

СИНТЕЗ ПОЛИАНИЛИНА, ДОПИРОВАННОГО ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ, И СОЗДАНИЕ ПОЛНОСТЬЮ ОРГАНИЧЕСКОГО МЕМРИСТОРА НА ЕГО ОСНОВЕ

Мельниченко В.Э.*, Будаев А.В., Коротковский В.И.,
Кудрявцева Т.Н., Емельянов Н.А., Ступакова Д.А.

Курский государственный университет

*vasiliyevich@gmail.com

Был синтезирован полианилин в форме эмеральдин соли терефталевой кислоты (PANI-ES (ТФК)). Методом УФ/видимой спектроскопии показано, что полученный PANI-ES (ТФК) имеет значение ширины оптической запрещенной зоны равное 1,59 эВ. Четырехзондовым методом определено значение удельной проводимости полученного полимера, которое составило 1,34 см/см. На основе PANI-ES (ТФК) было собрано мемристивное электрическое устройство, которое показало бóльшую стабильность в процессе эксплуатации, по сравнению с устройством на основе PANI-ES (HCl).

Ключевые слова: окислительная полимеризация, полианилин, проводимость, терефталевая кислота, мемристор.

SYNTHESIS OF POLYANILINE DOPED WITH TEREPHTHALIC ACID AND THE CREATION OF A FULLY ORGANIC MEMRISTOR ON ITS BASIS

Melnichenko V.E., Kudryavtseva T.N., Budaev A.V., Korotkovskii V.I., Emelianov N.A., Stupakova D.A.

Kursk State University

Polyaniline was synthesized in the form of emeraldine salt of terephthalic acid (PANI-ES (TPA)). It was shown by UV/vis spectroscopy that the obtained PANI-ES (TPA) has an optical band gap value of 1.59 eV. The conductivity value of the resulting polymer was determined by the four-probe method, which amounted to 1.34/cm. Based on PANI-ES (TPA), a memristive electrical device was assembled, which showed greater stability during operation, compared to a device based on PANI-ES (HCl).

Keywords: oxidative polymerization, polyaniline, conductivity, terephthalic acid, memristor.

Введение

Электропроводящие полимеры активно изучаются как синтетический аналог металлов для применения в различных электронных устройствах, что связано с простотой их синтеза, обработки и получения композитов.

Наиболее изученным полупроводниковым полимером на сегодняшний день является полианилин (PANI) [1], который представляет собой продукт химического [2] или электрохимического [3] окисления анилина. Полупроводниковая форма PANI – эмеральдин содержит равные соотношения аминных и иминных фрагментов и подвержена допированию протонными кислотами и кислотами Льюиса [4, 5], что приводит к появлению проводимости эмеральдиновой формы полианилина (рис. 1). Проводимость эмеральдина сильно зависит от используемого допирующего агента. Так, в работе [6] отмечается, что полное допирование эмеральдина соляной кислотой приводит к повышению проводимости в 10^{10} раз, а в случае использования бромоводородной кислоты увеличивает проводимость в несколько раз, по сравнению с соляной кислотой [7].

В силу того, что полианилин легко синтезируется и обладает хорошей термостабильностью [8], его активно изучают в качестве компонента различных электрических устройств, таких как: электрические аккумуляторы, электрохромные стекла, органические светодиоды, солнечные элементы [9], пьезоэлементы [10] и мемристоры [11]. Однако применение PANI в электрических устройствах ограничено в силу того, что в открытых системах он подвержен дедопированию, что приводит к уменьшению значений проводимости [12]. В целях получения более стабильных PANI изучается влияние различных допантов на стабильность его электропроводности.

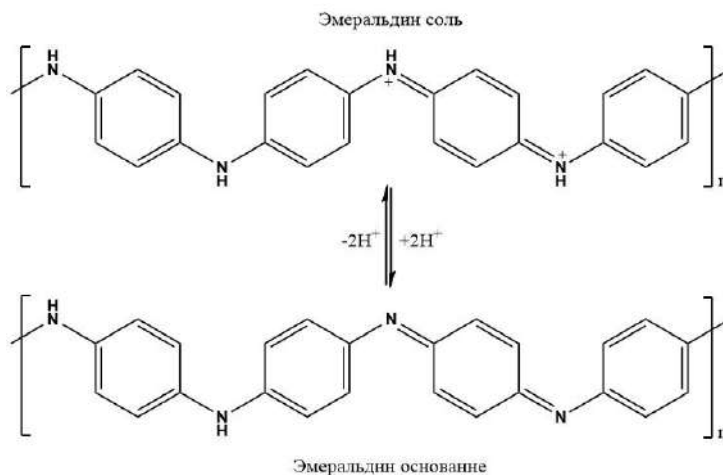


Рис. 1. Схематичное представление эмеральдин основания и соли.

Так, например, в работе [13] описан PANI, допированный камфорсульфоновой кислотой, значительное падение проводимости которого наблюдается при температурах близких к 200 °С. Ким и соавт. в своей работе [14] показали, что использование в качестве допантов смеси соляной кислоты и додецилбензол сульфокислоты в мольном соотношении 3:1 позволяет получить практически неизменные значения проводимости в диапазоне температур 30–200 °С. В то же время использование карбоновых кислот или их смесей с сульфокислотами в качестве допирующих агентов приводит к получению полианилина, который стабилен при температурах до 400 °С [15].

Исходя из вышесказанного, можно заключить, что PANI имеет большой потенциал для применения в электронике благодаря своим свойствам: простота синтеза, обработки и хорошая проводимость. В более ранних исследованиях отмечается проблема низкой стабильности проводимости PANI в процессе циклов использования. Поэтому в настоящей работе изучается возможность получения PANI, допированного терефталевой кислотой, исследование его различных свойств, а также создание электрического устройства на его основе.

2. Экспериментальная часть

2.1. Оборудование и реагенты. Все используемые в работе химические реагенты являлись коммерческими продуктами и использовались без дополнительной очистки, если не указано иное. ИК спектры получали с помощью ИК Фурье-спектрометра ФСМ 1201 Мониторинг (таблетки с KBr). УФ-спектры снимались на УФ/видимом спектрофотометре UV 1800 Shimadzu в диапазоне длин волн 300–800 нм. Измерение электропроводимости проводили стандартным четырехзондовым методом измерения.

2.2. Получение и допирование полианилина. Получение основной формы полианилина проводили по методике, описанной в [7], путем окисления анилина в растворе соляной кислоты персульфатом аммония с дальнейшим его дедопированием.

Полученный основной полианилин массой 1 г (10 ммоль в пересчете на мономерное звено) суспендируют в смеси воды/ДМСО в соотношении 40/10. После чего к полианилину добавляют 5 ммоль терефталевой кислоты и перемешивают в течение 72 часов, фильтруют, промывают ДМСО и водой, сушат на воздухе.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Синтез полианилина. В силу того, что терефталевая кислота не растворима ни в воде, ни в водоорганических смесях, синтез полианилина в форме эмеральдин соли терефталевой кислоты проводили в несколько стадий по стандартной методике химического окисления. На первой стадии проводили окисление анилина персульфатом аммония в растворе соляной кислоты. В результате реакции был получен порошок зеленого цвета, представляющий собой эмеральдин соль соляной кислоты (PANI-ES (HCl)), которую подвергали дедопированию действием раствора карбоната натрия с дальнейшим повторным допированием терефталевой кислотой в смеси растворителей вода/ДМСО (схема 1).

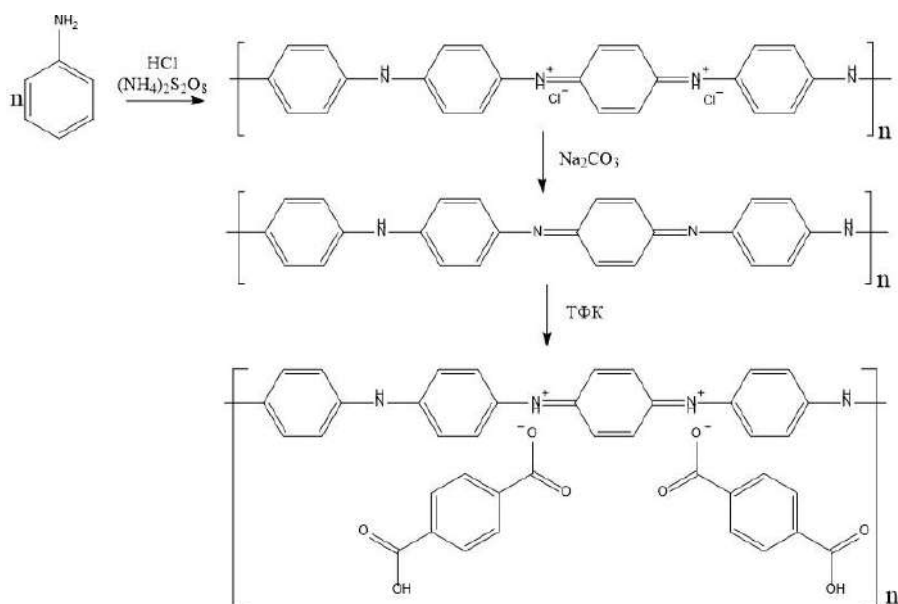


Схема 1. Схема получения эмеральдин соли терефталевой кислоты

Идентификацию полученного соединения проводили с использованием ИК-Фурье спектроскопии. В ИК-спектре полученного полианилина помимо характерных для полианилина полос поглощения в областях 1497 см^{-1} и 1588 см^{-1} , соответствующих колебаниям бензоидных и хиноидных фрагментов молекулы, имеет полосы поглощения в области 1682 см^{-1} , соответствующей колебаниям карбоксильной группы терефталевой кислоты.

3.2 Оптические и электрофизические исследования PANI-ES (ТФК). На рис. 2 представлены спектры поглощения полученных PANI в диапазоне длин волн 300-800 нм в растворе ДМСО.

На представленном спектре наблюдается полоса поглощения с максимумом в 332 нм, соответствующая $\pi\text{-}\pi^*$ переходу бензоидных фрагментов, а также полоса поглощения с максимумом в области 666 нм, соответствующая $\pi\text{-}\pi^*$ переходу хиноидных фрагментов молекулы полимера. Так же стоит отметить, что спектр эмеральдин соли терефталевой кислоты смещен в длинноволновую область, что соответствует батохромному сдвигу, предполагающему увеличение длины сопряжения и указывающему на уменьшение оптической ширины запрещенной зоны.

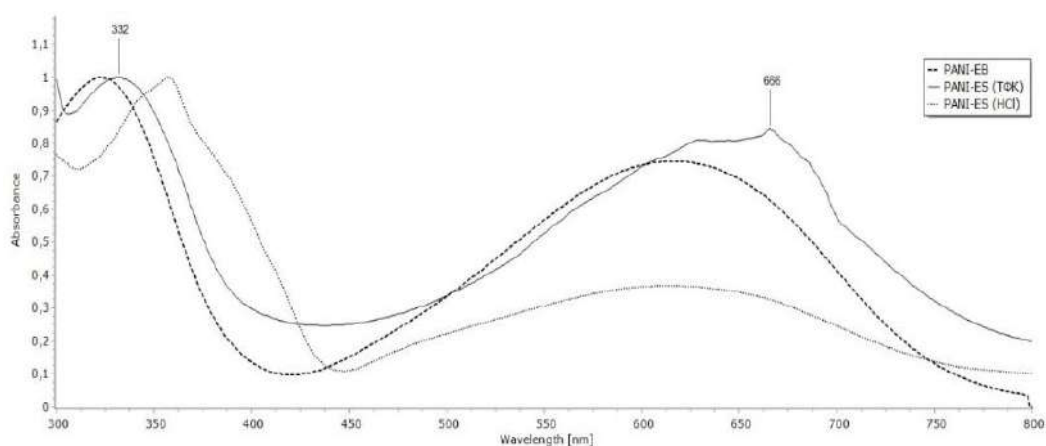


Рис. 2. УФ/видимые-спектры эмеральдин основания (PANI-EB), эмеральдин соли соляной кислоты (PANI-ES (HCl)) и эмеральдин соли терефталевой кислоты (PANI-ES (ТФК))

Значения энергии ширины оптической запрещенной зоны рассчитывали по формуле (1) на основе длины волны края оптической полосы поглощения ($\lambda_{\text{к.п.}}$), как описано в работе [16].

$$E_g = h \times f = h \times \frac{c}{\lambda_{\text{к.п.}}} \approx \frac{1240}{\lambda_{\text{к.п.}}} \quad (1)$$

Полученные результаты представлены в табл. 1.

Для полученных PANI четырехзондовым методом были определены значения удельной проводимости таблеток полимера диаметром 13 мм и толщиной 1 мм, полученных путем прессования порошков полимеров при давлении 20 МПа. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Оптико-электрическая характеристика полученных полимеров

Полимер	λ_{\max} , нм	$\lambda_{\text{к.п.}}$, нм	$E_{\text{g.opt}}$, эВ	σ , См/см
PANI-EB	616	740	1,68	-*
PANI-ES (HCl)	613	740	1,68	2,30
PANI-ES (ТФК)	666	780	1,59	1,34

Примечание: эмеральдин основание является диэлектриком.

3.3. Электрофизические свойства мемристора на основе PANI-ES (ТФК). На основе синтезированных PANI-ES были сделаны двухслойные композиты, первый слой которых формировали путем прессования порошка эмеральдин соли в таблетки диаметром 13 мм и толщиной 0,5 мм под давлением в 20 МПа. На полученный слой полианилина наносили 1 %-ный р-р сегнетоэлектрического полимера – поливинилиденфторид-трифторэтилена (P(VDF-TrFE)) в ацетонитриле, после чего сушили на воздухе при температуре 25 °С. Для каждого слоя композита с двух противоположных сторон с помощью серебряного токопроводящего клея были сформированы электроды. Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводили, используя схему делителя напряжения с эталонным резистором, где для прямой ветки ВАХ плюс подключался к полианилину, минус – к P(VDF-TrFE), а для обратной – изменяли полярность подключения, так было проведено четыре цикла измерения с интервалами между ними в 24 часа (рис. 3).

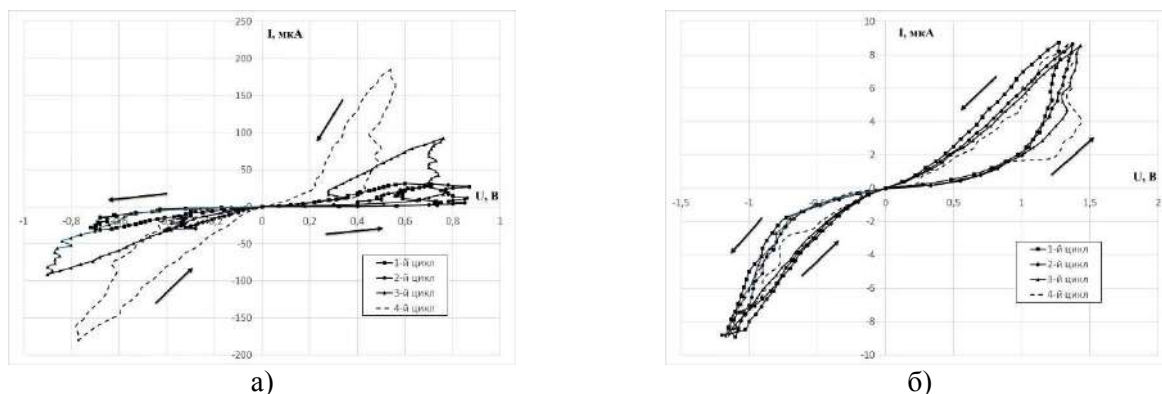


Рис. 3. ВАХ мемристора для четырех циклов резистивного переключения: а) мемристор на основе PANI-ES (HCl); б) мемристор на основе PANI-ES (ТФК)

Как видно из рис. 3а, в ходе измерения циклов ВАХ мемристора, изготовленного на основе PANI-ES (HCl), происходит постепенное увеличение площадей петель гистерезиса ВАХ при каждом следующем цикле, что свидетельствует о слабой стабильности мемристивных характеристик. Для 4-ого цикла ВАХ характерно высокоомное состояние для обоих типов подключения, которое резко снижалось при повышении напряжения около 0,5 В. Данное явление может быть обусловлено вкладом слоя P(VDF-TrFE) в связи с увеличением содержания сегнетоэлектрической фазы под действием внешнего электрического поля [17]. В то же время мемристор на основе PANI-ES (ТФК) показывает практически неизменные петли гистерезиса в ходе циклов измерения ВАХ (см. рис. 3б), лишь в ходе 4-го цикла измерения наблюдается отклонение в более высокоомное состояние, что говорит о более высокой стабильности PANI-ES (ТФК). При этом прямое подключение композита обладает сопротивлением, которое в среднем в 2,3 раза больше, чем сопротивление при обратном подключении.

Заключение

Методом окислительной полимеризации был получен полианилин в форме эмеральдин соли, который путем актов дедопирования и допирования был переведен в форму эмеральдин соли терефталевой кислоты. Методом ИК-спектроскопии показано, что в ИК-спектре PANI-ES (ТФК) наблюдается полоса поглощения в области 1682 см⁻¹, соответствующая колебаниям карбоксильных групп терефталевой

кислоты. Методом УФ/видимой спектроскопии оценено значение оптической ширины запрещенной зоны, которое составляет 1,59 эВ. Четырехзондовым методом измерения проводимости установлено, что удельная проводимость полученного полимера составляет 1,34 см/см. На основе полученного PANI-ES (ТФК) собрано полностью органическое полимерное мемристивное устройство, показавшее большую стабильность по сравнению с аналогичным устройством на основе PANI-ES (HCl).

Библиография

1. Majeed A.H., Mohammed L.A., Hammoodi O.G., Sehgal S., Alheety M.A., Saxena K.K., Dadoosh S.A., Mohammed I.K., Jasim M.M., Salmaan N.U. A Review on Polyaniline: Synthesis, Properties, Nanocomposites, and Electrochemical Applications // *International Journal of Polymer Science*. 2022. V. 2022. 19 p.
2. Tang S.-J., Wang A.-T., Lin S.-Y., Huang K.-Y., Yang C.-C., Yeh J.-M., Chiu K.-C. Polymerization of aniline under various concentrations of APS and HCl // *Polymer Journal*. 2011. V. 43. P. 667–675.
3. Shen L., Huang X. Electrochemical polymerization of aniline in a protic ionic liquid with high proton activity // *Synthetic Metals*. 2018. V. 245. P. 18–23.
4. Ballabio M., Zhang T., Chen C., Zhang P., Liao Z., Hamsch M., Mannsfeld S. C. B., Zschech E., Sirringhaus H., Feng X., Bonn M., Dong R., Cánovas E. Band-Like Charge Transport in Phytic Acid-Doped Polyaniline Thin Films // *Adv. Funct. Mater.* 2021. V. 31. 2105184.
5. Bieńkowski K., Oddou J.-L., Horner O., Kulszewicz-Bajer I., Genoud F., Suwalski J., Pron A. Complexation of polyaniline with Lewis acids – A Mössbauer spectroscopy study // *Nukleonika*. 2003. V. 48. P. 3–7.
6. MacDiarmid A.G. “Synthetic Metals”: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture) // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. V. 40. P. 2581-2590.
7. Çolak N., Sökmen B. Doping of chemically synthesized polyaniline // *Designed Monomers and Polymers*. 2000. V. 3. P. 181-189.
8. Wang H., Wen H., Hu B., Fei G., Shen Y., Sun L., Yang D. Facile approach to fabricate waterborne polyaniline nanocomposites with environmental benignity and high physical properties // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 43694.
9. Babel V., Hiran B.L. A review on polyaniline composites: Synthesis, characterization, and applications // *Polymer Composites*. 2021. V. 42. P. 3142–3157.
10. Dhakras D., Gawli Y., Chhatre S., Wadgaonkar P., Ogale S. High performance all-organic flexural piezo-FET and nanogenerator via nanoscale soft-interface strain modulation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 22874–22881.
11. Lapkin D.A., Emelyanov A.V., Demin V.A., Berzina T.S., Erokhin V.V. Spike-timing-dependent plasticity of polyaniline-based memristive element. // *Microelectronic Engineering*. 2018. V. 185-186. P. 43–47.
12. Боева А., Сергеев В. Полианилин: синтез, свойства и применение // *Высокомолекулярные соединения* 2014. Т. 56. С. 153–164.
13. Marsman A.W., Hart C.M., Gelinck G.H., Geuns T.C.T., Leeuw D.M. Doped polyaniline polymer fuses: Electrically programmable read-only-memory elements // *Journal of Materials Research*. 2004. V. 19. P. 2057–2060.
14. Kim S.H., Seong J.H., Oh K.W. Effect of dopant mixture on the conductivity and thermal stability of polyaniline/nomex conductive fabric // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 83. P. 2245–2254.
15. Rehman S., Khan A., Ullah R., Anwar N., Shah L.A., Shah N., Siddique M., Ali H. Synthesis and Characterization of Polyaniline Doped with Dodecylbenzenesulfonic and Oxalic Acids // *Russ. J. Phys. Chem.* 2022. V. 96. P. 87–94.
16. Costa J.C.S., Taveira R.J.S., Lima C.F.R.A.C., Mendes A., Santos L.M.N.B.F. Optical band gaps of organic semiconductor materials // *Optical Materials*. 2016. V. 58. P. 51–60
17. Tansel T. Effect of electric field assisted crystallisation of PVDF-TrFE and their functional properties // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2021. V. 332. P. 113059.