

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИАНИЛИНА С ДВУОКИСЬЮ ТИТАНА

*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;

(Поступила в редакцию 16.04.2016, переработанный вариант – 16.02.2017, принята в печать – 1.03.2017)

Исследованы закономерности окисления анилина персульфатом аммония в кислых водных средах в присутствии TiO_2 . Изучено влияние TiO_2 на скорость реакции, особенности поликонденсации анилина и молекулярную массу образующегося полимера. Исследованы наноразмерные электропроводные композиты полианилина с двуокисью титана (PAni/TiO_2), полученные несколькими методами, а также впервые предложен *in situ* метод получения PAni/TiO_2 из тетраэтоксититана. Предлагаемые методы позволяют получать нанокompозиты с ядром из TiO_2 и оболочкой из полианилина, а также регулировать содержание TiO_2 в нанокompозитах и размеры частиц от 10 до 100 нм в зависимости от выбранных условий проведения синтеза - температуры, рН среды и концентрации реагентов.

Ключевые слова: полианилин, электропроводный полимер, нанокompозит, титан двуокись, титан четырехлористый, тетраэтоксититан

SYNTHESIS OF POLYANILINE/TITANIUM DIOXIDE NANOCOMPOSITES

*Т. Т. Khachatryan, **Н. А. 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 TiO_2 was carried out. An influence of TiO_2 on the reaction rate, features of aniline polycondensation and molecular weight of a resulting polymer was studied. Nanoscale conductive composites of polyaniline with titanium dioxide (PAni/TiO_2) obtained by several methods were investigated, as well as first was proposed a method for obtaining PAni/TiO_2 from titanium tetraethoxide *in situ*. The proposed methods allow to obtain nanocomposites with a core of TiO_2 and polyaniline shell, as well as to regulate the content and particle sizes of TiO_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, titanium dioxide, titanium tetrachloride, titanium tetraethoxide

1. Введение

Гибридные материалы и нанокompозиты, состоящие из полимерных полупроводников и неорганических компонентов, особенно востребованы в микроэлектронике [1-5]. Композиты полианилина (PAni) с неорганическими наполнителями уже нашли применение в электронике и электротехнике. В частности, нанокompозиты PAni с TiO_2 используются для изготовления фотоэлектрических преобразователей, различного типа датчиков, пьезоэлектрических материалов [2, 3, 5], микробных топливных элементов [6], сенсоров для аммиака, аминов и других газов [7-11]. Нанокompозиты SnO_2 с PAni прежде всего являются удобными катализаторами окисления метанола [4], а также используются для изготовления сенсоров для аммиака

[10]. Композиты PANi с Bi_2O_3 обладают перспективными фотоэлектрическими свойствами и применяются в суперконденсаторах [12, 13]. Методы синтеза нанокompозитов PANi с окислами металлов, в частности, с TiO_2 , в основном сводятся к полимеризации анилина (Ani) в суспензии порошков наполнителя заданного размера [9, 10, 14-17], либо осуществляются механическим перемешиванием обоих компонентов [7, 8, 18]. Усовершенствованный метод синтеза нанокompозитов, позволяющий регулировать размеры наночастиц, заключается в химической полимеризации Ani в кислых средах в присутствии наноразмерных частиц, например, TiO_2 и SnO_2 , полученных (*in situ*) в процессе синтеза [19].

Несмотря на перспективность использования композитов PANi в электронике и электротехнике, их методы синтеза, состав, структура и свойства недостаточно исследованы. Авторами, как правило, не исследуется влияние наполнителей как на кинетику реакции, так и на молекулярную массу образующегося полимера. Возможно, поэтому приведенные в литературе результаты часто противоречивы или не воспроизводятся, как оговаривалось ранее [20]. Так, Гупта К. (Gupta K.) и соавторы утверждают, что в водной среде получили нанокompозиты $\text{CoCl}_2/\text{PANi}$ [21], а также нанокompозиты $\text{NdCl}_3/\text{PANi}$, $\text{EuCl}_3/\text{PANi}$, $\text{DyCl}_3/\text{PANi}$ [22], в то время как известно, что CoCl_2 , а также NdCl_3 , EuCl_3 , DyCl_3 хорошо растворимы в воде и промываются водой после полимеризации Ani.

Ранее нами были получены нанокompозиты как с ядрами различных окислов металлов (PbO_2 , SnO_2 , Nd_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3) и оболочками PANi, так и с ядрами PANi и оболочками Nd_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 [19, 20, 23], а также был описан метод получения нанокompозитов TiO_2/PANi [19]. В настоящей работе более подробно исследованы закономерности получаемых различными методами электропроводных нанокompозитов PANi/ TiO_2 , некоторые кинетические особенности и механизм их синтеза, а также изучены состав и свойства полученных материалов. Суть предлагаемых методов синтеза нанокompозитов заключается в том, что на первой стадии готовится суспензия, содержащая нано- TiO_2 заданного размера, а на второй стадии процесса в том же реакторе на поверхности нано- TiO_2 осаждается PANi.

Использованные реактивы

Реактив	Квалификация
Анилин (Ani)	«Ч», $\geq 99\%$
Титан четырёххлористый (TiCl_4)	«ОСЧ 12?3»
Тетраэтоксититан (ТЭТ)	«Ч»
Титан двуокись (TiO_2)	«Ч»
Аммоний надсернистый (APS)	«ХЧ», $\geq 99,5\%$
Бутиловый спирт нормальный первичный (BuOH)	«ЧДА», $\geq 99,5\%$
Этиловый спирт (EtOH)	95,57 %
Хлористоводородная кислота (HCl)	«Ч», 35-38 %
Серная кислота (H_2SO_4)	«Ч», 93,6-95,6 %
Аммиак водный (NH_3)	«Ч», $\geq 25\%$

2. Экспериментальная часть

Методики приготовления композитов:

Ani перед синтезом перегонялся при пониженном давлении ($n_D^{25} = 1,583$).

Синтез композитов 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].

I. В 5мл BuOH растворялся 1 мл (0,009 моля) свежеперегнанного TiCl_4 ($n_D^{25} = 1,61$), прибавлялось 25 мл EtOH и столько же воды, температура реакционной смеси поддерживалась при 80 ± 1 °С до образования молочно-белой суспензии нано- TiO_2 . 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 водой и сушился, как описано выше. Аналогичным образом были синтезированы нанокompозиты с разным содержанием нано-TiO₂.

Таблица 1

Некоторые свойства полученных по методике I нанокompозитов

№ синтеза	Исходное количество TiO ₂ в нанокompозите	Выход нанокompозита EM, г	Содержание TiO ₂ , %	Степень допирования, %	Время седиментации, мин
1)	0,24	0,96	25	20,5	20
2)	0,36	1,12	32	18	30
3)	0,73	1,43	50,5	22	180

IIa. Синтез нанокompозита проводился по методике I лишь с той разницей, что суспензия, содержащая нано-TiO₂, вводилась в синтез через день после приготовления.

Таблица 1a

Некоторые свойства полученных по методике IIa нанокompозитов

№ синтеза	Исходное количество TiO ₂ в нанокompозите	Выход нанокompозита EM, г	Содержание TiO ₂ , %	Степень допирования, %	Время седиментации, мин
4)	0,24	1,05	31,5	21,5	20
5)	0,73	1,45	51	23	180

II. В описанном выше реакторе к смеси 5 мл BuOH, 4 мл 10 М HCl, 25 мл EtOH и 25 мл воды прибавлялось 2 мл (0,0095 моля) ТЭТ, температура реакционной смеси поддерживалась при 80±1 °С до образования молочно-белой суспензии нано-TiO₂. Раствор 1 мл (0,011 моля) Ani в 20мл 1 М HCl прибавлялся к охлаждаемой до 0 °С суспензии, после чего добавлялся раствор 2,5 г (0,011 моля) APS в 15 мл 1 М HCl. Обработка продукта проводилась по методике I. Аналогичным образом были синтезированы нанокompозиты с разным содержанием нано-TiO₂.

Таблица 2

Некоторые свойства полученных по методике II нанокompозитов

№ синтеза	Исходное количество TiO ₂ в нанокompозите	Выход нанокompозита ЕМ, г	Содержание TiO ₂ , %	Степень допирования, %	Время седиментации, мин
6)	0,38	1,04	27	20	30
7)	0,76	1,47	48,5	19	180

III. Для сравнения со свойствами нанокompозитов, приготовленных из *in situ* полученных нано-TiO₂, проводились аналогичные синтезы и с порошкообразным TiO₂.

Таблица 3

Некоторые свойства полученных по методике III композитов

№ синтеза	Исходное количество TiO ₂ в композите	Выход композита ЕМ, г	Содержание TiO ₂ , %	Степень допирования, %	Время седиментации, мин
8)	0,24	0,93	22,5	19	5
9)	0,73	1,41	49,5	15,5	5
10)	2,18	2,69	70	10	5

Средняя скорость поликонденсации определялась по уравнению $W = [Ani] / \tau$, где $[Ani]$ - исходная концентрация Ani, τ - время полного расходования окислителя. Объёмная электропроводность композита формы EMS измерялась на таблетках с площадью 0,4 см² и толщиной 0,1 см, полученных прессованием порошков при давлении 60 МПа. Для оценки размера частиц полученных продуктов измерялось время седиментации композитов. Приведённая вязкость 0,9% растворов композитов в H₂SO₄ измерялась вискозиметром Оствальда. Проверка композитов на однородность проводилась в разных жидкостях с плотностью, превышающей плотность PAni ($\cong 1,3$ г/см³), но не превышающей плотность TiO₂ (3,95-4,235 г/см³). Тщательно измельчённый в фарфоровой ступке порошок EMS или ЕМ присыпался к вышеупомянутым жидкостям, затем полученная суспензия перемешивалась, оставлялась на некоторое время. Пленки получены методом вакуумного напыления порошка нанокompозита на установке ВУП-2к при температурах испари-

теля от 250 до 400 °С. Морфология поверхности нанокompозита 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. ИК-спектры продуктов синтеза снимались на приборе «Thermo, Avatar» методом нарушенного полного внутреннего отражения с кристаллом ZnSe (ATR-FTIR).

3. Результаты и обсуждение

При окислении Anі в кислых средах первичным продуктом реакции является катион-радикал Anі, из которого, в основном, образуется п-семидин и до 15% о-семидина и бензидина. В присутствии окислителей они быстро переходят в соответствующие хинонимины, которые приводят к образованию полимера, частично подвергаются гидролизу и участвуют в последующих стадиях синтеза полимеров, образуя множество структурных неоднородностей, сильно влияют на свойства PAnі. В упрощенной схеме синтеза можно выделить стадии: образование димеров и их гидролиз, образование полимера - конденсацией Anі с хинониминами, и постполимеризационный гидролиз PAnі в кислой среде [25]. Низкомолекулярные продукты различной степени конденсации радикалов Anі и продуктов гидролиза неопределенного строения, образующиеся в основных, нейтральных и слабокислых средах, во многих работах причисляют к PAnі. Исходя из этого, синтез нанокompозитов проводили в сильноокислых средах, оптимальных для образования полимера. Исследования показали, что в 1 М HCl особенности синтеза PAnі сохраняются в присутствии суспензии и наночастиц TiO₂. Скорость окисления Anі персульфатом аммония возрастает в присутствии наноразмерно-го TiO₂, а индукционный период уменьшается (рис. 1).

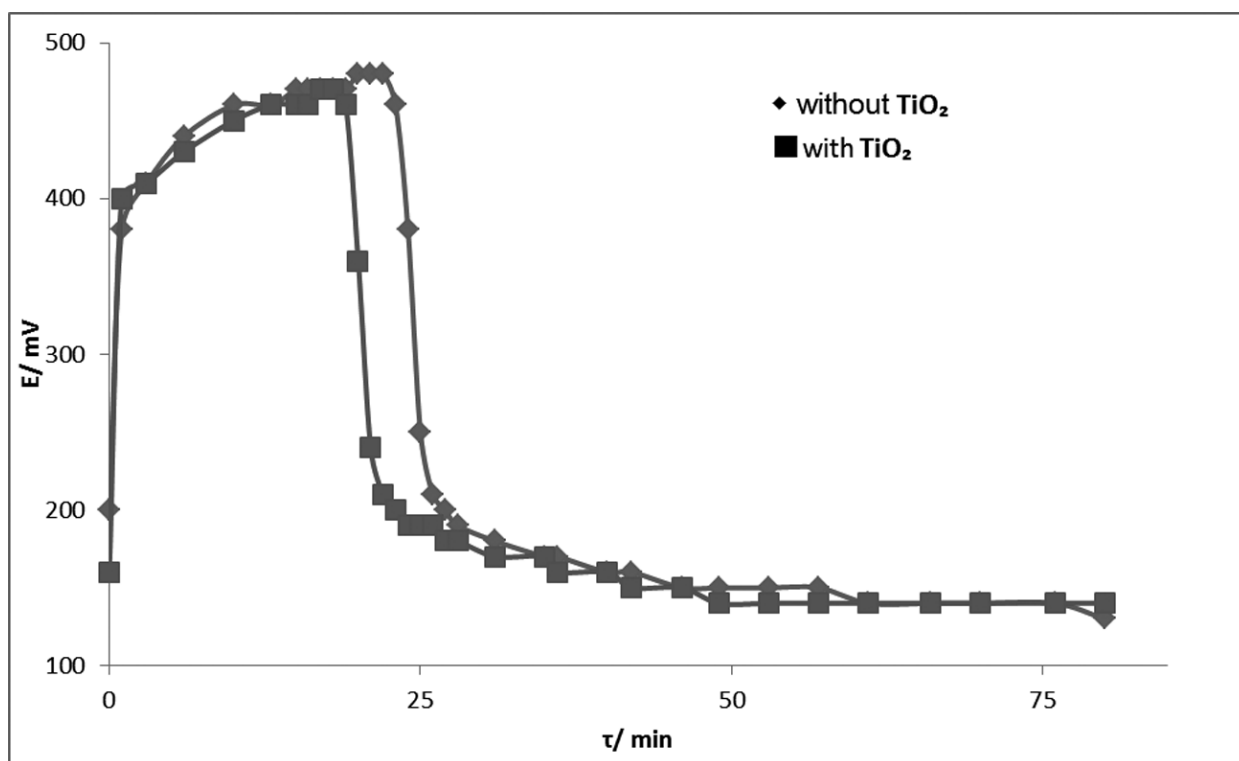


Рис. 1. Кинетика полиприсоединения Anі в присутствии nano-TiO₂
Fig. 1. Kinetics of aniline polyaddition in the presence of nano-TiO₂

Исходя из механизма синтеза PANi, следует, что в присутствии TiO₂ уменьшается скорость гидролиза димеров – активных промежуточных продуктов, с которых начинается синтез полимера. При этом скорость образования полимера остается неизменной.

Увеличение скорости окислительной поликонденсации Ani в присутствии различных добавок, в том числе окислов металлов, происходит из-за адсорбции Ani на поверхности окисла, что можно объяснить ускорением реакции гетерогенного окисления Ani до димера и затруднением гидролиза на поверхности наполнителя. Это явление неоднократно обсуждалось в литературе [5, 26, 27], в том числе и в наших исследованиях [20]. В случае крупноразмерного порошкообразного TiO₂ возрастание средней скорости синтеза меньше, чем в присутствии nano-TiO₂, что можно объяснить наличием большей поверхности у наноразмерного TiO₂ для адсорбции Ani.

Вязкость полимера уменьшается обратно пропорционально количеству окисла в нанокompозите (рис. 2).

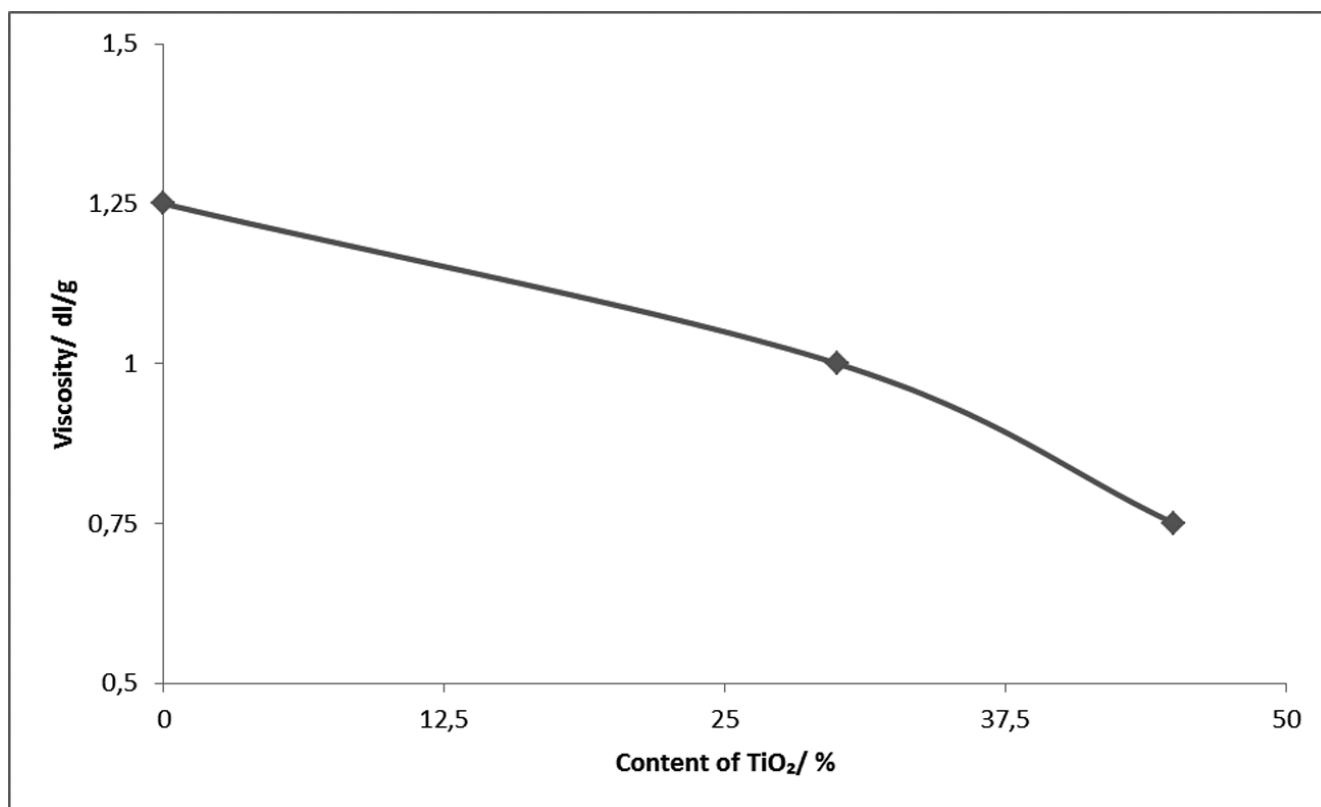


Рис. 2. Зависимость приведённой вязкости нанокompозита от количества nano-TiO₂
Fig. 2. The dependence of the reduced viscosity of the nanocomposite from the amount of nano-TiO₂

Уменьшение приведенной вязкости PANi в присутствии окислов металлов нами наблюдалось также ранее [20], что, вероятно, связано с падением скорости гидролиза димеров - увеличением количества центров образования PANi и скорости гидролиза самого PANi. Учитывая плохую растворимость TiO₂, мы предполагаем, что вязкость нанокompозита в основном определяется молекулярной массой PANi, которая соответствует полученным значениям PANi.

Из данных по седиментации (рис. 3) следует, что устойчивость суспензии, как и размеры частиц нанокompозита уменьшаются с увеличением содержания nano-TiO₂ в исходной смеси. Выдержка суспензии nano-TiO₂ не оказывает существенного влияния на скорость реакции, выход и вязкость полимера, а также на время седиментации нанокompозитов, что свидетельствует о стабильности полученной суспензии nano-TiO₂, т.е. не наблюдается агломерации частиц во времени.

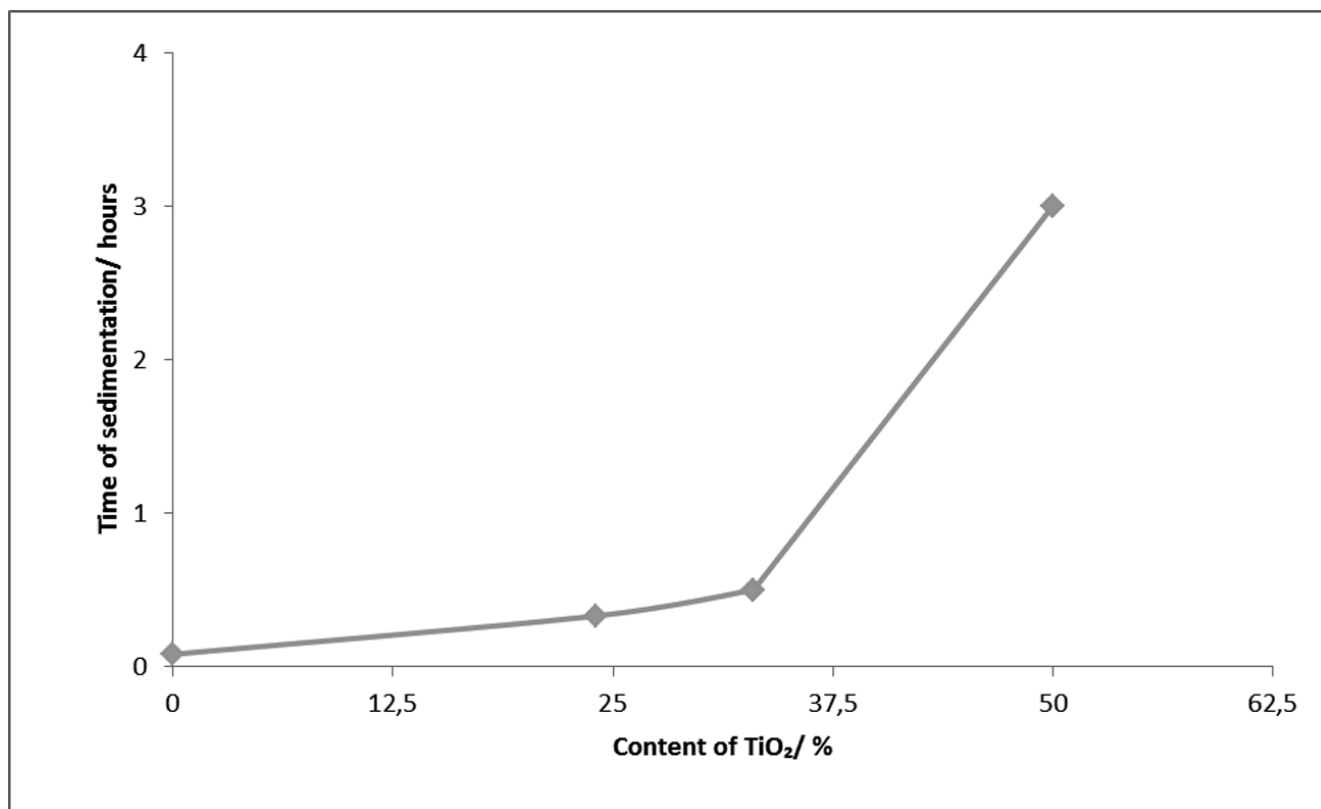


Рис. 3. Зависимость времени седиментации нанокompозитов от количества nano-TiO₂
Fig. 3. The dependence of sedimentation time of the nanocomposites from the amount of nano-TiO₂

В ИК-спектрах нанокompозита наблюдаются основные полосы поглощения EM формы PANi (табл. 4), а также пик в области 1743 см⁻¹ соответствующий антисимметричной моде Ti-O-Ti [28].

Таблица 4

Основные полосы поглощения EM формы PANi	
Частота, см ⁻¹	Значение
1582,4	N = Q ¹ = N растягивание
1493,3	N-B ² -N растягивание
1303,2	C-N растягивание в QB _C ³ Q, QBB, BBQ
1149,3	N = Q = N мод

¹Q-Хиноидная единица

²B-Бензоидная единица

³BC-цис-Бензоидная единица

Из спектров следует также, что полимер в нанокompозитах имеет более регулярную структуру, т.к. увеличивается интенсивность пика в области 820 см⁻¹ п-дизамещённых ароматических ядер и смещение его в область более высоких частот и уменьшение пика в области 860 см⁻¹.

Электропроводность композитов находится в пределах от 10⁻² до 10⁻³ (ом·см)⁻¹ и мало зависит от присутствия TiO₂. Это, как было предложено ранее, свидетельствует о том, что композит состоит из оболочки полимера с ядром TiO₂.

Ранее было показано, что при образовании полимера в суспензии наполнителя нанокompозит состоит из ядра наполнителя, на поверхности которого адсорбированы наноразмерные частицы PANi [19, 20, 23, 28-32].

Проверка полученных композитов на однородность в различных жидкостях (с плотностью от 1,6 г/см³ до 3,5 г/см³) показала, что композиты, приготовленные по методике III, т.е. из крупноразмерного порошка TiO₂, разделяются на исходные составляющие (PANi и TiO₂), а, именно, TiO₂ осаждается, а PANi всплывает на поверхность. В то же самое время нанокompозиты, синтезированные по методикам I и II, т.е. из *in situ* приготовленного нано-TiO₂, не разделяются, что свидетельствует о превосходстве предлагаемых *in situ* методов синтеза.

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, т.к. водород данным методом не детектируется) и окиси титана (титана и кислорода), а также пики серы и хлора (рис. 4).

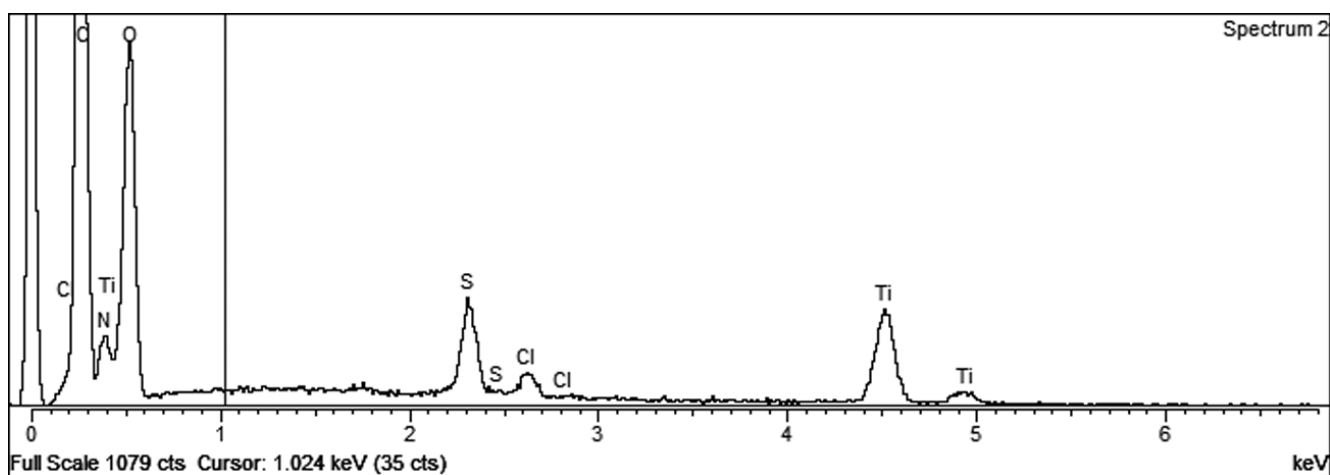


Рис. 4. Спектр рентгеновского излучения образца нанокompозита
Fig. 4. The X-ray spectrum of the nanocomposite sample

Измерения выполнялись в различных областях поверхности образца. Из рассмотрения результатов рентгеновского и химического элементного анализа образца нанокompозита (табл. 5) очевидно, что полученный нанокompозит содержит PANi, нано-TiO₂ и допант в виде ионов SO₄⁻² и Cl⁻.

Таблица 4

Состав нанокompозита

Элемент	C	N	O	S	Cl	Ti
EDX, вес. %	35,2	3,5	23,6	4,2	1,1	27,7
Хим. анализ, вес. %	34,5	5,4	-	2,8	2,1	29

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 и могут регулироваться в процессе синтеза (рис. 5).

Обнаружено также, что полученные предлагаемым методом композиты могут наноситься на различные поверхности методом вакуумного напыления и распылением потоком газов. Получены прозрачные пленки нанокompозитов толщиной от 100 до 500 нм. При исследовании морфологии поверхности этих пленок (рис. 6), выявлена их высокая однородность.

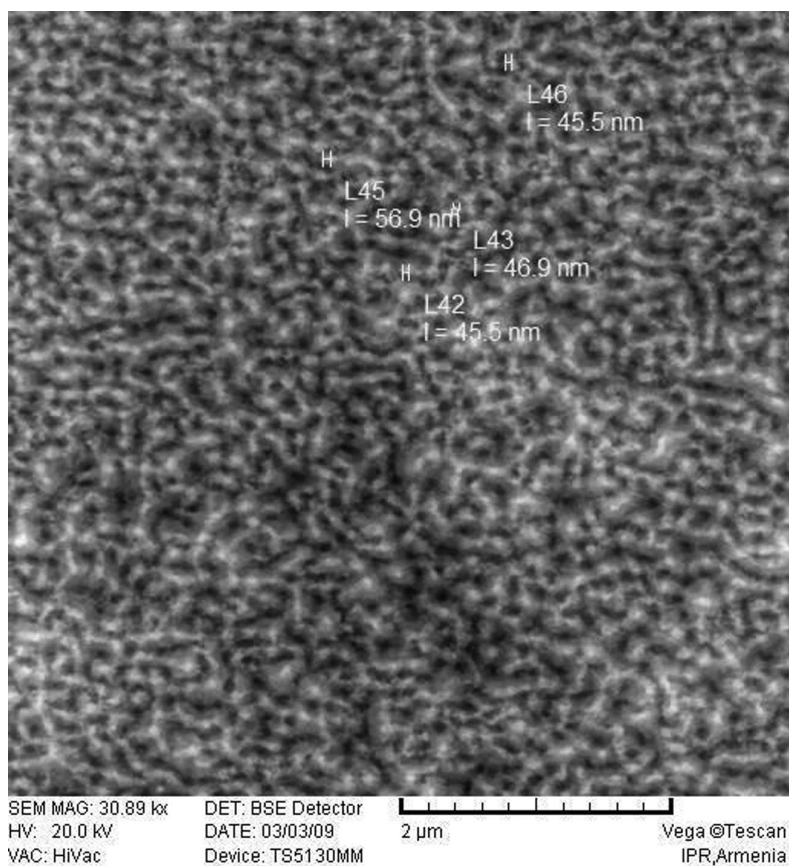


Рис. 5. Морфология нанокompозитов полученных SEM
Fig. 5. The morphology of nanocomposites obtained by SEM

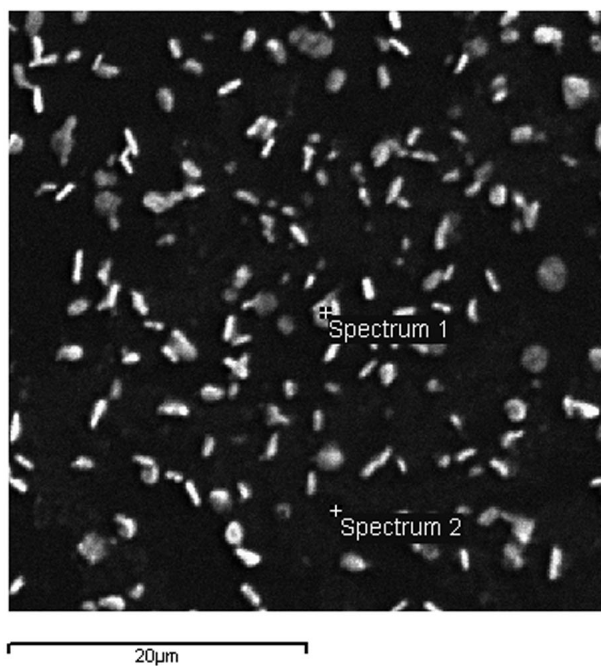


Рис. 6. Поверхность пленки, полученной методом вакуумного напыления нанокompозита
Fig. 6. The surface of the film obtained by vacuum deposition of the nanocomposite

Заключение

Таким образом, в ходе наших исследований синтезированы нанокompозиты TiO_2/PANI с ядром из TiO_2 и оболочкой из PANi. Исследование структуры, влияния TiO_2 на кинетику реакции окисления Ani, а также на свойства образующегося полимера показали, что структура нанокompозита в основном зависит от метода его синтеза.

Показано, что в присутствии наноразмерного окисла падает скорость гидролиза промежуточных димеров, что приводит к увеличению скорости образования полимера и увеличению п-замещенных структурных фрагментов. На основании полученных результатов предложены оптимальные методики получения однородных нанокompозитов регулярной структуры.

Библиографический список

- [1] Ramirez A. P., Oxide Electronics Emerge, *Science*, 2007, **Vol. 315**, № 5817, pp. 1377-1378.
- [2] Luo J., Huang H. G., Zhang H. P., Wu L. L., Lin Z. H., Hepel M., Studies on photoelectrochemistry of nano-particulate TiO_2/PANI film on Au electrodes, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2000, **Vol. 3**, № 3, pp. 249-252.
- [3] Zang X., Yan G., Ding H., Shan Y., Fabrication and photovoltaic properties of self-assembled PANI/ TiO_2 nanocomposite ultrathin films, *Materials Chemistry and Physics*, 2007, **Vol. 102**, № 2-3, pp. 249-252.
- [4] Pang H., Huang C., Chen J., Liu B., Kuang Y., Zhang X., Preparation of polyaniline-tin dioxide composites and their application in methanol electrooxidation, *J. Solid State Electrochem.*, 2010, **Vol. 14**, № 2, pp. 169-174.
- [5] Huang J., Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers, *Pure Appl. Chem.*, 2006, **Vol. 78**, № 1, pp. 15-27.
- [6] Qiao Y., Bao S.-J., Li C. M., Cui X.-Q., Lu Z.-S. and Guo J., Nanostructured Polyaniline/Titanium Dioxide Composite Anode for Microbial Fuel Cells, *ACS Nano*, 2008, **Vol. 2**, № 1, pp. 113-119.
- [7] 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, **Vol. 3**, № 1, pp. 1056-1063.
- [8] 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**, № 2, pp. 107-114.
- [9] 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, **Vol. 5**, № 26, p. 20218.
- [10] 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, **Vol. 26**, № 7, pp. 605-613.
- [11] 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, **Vol. 11**, pp. 1924-1931.
- [12] 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, **Vol. 22**, pp. 877-881.
- [13] 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 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{PANI}$ Composite for Supercapacitor Applications, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011, **Vol. 11**, № 1, pp. 589-592.
- [14] Moa T.-C., Wang H.-W., Chen S.-Y., Yeh Y.-C., Synthesis and dielectric properties of polyaniline/titanium dioxide nanocomposites, *Ceramics International*, 2008, **Vol. 34**, pp. 1767-1771.
- [15] Chuang F.-Y., Yang S.-M., Titanium oxide and Polyaniline Core-Shell Nanocomposites, *Synthetic Metals*, (2005), **Vol. 152**, pp. 361-364.
- [16] Karim M. R., Lee H. W., Cheong I. W., Park S. M., Oh W., Yeum J. H., Conducting polyaniline-titanium dioxide nanocomposites prepared by inverted emulsion polymerization, *Polymer composites*, 2010, pp. 83-88.
- [17] Su S.-J., Kuramoto N., Processable polyaniline-titanium dioxide nanocomposites: effect of titanium dioxide on the conductivity, *Synthetic Metals*, 2000, **Vol. 114**, pp. 147-153.
- [18] Pawar S. G., Patil S. L., Chougule M. A., Raut B. T., Sen S. & Patil V. B., Camphor sulfonic acid doped polyaniline-titanium dioxide nanocomposite: synthesis, structural, morphological, and electrical properties, *International Journal of Polymeric Materials*, 2011, **Vol. 60**, pp. 979-987.
- [19] Матнишян А. А., Ахназарян Т. Л., Абагян Г. В., Бадалян Г. Р., Петросян С. И., Кравцова В. Д., Синтез и исследование нанокompозитов полианилина с оксидами металлов, *Физика Твердого Тела*, 2011, **т. 53**, № 8, сс. 1640-1644.

- [20] 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, сс. 230-237.
- [21] Gupta K., Chakraborty G., Jana P. C. and Meikap A. K., Direct current conductivity of polyaniline-cobalt chloride nanocomposite prepared by wet chemical route, *Journal of Physical Sciences*, 2009, **Vol. 13**, pp. 251-260.
- [22] Gupta K., Chakraborty G., Ghatak S., Jana P. C., Meikap A. K. and Babu R., Synthesis, magnetic, optical, and electrical transport properties of the nanocomposites of polyaniline with some rare earth chlorides, *J. Appl. Phys.*, 2010, **Vol. 108**, № 7, p. 073701.
- [23] 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.
- [24] Wei Y., Hsueh K. F., W.-Jang G., Monitoring the chemical polymerization of aniline by open circuit-potential measurements, *Polymer*, 1994, **Vol. 35**, № 16, pp. 3572-3575.
- [25] Матнишян А. А., Особенности механизма образования полианилина. Тезисы доклада; Международная конференция «Современные проблемы химической физики», 5-9 октября 2015, Ереван.
- [26] Зубов В. П., Капустин Д. В., Синтез многоцелевых фторполимер- и полианилин-содержащих нанокомпозитов и их применение в биосепарации, биоанализе и диагностике, *Вестник МИТХТ*, 2011, т. 6, № 5.
- [27] Stejskal J., Sapurina I., Trchová M., Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation, *Progress in Polymer Science*, 2010, **Vol. 35**, p. 1420.
- [28] Somani P. R., Marimuthu R., Mulik U.P., Sainkar S. R. & Amalnerkar D.P., High piezoresistivity and its origin in conducting polyaniline/TiO₂ composites, *Synthetic Metals*, 1999, **Vol. 106**, № 1, pp. 45-52.
- [29] Stejskal J., Trchova M., Brožova L., Prokeš J., Reduction of silver nitrate by polyaniline nanotubes to produce silver-polyaniline composites, *Chemical Papers*, 2009, **Vol. 63**, №1, pp. 77-83.
- [30] Sapurina I., Stejskal J., Ternary composites of multi-wall carbon nanotubes, polyaniline, and noble-metal nanoparticles for potential applications in electrocatalysis, *Chemical Papers*, 2009, **Vol. 63**, № 5, pp. 579-585.
- [31] Somani P. R., Marimuthu R. & Mandale A. B., Synthesis, characterization and charge transport mechanism in conducting polyaniline/V₂O₅ composites, *Polymer*, 2001, **Vol. 42**, № 7, pp. 2991-3001.
- [32] Surwade S. P., Manohar N. and Manohar S. K., Origin of Bulk Nanoscale Morphology in Conducting Polymers, *Macromolecules*, 2009, **Vol. 42**, pp. 1792-1795.

References

- [1] Ramirez A. P., Oxide Electronics Emerge, *Science*, 2007, **Vol. 315**, № 5817, pp. 1377-1378.
- [2] Luo J., Huang H. G., Zhang H. P., Wu L. L., Lin Z. H., Hapel M., Studies on photoelectrochemistry of nano-particulate TiO₂/PANI film on Au electrodes, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2000, **Vol. 3**, № 3, pp. 249-252.
- [3] Zang X., Yan G., Ding H., Shan Y., Fabrication and photovoltaic properties of self-assembled PANI/TiO₂ nanocomposite ultrathin films, *Materials Chemistry and Physics*, 2007, **Vol. 102**, № 2-3, pp. 249-252.
- [4] Pang H., Huang C., Chen J., Liu B., Kuang Y., Zhang X., Preparation of polyaniline-tin dioxide composites and their application in methanol electrooxidation, *J. Solid State Electrochem.*, 2010, **Vol. 14**, № 2, pp. 169-174.
- [5] Huang J., Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers, *Pure Appl. Chem.*, 2006, **Vol. 78**, № 1, pp. 15-27.
- [6] Qiao Y., Bao S.-J., Li C. M., Cui X.-Q., Lu Z.-S. and Guo J., Nanostructured Polyaniline/Titanium Dioxide Composite Anode for Microbial Fuel Cells, *ACS Nano*, 2008, **Vol. 2**, № 1, pp. 113-119.
- [7] 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, **Vol. 3**, № 1, pp. 1056-1063.
- [8] 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**, № 2, pp. 107-114.
- [9] 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, **Vol. 5**, № 26, p. 20218.
- [10] 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, **Vol. 26**, № 7, pp. 605-613.
- [11] 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, **Vol. 11**, pp. 1924-1931.
- [12] 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, **Vol. 22**, pp. 877-881.

- [13] 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**, № 1, pp. 589–592.
- [14] Moa T.-C., Wang H.-W., Chen S.-Y., Yeh Y.-C., Synthesis and dielectric properties of polyaniline/titanium dioxide nanocomposites, *Ceramics International*, 2008, **Vol. 34**, pp. 1767–1771.
- [15] Chuang F.-Y., Yang S.-M., Titanium oxide and Polyaniline Core-Shell Nanocomposites, *Synthetic Metals*, (2005), **Vol. 152**, pp. 361–364.
- [16] Karim M. R., Lee H. W., Cheong I. W., Park S. M., Oh W., Yeum J. H., Conducting polyaniline-titanium dioxide nanocomposites prepared by inverted emulsion polymerization, *Polymer composites*, 2010, pp. 83-88.
- [17] Su S.-J., Kuramoto N., Processable polyaniline-titanium dioxide nanocomposites: effect of titanium dioxide on the conductivity, *Synthetic Metals*, 2000, **Vol. 114**, pp. 147–153.
- [18] Pawar S. G., Patil S. L., Chougule M. A., Raut B. T., Sen S. & Patil V. B., Camphor sulfonic acid doped polyaniline-titanium dioxide nanocomposite: synthesis, structural, morphological, and electrical properties, *International Journal of Polymeric Materials*, 2011, **Vol. 60**, pp. 979–987.
- [19] 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**, № 8, pp. 1727–1731.
- [20] Matnishyan A. A., Khachatryan T. T., Akhnazaryan T. L., Minasyan G. H., Synthesis of lead dioxide/polyaniline composites, *Composites and nanostructures*, 2014, **vol. 6**, № 4, p. 230-237.
- [21] Gupta K., Chakraborty G., Jana P. C. and Meikap A. K., Direct current conductivity of polyaniline-cobalt chloride nanocomposite prepared by wet chemical route, *Journal of Physical Sciences*, 2009, **Vol. 13**, pp. 251-260.
- [22] Gupta K., Chakraborty G., Ghatak S., Jana P. C., Meikap A. K. and Babu R., Synthesis, magnetic, optical, and electrical transport properties of the nanocomposites of polyaniline with some rare earth chlorides, *J. Appl. Phys.*, 2010, **Vol. 108**, № 7, p. 073701.
- [23] 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.
- [24] Wei Y., Hsueh K. F., W.-Jang G., Monitoring the chemical polymerization of aniline by open circuit-potential measurements, *Polymer*, 1994, **Vol. 35**, № 16, pp. 3572-3575.
- [25] Matnishyan H. A., Features of the polyaniline formation mechanism. IV International Conference «Current Problems of Chemical Physics», 5-9 October 2015, Yerevan.
- [26] Zubov V. P., Kapustin D. V., Synthesis of multifunctional fluoropolymer- and polyaniline- containing nanocomposites and their use in bioseparation, bioanalysis and diagnostics, *Vestnik MITHT- Fine Chemical Technologies*, 2011, **vol. 6**, № 5, pp. 21-46.
- [27] Stejskal J., Sapurina I., Trchová M., Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation, *Progress in Polymer Science*, 2010, **Vol. 35**, p. 1420.
- [28] Somani P. R., Marimuthu R., Mulik U.P., Sainkar S. R. & Amalnerkar D.P., High piezoresistivity and its origin in conducting polyaniline/TiO₂ composites, *Synthetic Metals*, 1999, **Vol. 106**, № 1, pp. 45-52.
- [29] Stejskal J., Trchova M., Brožova L., Prokeš J., Reduction of silver nitrate by polyaniline nanotubes to produce silver-polyaniline composites, *Chemical Papers*, 2009, **Vol. 63**, №1, pp. 77–83.
- [30] Sapurina I., Stejskal J., Ternary composites of multi-wall carbon nanotubes, polyaniline, and noble-metal nanoparticles for potential applications in electrocatalysis, *Chemical Papers*, 2009, **Vol. 63**, № 5, pp. 579–585.
- [31] Somani P. R., Marimuthu R. & Mandale A. B., Synthesis, characterization and charge transport mechanism in conducting polyaniline/V₂O₅ composites, *Polymer*, 2001, **Vol. 42**, № 7, pp. 2991-3001.
- [32] Surwade S. P., Manohar N. and Manohar S. K., Origin of Bulk Nanoscale Morphology in Conducting Polymers, *Macromolecules*, 2009, **Vol. 42**, pp. 1792-1795.

Сведения об авторах

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

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

Г. Г. Минасян: канд. хим. наук, 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