

Метастабильное состояние электропроводности, индуцированное электрическим полем в наноразмерных частицах полианилина, полимеризованных в нанопорах диэлектрической матрицы MIL-101

А. И. Романенко¹⁾, Д. Н. Дыбцев, В. П. Федин, С. Б. Алиев, К. М. Лимаев

Институт неорганической химии СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 29 ноября 2014 г.

Электропроводящий полианилин PANI получен внутри диэлектрического нанопористого координационного полимера MIL-101. Приложение электрического поля переводит как объемный PANI, так и нанокомпозит PANI@MIL в высокопроводящее метастабильное состояние. После понижения приложенного электрического поля PANI и PANI@MIL релаксируют в сторону низкопроводящего стабильного состояния по закону $\ln[\sigma(t)/\sigma(\tau)] = -(t/\tau)^n$, типичному для неупорядоченных систем с характерным временем τ порядка шести часов для PANI и в три раза большим временем для композита PANI@MIL. Температурные зависимости электропроводности $\sigma(T)$ образцов как в высокоомном, так и в низкоомном состояниях описываются моделью электропроводности, вызванной флуктуациями (FIT). Существенные изменения как релаксационных процессов, так и параметров FIT электропроводности в нанокомпозите PANI@MIL связаны с уменьшением размеров частиц полианилина в матрице MIL-101 до нанометровых размеров.

DOI: 10.7868/S0370274X15010129

Электропроводящие полимеры представляют большой интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения [1]. Но для практических применений требуются материалы с долговременной стабильностью. Ранее долговременные релаксационные процессы, характерные для неупорядоченных систем, наблюдались в квазиодномерных проводниках [2, 3] и высокотемпературных сверхпроводниках [4]. Для электропроводящих полимеров подобных исследований не выполнялось. Проводились только исследования релаксации при электрохимических процессах [5] и для пленок с использованием гальваностатической техники в растворе нитробензола [6]. Электронные транспортные свойства (электропроводность, вольт-амперные характеристики, магнетосопротивление и т.д.) проводников радикально изменяются при уменьшении их размеров до нанометровых [7–10]. Это связано с различием свойств атомов на поверхности и внутри материала. Наши исследования свойств электропроводящих углеродных наночастиц с характерными размерами в несколько нанометров в различных диэлектрических матрицах продемонстрировали не только изменение электропроводности, но и изменение механизмов электронного транспорта [11–13]. Влияние наноконтактов между волокнами и рассеяние носителей

тока в сильно разупорядоченных полимерах ведут к существенным изменениям низкотемпературной электропроводности. Соответственно измерения низкотемпературной электропроводности позволяют проникнуть в суть структуры и текстуры материала. В неупорядоченных системах, состоящих из металлических областей, разделенных диэлектрическими прослойками, температурная зависимость электропроводности $\sigma(T)$ описывается моделью электропроводности, вызванной флуктуациями (FIT) [14]:

$$\sigma(T) = \sigma_1 \exp[-T_t/(T + T_s)], \quad (1)$$

где T_t – температура, соответствующая энергии, необходимой для перехода электронов между металлическими кластерами, T_s – температура, ниже которой электропроводность перестает зависеть от температуры, σ_1 – константа. Ранее было показано [14], что электропроводность, вызванная флуктуациями, активируется, тепловыми флуктуациями при высоких температурах, но определяется обычным температурно-независимым упругим рассеянием при низких температурах. Подобную зависимость мы наблюдали ранее в композитах на основе углерода луковичной структуры в полиуритане [13]. Нелинейные вольт-амперные характеристики с температурными и полевыми особенностями также наблюдались в неоднородных системах [15–18].

¹⁾e-mail: air@niic.nsc.ru

В настоящей работе мы описываем обнаруженные долговременные релаксационные процессы электропроводности в объемном полианилине и в наноразмерных наночастицах полианилина, полимеризованных в нанопорах диэлектрической матрицы МП-101, вызванные переходом этих материалов в метастабильное состояние в результате приложения электрического поля. С целью выяснения природы обнаруженных метастабильных состояний полианилина (PANI) и нанокомпозита PANI@MIL мы исследовали температурные и полевые зависимости электропроводности этих материалов.

Матрица МП-101 это хром (III) оксотерафтолат координированный полимер, содержащий два типа полостей с размерами 2.9 и 3.4 нм, соединенных через малые окна диаметром 1.4 нм [19]. Образцы PANI и МП-101 были получены с использованием описанных в литературе процедур [19, 20]. Композит PANI@MIL получался контролируемым окислением пропитанного анилином МП-101 образца в $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии HCl при низкой температуре с последующим промыванием и высушиванием. Полученное соединение было охарактеризовано набором методов, включая химический и термogravиметрический анализы, рентгеновскую дифракцию, N_2 адсорбционный анализ, электронную микроскопию. Температурные, временные и полевые зависимости электропроводности σ образцов были измерены двухконтактным методом в интервале времен 0– 10^6 с, температур 4.2–300 К и электрического поля 0–350 В/см. Образцы для двухконтактных измерений имели форму эллипса с размерами большой и малой осей 10 и 5 мм соответственно и толщиной 0.5 мм. Контакты наносились на поверхности эллипса серебряной пастой. Такая геометрия позволила измерять электросопротивление образцов вплоть до 10^{11} Ом·см на воздухе. Сравнение результатов измерения, полученных четырехконтактным и двухконтактным методами, продемонстрировало незначительный вклад электросопротивления контактов между серебряной пастой и образцом в полное электросопротивление.

Химический анализ PANI@MIL показал 5 анилиновых фрагментов и 4.6 HCl на МП-101 формульную единицу. Это эквивалентно 60 анилиновым фрагментам полианилиновой цепочки на МП наночайку. Большинство анилиновых групп в полианилиновом образце – протонированные. Рентгеновская дифракция показала, что PANI@MIL композит успешно кристаллизовался в той же самой структуре, что и исходный МП-101, в то время как образцы объемного полианилина при подобных

условиях синтеза, как и ожидалось, были аморфными.

Изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM), также подтверждают, что PANI@MIL композит сохраняет кристаллическую морфологию МП-101 в противоположность объемным образцам полианилина. Что еще более важно, никаких свободных полианилиновых частиц на поверхности кристаллов МП-101 обнаружено не было. Это указывает на то, что полимеризация анилина имела место в основном в МП нанопорах.

Данные по адсорбции газа и анализ распределения размеров пор также подтверждают, что полианилин в образцах композита расположен внутри МП пор. Мы обнаружили значительное сокращение размеров пор по сравнению с исходным соединением МП-101. Был оценен средний размер полианилиновых цепочек. Металлоорганический каркас был разложен с помощью EDTA раствора. Полианилин был растворен в H_2SO_4 . Оцененная с помощью вискозиметрии длина цепочек полианилина составляла около 90 анилиновых фрагментов. Это незначительно меньше, чем в свободном полианилине (111 анилиновых фрагментов). Последнее можно объяснить влиянием нанопористой МП матрицы, которая ограничивает распространение анилина и препятствует росту более длинных полианилиновых цепей. Схематическая иллюстрация размещения полианилина в открытых порах матрицы МП-101 представлена на рис. 1.

На рис. 2 приведены результаты измерений температурных зависимостей электропроводности $\sigma(T)$ объемного полианилина (PANI) и анилина, полимеризованного внутри нанополостей матрицы МП-101 (PANI@MIL), в координатах $\ln(\sigma) - 1/(T + T_s)$, измеренные при различных токах через образец. Измерения температурных зависимостей электропроводности проводились в области линейности $\sigma(E)$ при комнатной температуре (при $E < 0.5$ В/см для PANI и $E < 36$ В/см для PANI@MIL). Токовая зависимость электропроводности наблюдается при температурах $T < 250$ К для PANI и $T < 100$ К для PANI@MIL. Прямые линии на рис. 2 демонстрируют результаты аппроксимации низкотемпературных данных уравнением (1). Параметры аппроксимации для PANI: $T_s = 8$ К и T_t от 77 К для больших токов до 176 К для малых токов. Для композита с анилином, полимеризованным в нанопорах матрицы МП-101 (PANI@MIL), T_s по-прежнему составляет 8 К, а T_t отличается более чем в два раза T_t (от 298 К для больших токов до 356 К для малых токов). Посколь-

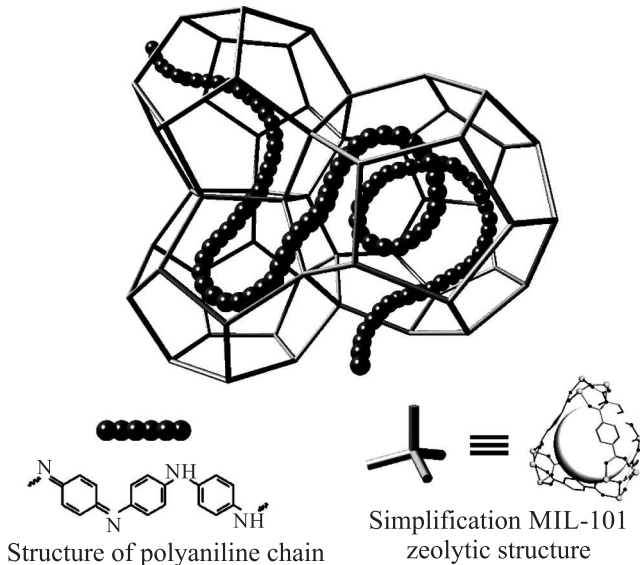


Рис. 1. Схематическое изображение полианилиновой цепи (бусинки) в нанопористом координационном полимере MIL-101 (каркасная структура). Внизу – молекулярная структура полианилина (слева) и MIL-101 (справа)

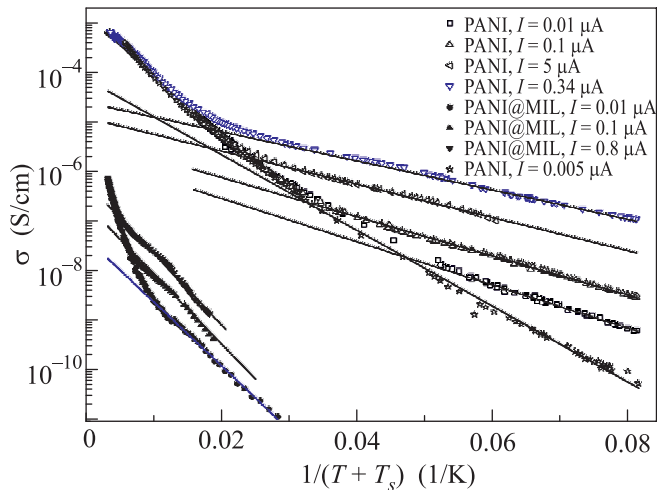


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности σ в координатах $\ln(\sigma) - 1/(T + T_s)$ полианилина PANI (открытые точки) и анилина, полимеризованного в нанопорах диэлектрической матрицы PANI@MIL (закрытые точки), измеренные при различных токах.

ку даже при максимальных токах выделяемая мощность не превышает 0.5 мВт для PANI и 0.04 мВт для PANI@MIL, и перегрев образцов не превышает 0.1 и 0.01 К соответственно. Эти результаты демонстрируют доминирование вклада механизма электропроводности, вызванной флуктуациями (FIT), при низких температурах для всех образцов и всех токов.

На рис. 3 приведены результаты измерений зависимости $\sigma(E)$ электропроводности от приложенного

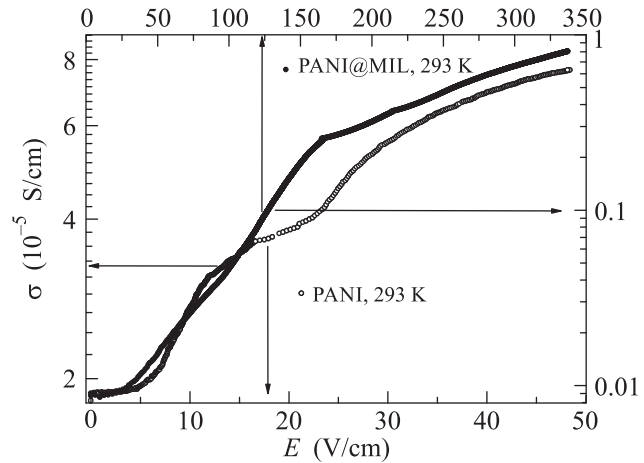


Рис. 3. Зависимости электропроводности σ от электрического поля E полианилина PANI (открытые кружки) и анилина, полимеризованного в нанопорах диэлектрической матрицы MIL-101 PANI@MIL (закрытые кружки), измеренные при 293 K

к образцу электрического поля E для PANI и для нанокompозита PANI@MIL, измеренные при комнатной температуре (293 K). Нелинейность $\sigma(E)$ начинается при $E > 4$ В/см для PANI и при $E > 40$ В/см для PANI@MIL. При уменьшении E от высокого значения до $E < 25$ В/см для PANI и $E < 280$ В/см для PANI@MIL наблюдается долговременная релаксация σ в исходное состояние (рис. 4). Релаксаци-

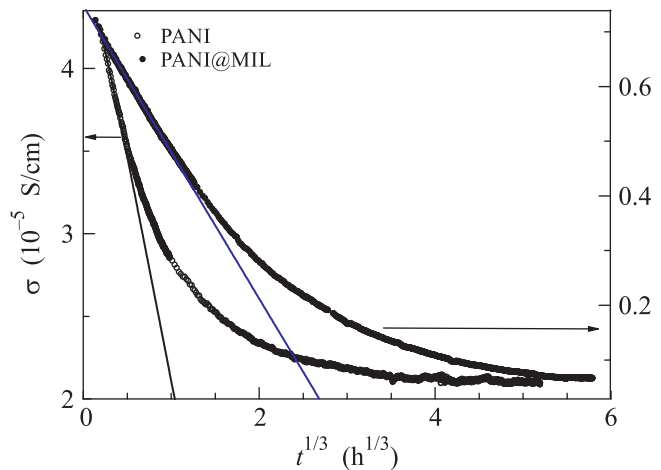


Рис. 4. Зависимости электропроводности σ от времени в степени 1/3 для полианилина PANI (открытые кружки) и анилина полимеризованного в нанопорах диэлектрической матрицы MIL-101 PANI@MIL (закрытые кружки), измеренные при 293 K

онные процессы в неупорядоченных системах могут быть описаны уравнением [21]:

$$\ln[\sigma(t)/\sigma(\infty)] = -(t/\tau)^n, \quad (2)$$

где τ – характерное время релаксации, n – константа. Подобную зависимость мы наблюдали ранее для температуры сверхпроводящего перехода T_c в высокотемпературных сверхпроводниках [4]. Релаксация физических параметров по закону (2) свойственна неупорядоченным системам с широким интервалом характерных времен релаксации τ . Для интервала $10^{-4} < t/\tau < 10^{-3}$ константа $n \approx 1/3$ [21]. Линиями на рис. 4 показаны результаты аппроксимации временной зависимости электропроводности $\sigma(t)$ при малых временах уравнением (2) с $n = 1/3$. В итоге мы получили $\tau = 6$ ч для PANI и $\tau = 22$ ч для PANI@MIL.

Мы синтезировали и исследовали полианилин, полимеризованный внутри нанопористой диэлектрической матрицы MIL-101. Рентгеновская дифракция показала, что после окислительной полимеризации полианилина структура MIL-101 сохраняется. Сканирующая электронная микроскопия и анализ распределения нанопор подтвердили гипотезу о том, что весь полианилин располагается в нанопорах матрицы MIL-101. Установлено, что средняя длина цепи полианилина, полимеризованного в MIL-101, меньше, чем у полианилина, полимеризованного в отсутствие пористого хозяина. В результате приложения электрического поля E как объемный полианилин, так и полианилин, полимеризованный внутри нанопор MIL-101, переходят в высокопроводящее состояние. После уменьшения поля наблюдаются долговременные релаксационные процессы электропроводности в сторону низкопроводящего исходного состояния, описываемые уравнением, типичным для неупорядоченных систем. Характерное время τ возрастает от ≈ 6 ч для объемного полианилина до ≈ 22 ч для анилина, полимеризованного внутри нанопор диэлектрической пористой матрицы MIL-101. Метастабильное высокопроводящее состояние активируется перераспределением протонов в окрестности полианилиновых цепочек под влиянием электрического поля, что приводит к увеличению концентрации носителей тока. После уменьшения электрического поля протоны медленно возвращаются в исходное стабильное состояние с временами, характерными для ионов. Это ведет к восстановлению низкопроводящего стабильного состояния. Для полианилина, расположенного в нанопорах MIL-101, данный релаксационный процесс сильно подавлен из-за взаимодействия полианилиновых цепочек с матрицей MIL-101. Температурные зависимости электропроводности $\sigma(T)$ объемного полианилина и полиа-

нилина, расположенного в нанопорах MIL-101, при любых токах описываются моделью проводимости, вызванной флуктуациями (FIT). Уменьшение размера частиц полианилина до нанометрового полимеризацией анилина в нанопорах диэлектрической матрицы MIL-101 приводит к увеличению более чем в два раза параметра T_t , характеризующего барьер между металлизированными участками цепочек полианилина.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

1. J. Heeger, Rev. Mod. Phys. **73**, 681 (2001).
2. G. Mihaly and L. Mihaly, Phys. Rev. Lett. **52**, 149 (1984).
3. A. I. Romanenko, F. S. Rakhmenkulov, I. N. Kuropyatnik, V. E. Fedorov, and A. V. Mishchenko, Phys. Stat. Sol. **84a**, k165 (1984).
4. A. I. Romanenko and V. R. Valiakhmetov, Physica C **197**, 201 (1992).
5. H. Grande and T. F. Otero, Electrochimica Acta **44**, 1893 (1999).
6. A. A. El Maghraby, M. M. Kamel, and A. M. Kotb, Int. J. Electrochem. Sci. **8**, 3012 (2013).
7. A. I. Romanenko, O. B. Anikeeva, V. L. Kuznetsov, A. N. Obrastsov, A. P. Volkov, and A. V. Garshev, Sol. State Commun. **137**, 625 (2006).
8. H. Steinberg, Y. Lilach, A. Salant, O. Wolf, A. Faust, O. Millo, and U. Banin, Nano Lett. **9**, 3671 (2009).
9. A. I. Romanenko, O. B. Anikeeva, T. I. Buryakov, E. N. Tkachev, K. R. Zhdanov, V. L. Kuznetsov, I. N. Mazov, and A. N. Usoltseva, Phys. Stat. Sol. (b) **246**, 2641 (2009).
10. J. Chen, G. Zhang, and B. Li, Nano Lett. **12**, 2826 (2012).
11. A. I. Romanenko, O. B. Anikeeva, T. I. Buryakov, E. N. Tkachev, K. R. Zhdanov, V. L. Kuznetsov, I. N. Mazov, A. N. Usoltseva, and A. V. Ischenko, Diam. Relat. Mat. **19**, 964 (2010).
12. I. N. Mazov, V. L. Kuznetsov, S. I. Moseenkov, A. V. Ishchenko, N. A. Rudina, A. I. Romanenko, T. I. Buryakov, O. B. Anikeeva, J. Macutkevich, D. Seliuta, G. Valusis, and J. Banys, Nanoscience and Nanotechnology Lett. **3**, 18 (2011).
13. J. Macutkevich, R. Adomavicius, A. Krotkus, J. Banys, V. Kuznetsov, S. Moseenkov, A. Romanenko, and O. Shenderova, J. Appl. Phys. **111**, 103701-1 (2012).
14. P. Sheng, Phys. Rev. B **21**, 2180 (1980).
15. A. N. Aleshin, H. J. Lee, S. H. Jhang, H. S. Kim, K. Akagi, and Y. W. Park, Phys. Rev. B **72**, 153202-1 (2005).

16. A. B. Kaiser, S. A. Rogers, and Y. W. Park, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **415**, 115 (2004).
17. A. B. Kaiser and Y. W. Park, *Synth. Met.* **152**, 181 (2005).
18. J. Joo, S. M. Long, J. P. Pouget, E. J. Oh, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, *Phys. Rev. B* **57**, 9567 (1998).
19. G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, and I. Margiolaki, *Science* **309**, 2040 (2005).
20. S. C. Hobaica, *J. Pol. Sci. Part b; Polym. Phys.* **41**, 807 (2003).
21. A. Feltz, in *Amorphe and Glasartige anorganisartige festkorper*, Akademie Verlag, Berlin (1983).