %) $V_2O_5 \times nH_2O$ to the initial mixture of monomer, to the mixture followed by the addition of sodium persulfate. The numerical values of conductivity samples are within $0,59 \times 10^{-2}$ – $1,56 \times 10^{-5}$ S/cm. Increase of crystalline V_2O_5 in the initial reaction mixture leads to a decrease in the electrical conductivity of the composite PPy- V_2O_5 compared to pure polypyrrole synthesized from $3,7 \cdot 10^{-3}$ S/cm to $0,59 \cdot 10^{-5}$ S/cm. TG study sample xerogel using deryvatohraf enable propose a formula gel $V_2O_5 \times 1,9 H_2O$. The study of the structure of the samples obtained by IR-spectroscopy indicates that the composition of the composite along with vanadium oxide xerogel consists of macromolecules polypyrrole. When comparing the X-ray diffraction of the composite (PPy- $V_2O_5 \times nH_2O$) and pure xerogel shows a shift position of small-angle reflection (d_{001}) towards smaller values of the angle 2-theta .

Key words: vanadium oxide gels, polymer composite polypyrrole.

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ ПОЛИПИРРОЛ–КСЕРОГЕЛЬ ОКСИДА ВАНАДИЯ (V)

Б. Остапович, И. Шевченко

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79011 Львов, Украина*

Исследовано свойства композитов полипиррол- V_2O_5 , полученных при окислительной поликонденсации пиррола в присутствии ванадий оксида (V) или ксерогеля $V_2O_5 \times nH_2O$ под действием персульфата натрия. Применен ряд физико-химических методов анализа: рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии, дериватографии, ИК-спектроскопии, измерения электрического сопротивления. Ксерогель оксида ванадия синтезировали по методу Бильца при взаимодействии метаванадата аммония с концентрированной хлоридной кислотой.

Синтез полимерного композита полипиррол- V_2O_5 (PPy- V_2O_5) и полипиррол-ксерогель оксида ванадия (PPy- $V_2O_5 \times nH_2O$) проводили методом полимеризационного наполнения при добавлении разных массовых долей (10, 25, 40 и 50 %) V_2O_5 или $V_2O_5 \times nH_2O$ к исходной смеси с мономером под действием персульфата натрия. Численные значения удельной

электропроводимости образцов находятся в пределах $1,56 \cdot 10^{-2}$ – $0,59 \cdot 10^{-5}$ См/см, что определяется соотношением компонентов, которые входят в состав композита, и связано с условиями синтеза. Увеличение содержания кристаллического V_2O_5 в исходной реакционной смеси приводит к уменьшению электропроводимости композита $PPy-V_2O_5$ по сравнению с синтезированным чистым полипирролом от $3,7 \cdot 10^{-3}$ до $0,59 \cdot 10^{-5}$ См/см.

Термогравиметрические исследования образца ксерогеля с помощью дериватографа дают возможность предложить брутто-формулу геля $V_2O_5 \times 1,9 H_2O$. Исследование строения полученных образцов методом ИК-спектроскопии свидетельствует, что в состав композита наряду с ксерогелем входят макромолекулы полипиррола. На рентгеновских дифрактограммах образцов композитов $PPy-V_2O_5 \times nH_2O$ наблюдается сдвиг положения малоуглового рефлекса (d_{001}) в сторону меньших значений 2θ , что свидетельствует об увеличении межплоскостного расстояния в композите, что, по-видимому, является следствием частичного вытеснения молекул воды из межслоевого пространства ксерогеля и воплощения мономера в слоистую структуру неорганического наполнителя, где могут образовываться цепочки полипиррола.

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

Стаття надійшла до редколегії 23.10.2013

Прийнята до друку 19.12.2013