

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИАНИЛИНА С ДВУОКИСЬЮ ОЛОВА

(Поступила в редакцию 22.11.2016, принята в печать – 24.04.2017)

*Т.Т. Хачатрян, **А.А. Матнишян и *Г.Г. Минасян

*Институт органической химии Научно-технологического центра органической и фармацевтической химии, Ереван, Армения

**Армбиотехнология – Научно-производственный центр, Ереван, Армения

Исследованы закономерности окисления анилина персульфатом аммония в кислых водных средах в присутствии SnO_2 . Изучены влияние SnO_2 на скорость реакции и особенности поликонденсации анилина. Исследованы наноразмерные композиты полианилина с двуокисью олова (PAni/ SnO_2). Поликонденсация анилина и синтез его нанокompозитов с SnO_2 совмещены в одном реакторе. Предлагаемый *in situ* метод позволяет получать нанокompозиты с ядром из SnO_2 и оболочкой из полианилина, а также регулировать содержание SnO_2 в нанокompозитах и размеры частиц от 10 до 100 нм, в зависимости от выбранных условий проведения синтеза - температуры, pH среды и концентрации реагентов.

Ключевые слова: полианилин, электропроводный полимер, нанокompозит, олово двуокись, олово четыреххлористое.

SYNTHESIS OF POLYANILINE/TIN DIOXIDE NANOCOMPOSITES

*T.T. Khachatryan, **H.A. Matnishyan and *G.H. Minasyan

*Institute of Organic Chemistry of Scientific - Technological Center of Organic and Pharmaceutical Chemistry, Yerevan, Armenia

**Armbiotechnology - Scientific and Production Center, Yerevan, Armenia

A study of aniline oxidation by ammonium persulfate in acidic aqueous media in the presence of SnO_2 was carried out. An influence of SnO_2 on the reaction rate and features of aniline polycondensation was studied. Nanoscale composites of polyaniline with tin dioxide (PAni/ SnO_2) were investigated. Polycondensation of aniline and synthesis of its nanocomposites with SnO_2 combined in a single reactor. Proposed *in situ* method allows to obtain nanocomposites with a core of SnO_2 and shell of polyaniline, as well as to adjust the content and particle sizes of SnO_2 from 10 to 100 nm in nanocomposites, in dependence on the selected conditions of synthesis - temperature, pH medium and concentration of reagents.

Keywords: polyaniline, conductive polymer, nanocomposite, tin dioxide, tin tetrachloride

1. Введение

Гибридные материалы и нанокompозиты, состоящие из полимерных полупроводников и неорганических компонентов, в частности, композиты полианилина (PAni) с окислами металлов, уже нашли применение в различных отраслях современной промышленности, в особенности, в электронике и электротехнике. Например, композиты PAni с Bi_2O_3 обладают перспективными фотоэлектрическими свойствами, применяются в суперконденсаторах и в различных сенсорах [1-4]. Композиты PAni с PbO_2 перспективны в качестве катализаторов [5], а композиты PAni с PbO используются для эффективного поглощения высокочастотного излучения, экранирования от электромагнитного излучения [6, 7]. Более известны композиты PAni с TiO_2 и с SnO_2 . Последние, в частности, используются для изготовления сенсоров для сероводорода, аммиака, аминов и других газов [8-15], а также в качестве сенсоров на влажность [16]. Методы синтеза нанокompо-

зитов PAni с окислами металлов, в частности, с SnO₂, в основном сводятся к полимеризации анилина (Ani) в суспензии порошков наполнителя заданного размера [13, 15, 17]. Усовершенствованный метод синтеза нанокompозитов, позволяющий регулировать размеры наночастиц, заключается в химической полимеризации Ani в кислых средах в присутствии наноразмерных частиц, например, TiO₂ и SnO₂, полученных (*in situ*) в процессе синтеза [8, 18]. Несмотря на перспективность использования композитов PAni в электронике и электротехнике, методы их синтеза и, в особенности, состав, структура и свойства недостаточно исследованы. Возможно, поэтому приведенные в литературе результаты часто противоречивы или не воспроизводятся. Встречаются и грубые ошибки, например, в публикациях [19-21] авторы в результате добавления воды, водного NH₃ или гидроксида тетрабутиламмония к SnCl₄ непонятным образом получают SnOCl₂ или SnO₂, хотя общеизвестно [22, 23], что на самом деле получают Sn(OH)Cl или Sn(OH)₂, поскольку окислительная реакция в этих случаях никак не может иметь места и, следовательно, двухвалентное олово не может превращаться в четырехвалентное.

Ранее нами были получены нанокompозиты PAni как с ядрами различных окислов металлов (PbO₂, Nd₂O₃, Er₂O₃, Yb₂O₃) и оболочками PAni, так и с ядрами PAni и оболочками Nd₂O₃, Er₂O₃, Yb₂O₃ [22, 23], а также были описаны методы получения нанокompозитов с TiO₂ и SnO₂ [18].

В настоящей работе исследованы закономерности получения нанокompозитов PAni/SnO₂, некоторые кинетические особенности их синтеза, а также изучен состав полученных материалов. Суть предлагаемого *in situ* метода синтеза нанокompозита заключается в том, что на первой стадии готовится суспензия, содержащая nano-SnO₂. В этом случае представляется возможным регулировать размеры частиц окисла, а на второй стадии процесса в том же реакторе на поверхности nano-SnO₂ осаждается PAni.

Использованные реактивы

Реактив	Квалификация
Анилин (Ani)	«Ч», ≥99 %
Олово четыреххлористое (SnCl ₄)	«Ч», ≥99 %
Олово двуокись (SnO ₂)	«Ч», ≥99,5 %
Аммоний надсернистый (APS)	«ХЧ», ≥99,5 %
Бутиловый спирт нормальный первичный (BuOH)	«ЧДА», ≥99,5 %
Этиловый спирт (EtOH)	95,57 %
Хлористоводородная кислота (HCl)	«Ч», 35-38 %
Аммиак водный (NH ₃)	«Ч», ≥25 %

2. Экспериментальная часть

Методика приготовления нанокompозитов:

Ani перед синтезом перегонялся при пониженном давлении ($n_D^{25} = 1,583$). Синтез нанокompозитов проводился в стеклянной четырёхгорлой колбе, снабженной платиновым и стеклянным электродами, присоединенными к потенциометру, в условиях интенсивного перемешивания механической мешалкой. Скорость окисления Ani контролировалась по изменению потенциала открытой цепи [24].

В 5мл BuOH растворялся 1 мл (0,0085 моля) свежеперегнанного SnCl₄ ($n_D^{25} = 1,512$) прибавлялось 25 мл EtOH, столько же воды и 2,5 мл водного NH₃. При добавлении последнего сразу образуется молочно-белая суспензия nano-SnO₂. Отдельно готовился раствор 1 мл (0,011 моля) Ani в 20 мл 1 М HCl, который прибавлялся к охлаждаемой до 0 °С суспензии, затем добавлялся раствор 2,5 г (0,011 моля) APS в 15 мл 1 М HCl. Через час после окончания реакции полученная суспензия в форме эмеральдиновой соли (EMS) отфильтровывалась под вакуумом, промывалась водой до нейтральной реакции фильтрата и сушилась в температурном интервале 55-60 °С. Для приготовления нанокompозита эмеральдинового основания (EM) полученный продукт обрабатывался избытком 1 М NH₃, осадок отфильтровывался, промывался во-

дой и сушился, как описано выше. Аналогичным образом синтезированы нанокомпозиты с разным содержанием нано-SnO₂.

Для сравнения со свойствами нанокомпозитов, приготовленных из *in situ* полученных нано-SnO₂, проводились аналогичные синтезы и с порошкообразным SnO₂.

Средняя скорость поликонденсации определялась по уравнению $W = [Ani]/\tau$, где $[Ani]$ - исходная концентрация Ani, τ - время полного расходования окислителя. Проверка композитов на однородность проводилась в разных жидкостях с плотностью, превышающей плотность PAni ($\cong 1,3$ г/см³), но не превышающей плотность SnO₂ (6,95 г/см³). Тщательно измельченный в фарфоровой ступке порошок EMS или EM присыпался к вышеупомянутым жидкостям, затем полученная суспензия перемешивалась, оставлялась на некоторое время. Пленки получались методом вакуумного напыления порошка нанокомпозита на установке ВУП-2к при температурах испарителя от 250 до 400 °С. Морфология поверхности нанокомпозита и его элементный состав исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM), оборудованного микроаналитической системой для энергодисперсионного рентгеновского (EDX) микроанализа INCA Energy 300 и позволяющего детектировать все химические элементы, начиная с бора. Количественный элементный анализ проводился путем обработки рентгеновских спектров, полученных из различных областей поверхности образцов. Составы полученных материалов исследовались также методом химического элементного анализа. ИК-спектры продуктов синтеза снимались на приборе «Thermo, Avatar» методом нарушенного полного внутреннего отражения с кристаллом ZnSe (ATR-FTIR).

3. Результаты и обсуждение

Исследования показали, что скорость окисления Ani персульфатом аммония в кислых средах незначительно зависит как от присутствия и количества SnO₂, так и от его размеров. Ниже - в таблицах 1 и 2, приведены условия синтеза и свойства композитов PAni/SnO₂, полученных в присутствии нано-SnO₂ и порошка SnO₂.

Из данных по седиментации частиц нанокомпозитов (рис. 1) видно, что устойчивость суспензии сначала медленно, а потом резко возрастает с увеличением содержания нано-SnO₂ в исходной смеси.

Выходы продуктов, полученных в присутствии нано-SnO₂, оказываются меньше, чем полученных в присутствии крупноразмерного порошка SnO₂, что можно объяснить наличием в реакционной среде растворимых продуктов неполного гидролиза SnCl₂. Однако, с другой стороны, нанокомпозиты, синтезированные из *in situ* приготовленного нано-SnO₂, не разделяются методом флотации, что свидетельствует о начале роста PAni на поверхности частиц SnO₂, а также о том, что составляющие композита связаны адгезионно или химическими связями. В то же самое время композиты, полученные из крупноразмерного

Таблица 1
Параметры синтеза, выходы и некоторые свойства полученных в присутствии нано-SnO₂ продуктов

Исходное количество SnCl ₄ мл	Скорость реакции, моль/л·мин·10 ⁻³	Выход композита EMS/EM, г	Содержание SnO ₂ в композите, г/%	Степень допирования, %	Время седиментации, мин
1	2,24	2,5/2,1	1,31/60	16	>300
0,5	3,26	1,47/1,09	0,49/30	26	30
0,25	3,6	1,1/0,92	0,14/15	16	15

Таблица 2

Параметры синтеза, выходы и некоторые свойства полученных в присутствии порошкообразного SnO₂ продуктов

Исходное количество SnO ₂ , г	Скорость реакции, моль/л·мин·10 ⁻³	Выход композита EMS/EM, г	Содержание SnO ₂ в композите, %	Степень допирования, %
1,29	2,08	2,23/1,98	60	11
0,64	3,58	1,6/1,36	45	15
0,32	3,79	1,29/1,07	25	17,5

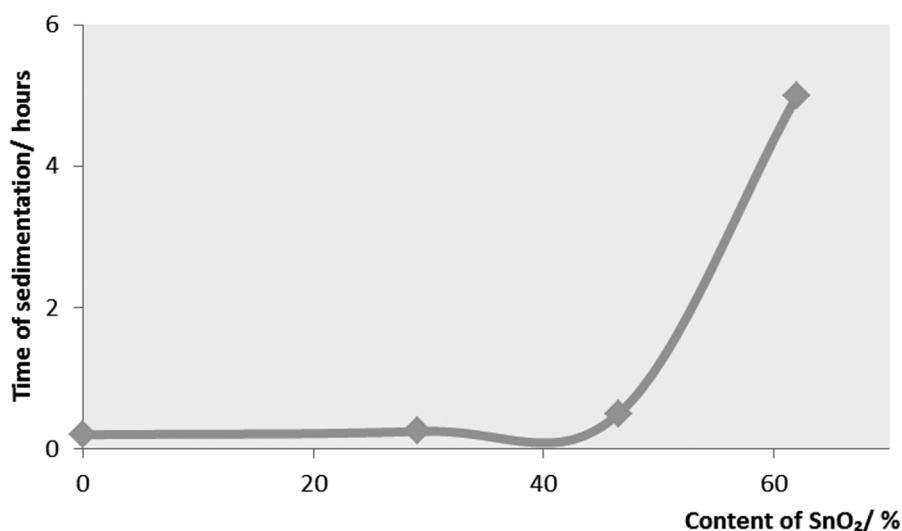


Рис. 1

порошка SnO₂, разделяются на исходные составляющие (PAni и SnO₂) а, именно, SnO₂ осаждается, а PAni всплывает на поверхность, что свидетельствует о слабом взаимодействии составляющих композита и о том, что композит из себя в основном представляет смесь PAni и SnO₂. Выше сказанное лишний раз свидетельствует о превосходстве предлагаемого *in situ* метода.

В ИК-спектрах (рис. 2) нанокompозита наблюдаются основные полосы поглощения EM формы PAni [25] (табл. 3), а также области поглощения окисла SnO₂.

Для окислов металлов обычно характерны полосы поглощения ниже 1000 см⁻¹, обусловленные межатомными колебаниями [26]. Согласно вышесказанному, а также [27] полоса поглощения при 580 см⁻¹ соответствует антисимметричному моду Sn-O-Sn.

Исследование состава образцов методом EDX показало, что в спектре характеристического рентгеновского излучения возникающего при взаимодействии электронного зонда с поверхностью образца, присутствуют пики химических элементов, входящих в состав PAni (только углерода и азота, так как водород данным методом не детектируется) и окиси олова), а также пики серы и хлора (рис. 3). Измерения выполнялись в различных областях поверхности образца.

Таблица 3

Основные полосы поглощения EM формы PANi

Частота, см ⁻¹	Значение
1586	N=Q ¹ =N растягивание
1494	N-B ² -N растягивание
1300	C-N растягивание в QB ³ C, QBV, BVQ
1162	N=Q=N мод
827	C-N внеплоскостные сгибания на п-замещённом кольце

¹Q-Хиноидная единица

²B-Бензоидная единица

³BC-цис-Бензоидная единица

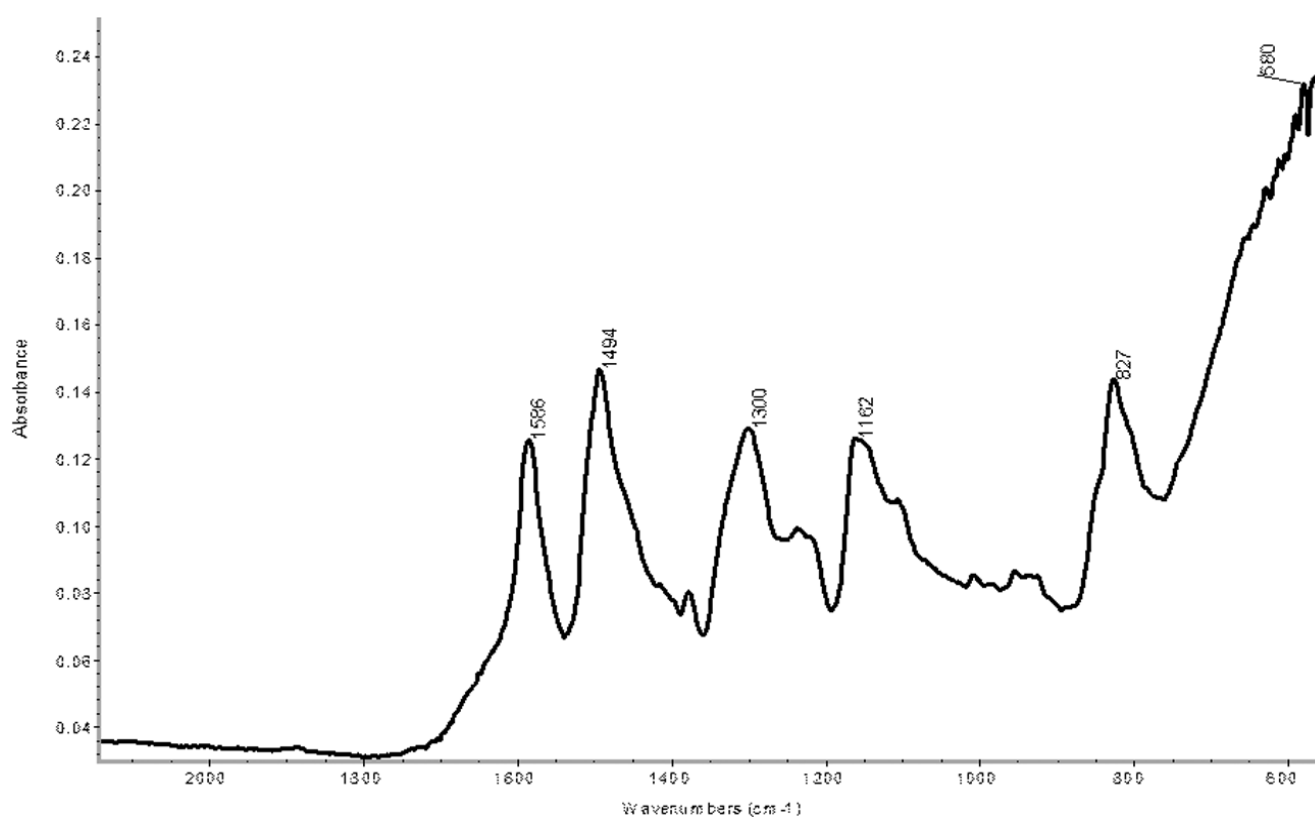


Рис. 2

Из рассмотрения результатов рентгеновского и химического элементного анализа образца нанокompозита (табл. 4) очевидно, что полученный нанокompозит содержит PANi, nano-SnO₂ и допант в виде ионов SO₄²⁻ и Cl⁻.

Исследование морфологии нанокompозитов, исходя из данных сканирующей электронной микроскопии, свидетельствует о высокой однородности наноматериала, состоящего в основном из глобулярных частиц, размеры которых находятся в пределах 25-50 нм (рис. 4).

Методом вакуумного напыления получены прозрачные пленки нанокompозитов толщиной от 100 до 500 нм. Исследованием морфологии поверхности этих пленок (рис. 5) выявлена их высокая однородность.

Ранее было показано, что при росте полимера в суспензии наполнителя с использованием предлагаемой *in situ* методики синтеза, полученный композит состоит из ядра наполнителя, на поверхности которого

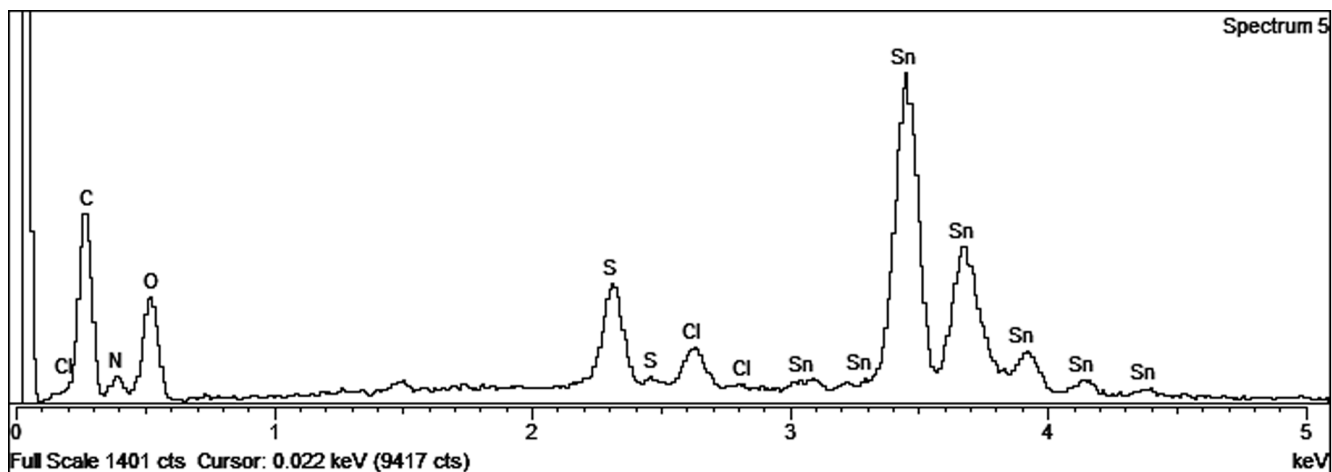


Рис. 3

Таблица 4

Состав нанокompозита

Элемент	C	N	O	S	Cl	Sn
EDX, ат. %	49,78	7,56	27,67	3,02	1,46	10,51
EDX, вес. %	23,51	4,17	17,43	3,81	2,03	49,03
Хим. анализ, вес. %	-	5,4	-	2,8	2,1	42

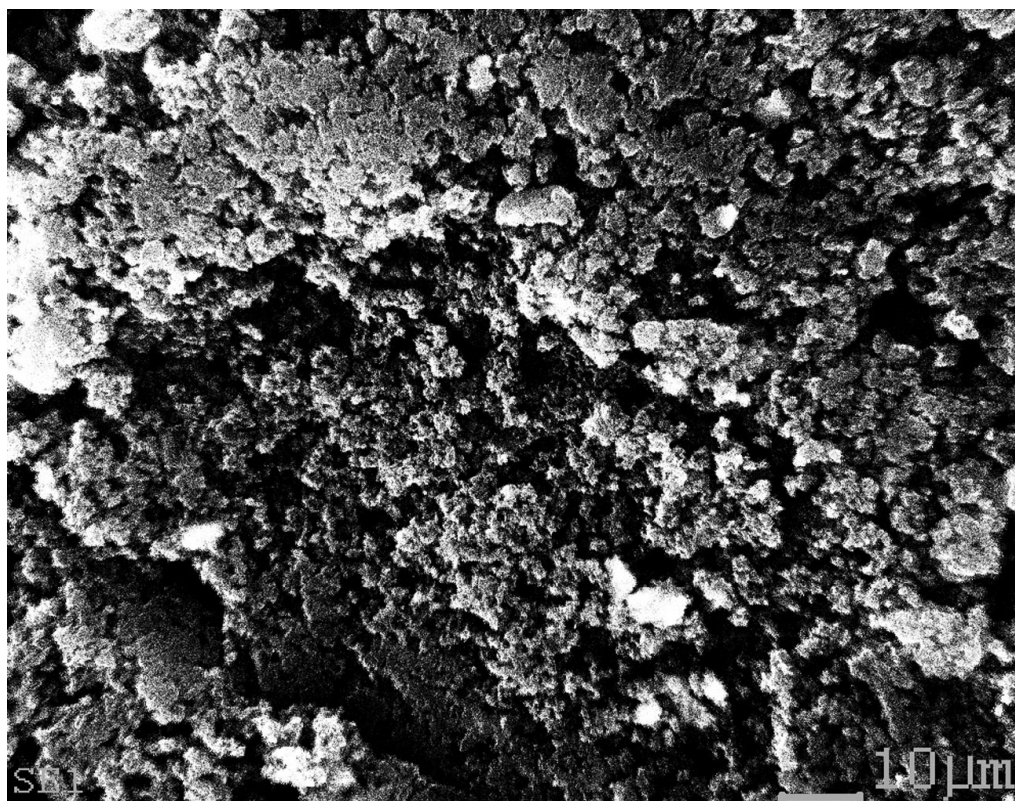


Рис. 4

адсорбированы частицы PANi [18, 22, 23]. Таким образом, можно заключить, что структура композита и в этом случае обусловлена методом его синтеза.

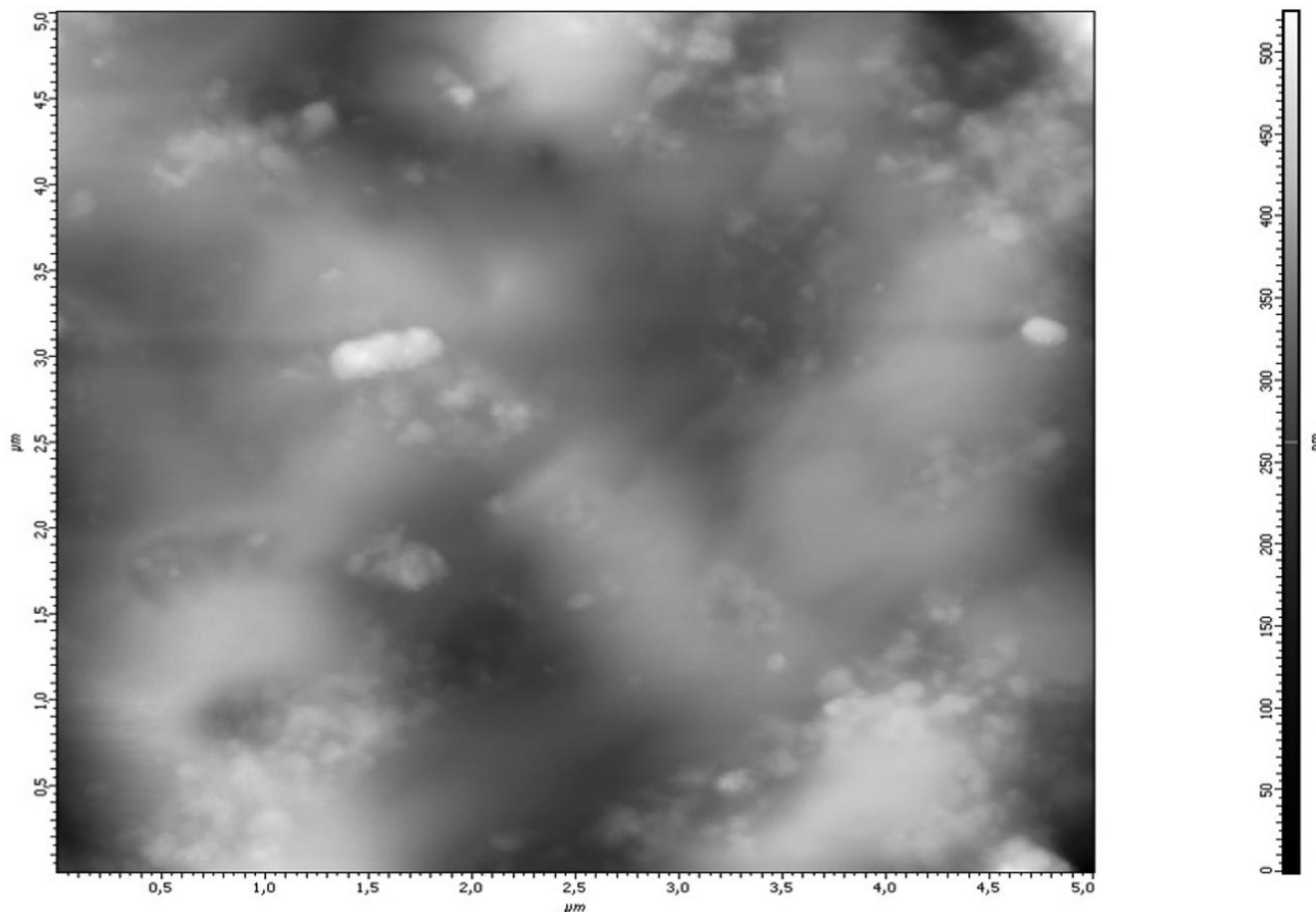


Рис. 5

4. Заключение

Таким образом, в ходе наших исследований синтезированы нанокompозиты SnO₂/PANi с ядром из SnO₂ и оболочкой из PANi, выявлены закономерности влияния SnO₂ на кинетику реакции окисления Ani. На основании полученных результатов предложена оптимальная методика получения однородных нанокompозитов.

Библиографический список

1. Mahmoud W. E. and Al-Ghamdi A. A., Synthesis and properties of bismuth oxide nanoshell coated polyaniline nanoparticles for promising photovoltaic properties, *Polym. Adv. Technol.* 2011, **22**, pp. 877–881.
2. Ganesh T., Ham D., Chang J., Cai G., Kil B. H., Min S. K., Mane R. S. and Han S. H., pH Dependent Morphological Evolution of β -Bi₂O₃/PANI Composite for Supercapacitor Applications, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011, **Vol. 11**, No. 1, pp. 589–592.
3. Jain R., Tiwari D. C., Shrivastava S., Polyaniline–bismuth oxide nanocomposite sensor for quantification of anti-parkinson drug pramipexole in solubilized system, *Materials Science and Engineering B*, 2014, **185**, pp. 53–59.
4. Khan A., Khan A. A. P., Rahman M. M., Asiri A. M., Al-Youbi A. O., Toward designing efficient rice-shaped polyaniline@bismuth oxide nanocomposites for sensor application, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2015, **vol. 76**, iss. 3, pp. 519–528.

5. El-Sharkawy R. G., Composites of polyaniline and lead dioxide: preparation, characterization, and catalytic activity, *J. Iran Chem. Soc.*, 2014, **vol. 11**, iss. 3, pp. 1027-1037.
6. Patil S., Lagshetty A., Kalyane S., Microwave Absorption Studies on Conducting Polymer (Pani-Pbo) Composites, *International Journal of Engineering and Science*, 2012, **Vol. 1**, Iss. 10, pp. 65-67.
7. Parveen A., Dashpande R., Ahmed S., Roy A. S., Synthesis, characterization, and DC conductivity of polyaniline–lead oxide composites, *Chemical Papers*, 2013, **Vol. 67**, Iss. 3, pp. 350-356.
8. Deshpande N. G., Gudage Y. G., Sharma R., Vyas J. C., Kim J. B., Lee Y. P., Studies on tin oxide-intercalated polyaniline nanocomposite for ammonia gas sensing applications, *Sensors and Actuators B*, 2009, **138**, pp. 76–84.
9. Tai H., Yadong J., Guangzhong X. and Junsheng Y., Preparation, characterization and comparative NH₃-sensing Characteristic studies of PANI/inorganic oxides nanocomposite thin films, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2010, **26**, (7), 605-613.
10. Pawar S.G., Patil S.L., Chougule M.A., Godse P.R., Bandgar D.K., Patil V.B., Fabrication of polyaniline/TiO₂ nanocomposite ammonia vapor sensor, *J. Nano- Electron. Phys.*, 2011, **3**, No 1, P. 1056-1063.
11. Pawar S. G., Patil S. L., Chougule M. A., Raut B. T., Pawar S. A. and Patil V. B., Fabrication of polyaniline/TiO₂ nanocomposite ammonia vapor sensor, *Sensors & Transducers Journal*, 2011, **Vol. 125**, Issue 2, pp. 107-114.
12. Huyen D. N., Tung N. T., Thien N. D. and Thanh L. H., Effect of TiO₂ on the gas sensing features of TiO₂/PANi nanocomposites, *Sensors* 2011, **11**, 1924-1931.
13. Kondawar S. B., Agrawal S. P., Nimkar S. H., Sharma H. J., Patil P. T., Conductive polyaniline-tin oxide nanocomposites for ammonia sensor, *Adv. Mat. Lett.*, 2012, **3** (5), pp. 393-398.
14. Mikhaylov S., Ogurtsov N., Noskov Yu., Redon N., Coddeville P., Wojkiewicz J-L. and Pud A., Ammonia/ amines electronic gas sensors based on hybrid polyaniline-TiO₂ nanocomposites. The effects of titania and the surface active doping acid, *The Royal Society of Chemistry*, 2015, **v.5**, №26, p. 20218.
15. Nadaf L. I., Venkatesh K. S., Gadyal M. A., Afzal M., Polyaniline-Tin Oxide Nanocomposites: Synthesis and Characterization, *IOSR Journal of Applied Chemistry*, Feb. 2016, **Vol. 9**, Iss. 2, Ver. II, PP 55-61.
16. Shukla Sa. K., Shukla Su. K., Govender Penny P., Agorku E. S., A resistive type humidity sensor based on crystalline tin oxide nanoparticles encapsulated in polyaniline matrix, *Microchim Acta*, Feb. 2016, **Vol. 183**, Iss. 2, pp 573-580.
17. Patil S. S., Harpale K. V., Koiry S. P., Patil K. R., Aswal D. K., More M. A., Multifunctional Polyaniline–Tin Oxide (PANI–SnO₂) Nanocomposite: Synthesis, Electrochemical, and Field Emission Investigations, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, **132**, p. 41401.
18. Матнишян А. А., Ахназарян Т. Л., Абагян Г. В., Бадалян Г. Р., Петросян С. И., Кравцова В. Д., Синтез и исследование нанокомпозитов полианилина с оксидами металлов, *Физика Твёрдого Тела*, 2011, № 8, 53, с. 1640-1644.
19. Sarmah S. and Kumar A., Electrical and optical studies in polyaniline nanofibre–SnO₂ nanocomposites, *Bull. Mater. Sci.*, 2013, **Vol. 36**, No. 1, pp. 31–36.
20. Alam M., Ansari A. A., Shaik M. R., Alandis N. M., Optical and electrical conducting properties of Polyaniline/ Tin oxide nanocomposite, *Arabian Journal of Chemistry*, 2013, **6**, 341–345.
21. Krishnakumar T., Jayaprakash R., Singh V. N. and Mehta B. R. Phani A. R., Synthesis and characterization of tin oxide nanoparticle for humidity sensor applications, *Journal of Nano Research*, 2008, **Vol. 4**, pp. 91-101.
22. Реми Г., *Курс неорганической химии*. — М.: Издательство иностранной литературы, 1963. — С. 581.
23. Глинка Н. Л., *Общая химия*. – 24. – М.: Химия, 1985. – С. 507.
24. Матнишян А. А., Хачатрян Т. Т., Ахназарян Т. Л., Минасян Г. Г., Синтез композитов полианилина с двуокисью свинца, *Композиты и наноструктуры*, 2014, т. 6, № 4, с. 230-237.
25. Абагян Г. В., Бадалян Г. Р., Матнишян А. А., Хачатрян Т. Т., Исследование нанокомпозитов полианилина с оксидами редкоземельных элементов, полученных разными методами синтеза, *Композиты и наноструктуры*, 2013, №2, с. 16-21.
26. Wei Y., Hsueh K. F., W.-Jang G., Monitoring the chemical polymerization of aniline by open circuit-potential measurements, *Polymer*, 1994, **35**, № 16, pp. 3572-3575.
27. Tang J., Jing X., Wang B. and Wang F., Infrared spectra of soluble polyaniline, *Synthetic Metals*, 1988, **24**, pp. 231 – 238.

28. Murugendrappa M. V. and Ambika M. V. N., Chemical Synthesis Characterization and dc Conductivity of polypyrrole – γ – Fe_2O_3 composites. *Prasad. J. Appl. Poly. Sci.*, 2007, v. **103**, pp. 2797-2804.
29. Gu F., Wang S. F., Song C. F., Lü M. K., Qi Y. X., Zhou J. G., Xu D., Yuan D. R., Synthesis and luminescence properties of SnO_2 nanoparticles, *Chemical physics letters*, 2003, **372**, 451-454.

References

1. Mahmoud W. E. and Al-Ghamdi A. A., Synthesis and properties of bismuth oxide nanoshell coated polyaniline nanoparticles for promising photovoltaic properties, *Polym. Adv. Technol.* 2011, **22**, pp. 877–881.
2. Ganesh T., Ham D., Chang J., Cai G., Kil B. H., Min S. K., Mane R. S. and Han S. H., pH Dependent Morphological Evolution of β - Bi_2O_3 /PANI Composite for Supercapacitor Applications, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011, **Vol. 11**, No. 1, pp. 589–592.
3. Jain R., Tiwari D. C., Shrivastava S., Polyaniline–bismuth oxide nanocomposite sensor for quantification of anti-parkinson drug pramipexole in solubilized system, *Materials Science and Engineering B*, 2014, **185**, pp. 53-59.
4. Khan A., Khan A. A. P., Rahman M. M., Asiri A. M., Al-Youbi A. O., Toward designing efficient rice-shaped polyaniline@bismuth oxide nanocomposites for sensor application, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2015, **vol. 76**, iss. 3, pp. 519-528.
5. El-Sharkawy R. G., Composites of polyaniline and lead dioxide: preparation, characterization, and catalytic activity, *J. Iran Chem. Soc.*, 2014, **vol. 11**, iss. 3, pp. 1027-1037.
6. Patil S., Lagshetty A., Kalyane S., Microwave Absorption Studies on Conducting Polymer (Pani-Pbo) Composites, *International Journal of Engineering and Science*, 2012, **Vol. 1**, Iss. 10, pp. 65-67.
7. Parveen A., Dashpande R., Ahmed S., Roy A. S., Synthesis, characterization, and DC conductivity of polyaniline–lead oxide composites, *Chemical Papers*, 2013, **Vol. 67**, Iss. 3, pp. 350-356.
8. Deshpande N. G., Gudage Y. G., Sharma R., Vyas J. C., Kim J. B., Lee Y. P., Studies on tin oxide-intercalated polyaniline nanocomposite for ammonia gas sensing applications, *Sensors and Actuators B*, 2009, **138**, pp. 76–84.
9. Tai H., Yadong J., Guangzhong X. and Junsheng Y., Preparation, characterization and comparative NH_3 -sensing Characteristic studies of PANI/inorganic oxides nanocomposite thin films, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2010, **26**, (7), 605-613.
10. Pawar S.G., Patil S.L., Chougule M.A., Godse P.R., Bandgar D.K., Patil V.B., Fabrication of polyaniline/ TiO_2 nanocomposite ammonia vapor sensor, *J. Nano- Electron. Phys.*, 2011, **3**, No 1, P. 1056-1063.
11. Pawar S. G., Patil S. L., Chougule M. A., Raut B. T., Pawar S. A. and Patil V. B., Fabrication of polyaniline/ TiO_2 nanocomposite ammonia vapor sensor, *Sensors & Transducers Journal*, 2011, **Vol. 125**, Issue 2, pp. 107-114.
12. Huyen D. N., Tung N. T., Thien N. D. and Thanh L. H., Effect of TiO_2 on the gas sensing features of TiO_2 /PANi nanocomposites, *Sensors* 2011, **11**, 1924-1931.
13. Kondawar S. B., Agrawal S. P., Nimkar S. H., Sharma H. J., Patil P. T., Conductive polyaniline-tin oxide nanocomposites for ammonia sensor, *Adv. Mat. Lett.*, 2012, **3** (5), pp. 393-398.
14. Mikhaylov S., Ogurtsov N., Noskov Yu., Redon N., Coddeville P., Wojkiewicz J-L. and Pud A., Ammonia/amines electronic gas sensors based on hybrid polyaniline- TiO_2 nanocomposites. The effects of titania and the surface active doping acid, *The Royal Society of Chemistry*, 2015, **v.5**, №26, p. 20218.
15. Nadaf L. I., Venkatesh K. S., Gadyal M. A., Afzal M., Polyaniline-Tin Oxide Nanocomposites: Synthesis and Characterization, *IOSR Journal of Applied Chemistry*, Feb. 2016, **Vol. 9**, Iss. 2, Ver. II, PP 55-61.
16. Shukla Sa. K., Shukla Su. K., Govender Penny P., Agorku E. S., A resistive type humidity sensor based on crystalline tin oxide nanoparticles encapsulated in polyaniline matrix, *Microchim Acta*, Feb. 2016, **Vol. 183**, Iss. 2, pp 573-580.
17. Patil S. S., Harpale K. V., Koiry S. P., Patil K. R., Aswal D. K., More M. A., Multifunctional Polyaniline–Tin Oxide (PANI-SnO_2) Nanocomposite: Synthesis, Electrochemical, and Field Emission Investigations, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, **132**, p. 41401.
18. Matnishyan A. A., Akhnazaryan T. L., Abagyan G. V., Badalyan G. R., Petrosyan S. I. and Kravtsova V. D., Synthesis and Study of Polyaniline Nanocomposites with Metal Oxides, *Physics of the Solid State*, 2011, Vol. 53, No. 8, pp. 1727–1731.

19. Sarmah S. and Kumar A., Electrical and optical studies in polyaniline nanofibre–SnO₂ nanocomposites, *Bull. Mater. Sci.*, 2013, **Vol. 36**, No. 1, pp. 31–36.
20. Alam M., Ansari A. A., Shaik M. R., Alandis N. M., Optical and electrical conducting properties of Polyaniline/Tin oxide nanocomposite, *Arabian Journal of Chemistry*, 2013, **6**, 341–345.
21. Krishnakumar T., Jayaprakash R., Singh V. N. and Mehta B. R. Phani A. R., Synthesis and characterization of tin oxide nanoparticle for humidity sensor applications, *Journal of Nano Research*, 2008, **Vol. 4**, pp. 91-101.
22. Remy G., *Kurs neorganicheskoy khimii* [Course of Inorganic Chemistry]. Moscow, Izdatelstvo inostrannoy literatury, 1963. p. 581.
23. Glinka N. L., *Obshchaya khimiya* [General chemistry]. Moscow, Khimiya, 1985. p. 507.
24. Matnishyan A. A., Khachatryan T. T., Akhnazaryan T. L., Minasyan G. H., Synthesis of lead dioxide/polyaniline composites, *Composites and nanostructures*, 2014, v. 6, № 4, p. 230-237.
25. Abaghyan G. V., Badalyan G. R., Matnishyan H. A., Khachatryan T. T., Investigations nanocomposites of polyaniline with oxides of rare-earth elements obtained by different methods of synthesis, *Composites and nanostructures*, 2013, №2, p.16.
26. Wei Y., Hsueh K. F., W.-Jang G., Monitoring the chemical polymerization of aniline by open circuit-potential measurements, *Polymer*, 1994, **35**, № 16, pp. 3572-3575.
27. Tang J., Jing X., Wang B. and Wang F., Infrared spectra of soluble polyaniline, *Synthetic Metals*, 1988, **24**, pp. 231 – 238.
28. Murugendrappa M. V. and Ambika M. V. N., Chemical Synthesis Characterization and dc Conductivity of polypyrrole – γ – Fe₂O₃ composites. *Prasad. J. Appl. Poly. Sci.*, 2007, v. **103**, pp. 2797-2804.
29. Gu F., Wang S. F., Song C. F., Lü M. K., Qi Y. X., Zhou J. G., Xu D., Yuan D. R., Synthesis and luminescence properties of SnO₂ nanoparticles, *Chemical physics letters*, 2003, **372**, 451-454.

Сведения об авторах

Т. Т. Хачатрян¹: магистр, мл. науч. сотр. Института органической химии Научно-технологического центра органической и фармацевтической химии, taronjachatryan@yandex.ru, тел. +374 55 12 06 87

А. А. Матнишян: д. х. н., проф., консультант Научно-производственного центра - Армбиотехнология, Ереван, Армения, hakobm@rambler.ru, тел. +374 10 24 14 39.

Г. Г. Минасян: к. х. н., ст. науч. сотр. Института органической химии Научно-технологического центра органической и фармацевтической химии, minasyangrisha@yandex.ru, тел. +374 10 22 51 16

¹ Контактное лицо