

·研究简报·

## 导电聚苯胺/ $\text{TiO}_2$ 微/纳米球的制备及其结构表征<sup>\*</sup>

于良民 崔志洁 张志明<sup>\*\*</sup> 李 琼 姜晓辉 赵海洲

(中国海洋大学化学化工学院 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室 青岛 266100)

**摘 要** 采用具有八面体形貌的氧化亚铜为模板,制备了聚苯胺/ $\text{TiO}_2$  ( $\text{PANI}/\text{TiO}_2$ ) 微/纳米球, $\text{TiO}_2$  纳米粒子很均匀地分散在聚苯胺中. 研究了不同  $\text{TiO}_2$ /苯胺 ( $\text{TiO}_2/\text{ANI}$ ) 摩尔比对  $\text{PANI}/\text{TiO}_2$  复合物的结构、形貌和电学性能的影响. 实验结果表明,随着  $\text{TiO}_2/\text{ANI}$  摩尔比的增加, $\text{PANI}/\text{TiO}_2$  复合物的直径逐渐减小,当  $\text{TiO}_2/\text{ANI}$  摩尔比为 0.16 时,复合物的平均直径为 373 nm,而当  $\text{TiO}_2/\text{ANI}$  摩尔比增加到 1.6 时,复合物的平均直径降到 80 nm.  $\text{PANI}/\text{TiO}_2$  复合微/纳米球的电导率随着  $\text{TiO}_2/\text{ANI}$  摩尔比的增加先升高后降低,当  $\text{TiO}_2/\text{ANI}$  摩尔比达到 1.6 时,电导率由  $10^{-4}$  S/cm 提高到  $10^0$  S/cm,达到最大值. 产物的形貌和结构分别采用扫描电镜、透射电镜、红外吸收光谱和 X-射线衍射等手段进行了表征.

**关键词** 聚苯胺/ $\text{TiO}_2$  复合物, 微/纳米球, 氧化亚铜

导电聚合物微/纳米结构因为具有类金属的导电率、易制备以及良好的环境稳定性等特点,在纳米器件上具有广泛的应用前景,成为导电聚合物纳米材料领域的研究热点<sup>[1]</sup>.

在众多的无机纳米粒子中, $\text{TiO}_2$  以其独特的光、电特性<sup>[2~6]</sup>引起了人们的广泛关注. 导电聚合物/ $\text{TiO}_2$  复合物兼具了导电聚合物和  $\text{TiO}_2$  的优点,在导电涂层、电荷储存、电致材料、光电性、电催化性等领域有着潜在的应用价值<sup>[7~12]</sup>. 在导电聚合物/ $\text{TiO}_2$  复合物方面,科学家尝试了不同的合成方法<sup>[13~19]</sup>. Yoneyama<sup>[13]</sup> 通过电化学沉降的方法将  $\text{TiO}_2$  纳米粒子 ( $d = 22$  nm) 引入制备了聚苯胺/ $\text{TiO}_2$  ( $\text{PANI}/\text{TiO}_2$ ) 纳米复合薄膜. Wan<sup>[14]</sup> 采用无模板法,现场聚合制备了聚苯胺/ $\text{TiO}_2$  复合物纳米管. Karim<sup>[15]</sup> 等采用  $\gamma$ -射线辐射制备  $\text{PANI}/\text{TiO}_2$  微米棒. 最近, Karim<sup>[16]</sup> 等又采用紫外线照射制备了磺化聚苯胺/ $\text{TiO}_2$  纳米复合物. Somani<sup>[17]</sup> 通过原位沉降技术把直径大约为 100 nm 的大颗粒锐钛矿  $\text{TiO}_2$  加入到聚苯胺膜里得到了高压阻的  $\text{PANI}/\text{TiO}_2$  复合物. 但是,导电聚合物自身很难溶解,加上  $\text{TiO}_2$  纳米粒子由于高的表面

能容易聚集,很难通过传统的搅拌、混合等手段来制备导电聚合物与无机纳米粒子的复合物,所以现有制备  $\text{PANI}/\text{TiO}_2$  复合物的方法仍然存在一些缺陷,需要新的技术和新的方法. Armes 等发明了一种溶胶技术<sup>[18,19]</sup>,把二氧化硅纳米粒子分散在导电聚合物的表面,制备出了导电聚合物/ $\text{SiO}_2$  纳米复合物. 这种方法有利于导电聚合物与无机氧化物纳米粒子的有效混合,为导电聚合物/ $\text{TiO}_2$  纳米复合物的制备提供了有效的途径. Ma<sup>[12]</sup> 等通过添加少量  $\text{TiO}_2$  溶胶采用化学氧化的方法制备了聚苯胺/ $\text{TiO}_2$  复合物膜,并研究了其对三乙胺的气敏性.

中科院化学所万梅香<sup>[20,21]</sup> 研究小组采用八面体和球形氧化亚铜为模板合成了聚苯胺八面体(球形)空心结构,制备过程中作为模板的氧化亚铜因为参与反应而自行溶解,无需去除,首次以“模板法”实现了“无模板法”的结果. 本文以具有八面体结构的氧化亚铜作为模板,在  $\text{TiO}_2$  溶胶存在下制备出了  $\text{TiO}_2$  均匀分散的聚苯胺/ $\text{TiO}_2$  微/纳米结构,其平均直径为 80 ~ 373 nm.

### 1 原料

无水硫酸铜,分析纯,北京化工厂;氢氧化钠,

<sup>\*</sup> 2010-03-02 收稿,2010-04-16 修稿;国家自然科学基金(基金号 50973098)和国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2007AA091201-2)资助项目; <sup>\*\*</sup> 通讯联系人, E-mail: zzmcyj@163.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2010.09464

分析纯,天津市化学试剂三厂;水合肼,分析纯,天津市化学试剂二厂;钛酸丁酯,分析纯,上海展云化工有限公司;硝酸,分析纯,北京化工厂;苯胺,分析纯,北京化工厂;磷酸,分析纯,北京化工厂;过硫酸铵,分析纯,北京益利试剂公司;十二烷基苯磺酸钠,分析纯,上海化学试剂中心化工厂;乙醇,分析纯,北京化工厂;乙醚,分析纯,北京化工厂.

2 试样制备

2.1 氧化亚铜的制备 参考文献[22]方法,在室温下将 50 mL 0.1 mol/L CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 溶液和 100 mL 1 mol/L 的 NaOH 溶液混合,电磁搅拌下滴加 3 mL 1 mol/L 的水和肼溶液.溶液迅速由深蓝色变为浅绿色,最后变为紫红色.搅拌反应 10 min 后结束反应.将所得到的沉淀过滤,用蒸馏水洗至中性,再用乙醇洗 2~3 次,最后用乙醚洗 2~3 次,60℃ 下真空干燥 2 h.得到八面体结构的氧化亚铜(图 1).

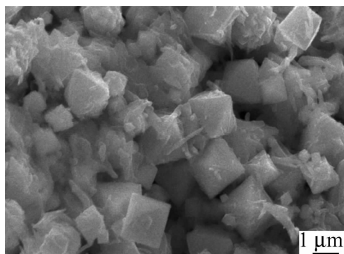


Fig. 1 SEM images of cuprous oxide

2.2 二氧化钛的制备 参考文献[23]方法,11 mL 钛酸丁酯在强烈搅拌作用下溶解于 100 mL 蒸馏水中,由于钛酸丁酯的水解速度很快,立刻出现

白色沉淀,经 1 h 充分水解后,过滤,洗涤,并将白色固体重新分散在 100 mL 蒸馏水中,在磁力搅拌下,使溶液混合均匀,用浓硝酸调节至 0.7,然后水解均匀加热至 60℃,保温 4 h 后,得到稳定,均匀的白色粉末,由 X-射线衍射数据表明为 TiO<sub>2</sub>,其特征衍射峰与文献报道一致<sup>[1]</sup>.

2.3 聚苯胺/TiO<sub>2</sub> 复合物的制备 参考文献[21,22],引入 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子.将 0.2 mL 苯胺(ANI)、少量十二烷基苯磺酸钠和 0.06 mL 磷酸加入到 20 mL 不同浓度 TiO<sub>2</sub> 溶胶中超声分散,使之形成均相溶液.加入 0.1 g 氧化亚铜,继续超声,使其在溶液中分散均匀.控制反应温度在 0~5℃,电磁搅拌 0.5 h 在上述溶液中加入一定浓度的过硫酸铵溶液(APS),继续反应 12 h.抽滤.滤饼先用去离子水洗至中性,再用乙醇洗至滤液为无色,最后用乙醚洗 2~3 次,产物在真空烘箱中常温干燥 24 h.

3 结果

3.1 TiO<sub>2</sub> 的用量对产物形貌的影响 为了考察二氧化钛用量对产物形貌的影响,固定苯胺的用量,改变 TiO<sub>2</sub>/苯胺(TiO<sub>2</sub>/ANI)摩尔比来进行实验.从图 2(a)~2(c)可知,在不同 TiO<sub>2</sub>/ANI 摩尔比(0.16~1.6)下,得到的产品都是球形的,且随着 TiO<sub>2</sub>/ANI 摩尔比的增大,球形复合物的直径逐渐变小(图 3).当 TiO<sub>2</sub>/ANI 摩尔比为 0.16 时,其平均直径为 373 nm,而当 TiO<sub>2</sub>/ANI 摩尔比增加至 1.6,复合物的平均直径降到 80 nm.然而当 TiO<sub>2</sub>/ANI 摩尔比超过 1.6(2.0 或 2.5)时,产物显

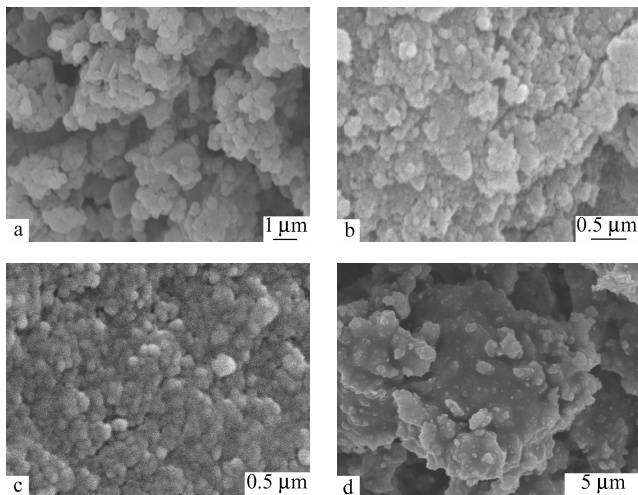


Fig. 2 SEM images of PANI/TiO<sub>2</sub> composites prepared at different TiO<sub>2</sub>/ANI molar ratios  
a) 0.16; b) 1.1; c) 1.6; d) 2.5

现无规则聚集状态,如图 2(d)所示.很明显,当  $\text{TiO}_2/\text{ANI}$  摩尔比为 1.6 时,可以得到粒径均匀的实心的复合物纳米球, $\text{TiO}_2$  纳米粒子很均匀地分散在聚苯胺中,如图 4 所示.

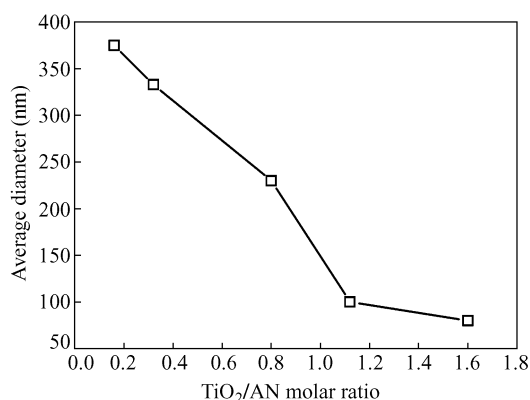


Fig. 3 Effects of different  $\text{TiO}_2/\text{ANI}$  molar ratios on the average diameters of  $\text{PANI}/\text{TiO}_2$  composites

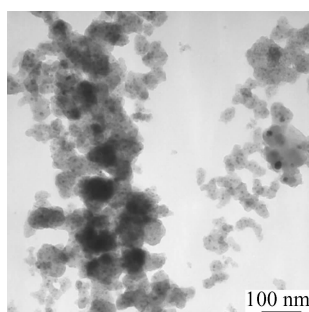


Fig. 4 TEM image of  $\text{PANI}/\text{TiO}_2$  composites prepared at  $\text{TiO}_2/\text{ANI}$  molar ratio of 1.6

**3.2  $\text{TiO}_2$  的用量对电学性能的影响** 采用标准四电极法对  $\text{PANI}/\text{TiO}_2$  复合物的电学性能进行了测定. 可以发现,反应中  $\text{TiO}_2$  的用量对  $\text{PANI}/\text{TiO}_2$  复合微/纳米球的电导率有明显影响(图 5).  $\text{PANI}/\text{TiO}_2$  复合微米球的电导率随着  $\text{TiO}_2/\text{ANI}$  摩尔比的增加先升高后稍微降低,但变化不大. 当  $\text{TiO}_2/\text{ANI}$  摩尔比达到 1.6 时,电导率由  $10^{-4} \text{ S/cm}$  提高到  $10^0 \text{ S/cm}$ ,与文献报道一致<sup>[24]</sup>. 而  $\text{TiO}_2/\text{ANI}$  摩尔比高于 1.6 时, $\text{PANI}/\text{TiO}_2$  复合物的电导率反而随着  $\text{TiO}_2/\text{ANI}$  摩尔比增加而略微下降,但变化不大. 这是因为聚苯胺的电导率主要与主链结构和掺杂度有关. 因为本实验制备的  $\text{TiO}_2$  是硝酸体系,当  $\text{TiO}_2$  溶胶用量增加,硝酸的量会相应增加,会导致氧化单元和聚苯胺掺杂度的增加,因而会使电导率升高,这可以通过红外光谱得到证实(图 6).

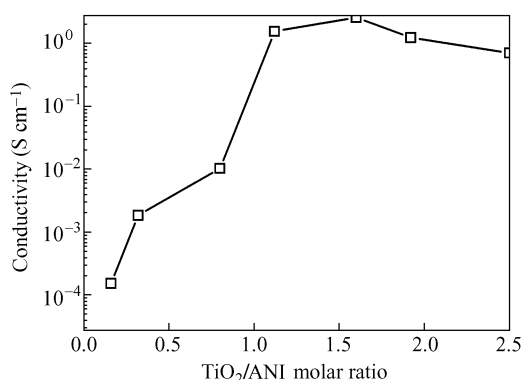


Fig. 5 The room-temperature conductivity of  $\text{PANI}/\text{TiO}_2$  prepared at different  $\text{TiO}_2/\text{ANI}$  molar ratios

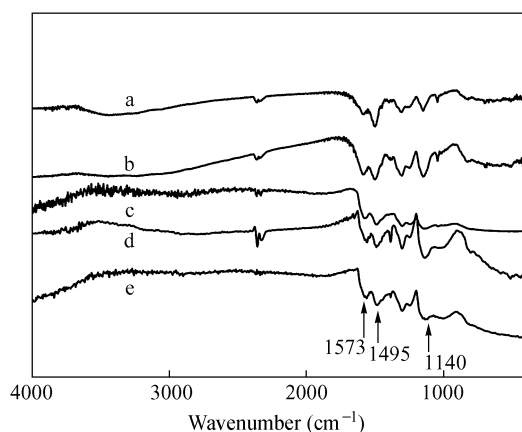


Fig. 6 FTIR spectra of  $\text{PANI}/\text{TiO}_2$  microspheres with different  $\text{TiO}_2/\text{ANI}$  molar ratios

a) 0.16; b) 0.33; c) 0.8; d) 1.6; e) 2.5

**3.3  $\text{PANI}/\text{TiO}_2$  微/纳米球的形成机理** 根据氧化亚铜为模板合成聚苯胺空心结构的反应机理<sup>[20-21]</sup>可知,反应过程中  $\text{Cu}_2\text{O}$  作为模板的同时被氧化剂 APS 氧化而生成可溶性的  $\text{Cu}^{2+}$ ,逐渐溶解.  $\text{Cu}_2\text{O}$  的溶解过程与苯胺的氧化聚合过程同时进行因而形成空心的结构. 本实验是在上述实验基础之上加入了  $\text{TiO}_2$  溶胶,苯胺单体与  $\text{TiO}_2$  形成了均匀分散体系,因而随着苯胺的氧化逐渐生成了  $\text{TiO}_2$  分散均匀的聚苯胺. 而在反应过程中同样存在氧化亚铜的溶解和聚苯胺的生成两种反应的竞争,当体系中氧化剂浓度与体系 pH 值达到一定值时,八面体氧化亚铜的六个棱角首先被逐渐溶解,随着反应的进行,最终变成球形,这和采用八面体氧化亚铜为模板合成球型聚苯胺空心结构的实验现象是一致的<sup>[21]</sup>. 之所以形成了实心的微/纳米球是由于  $\text{TiO}_2$  溶胶体系中含有硝酸,硝酸加速了氧化亚铜的溶解速度,使得氧化亚铜

的溶解速度大大超过聚苯胺的形成,因而导致实心聚苯胺/ $\text{TiO}_2$  微/纳米球的生成.随着  $\text{TiO}_2$  溶胶用量的增加,反应体系中所含硝酸的量随之增加,导致  $\text{Cu}_2\text{O}$  的溶解速度增加,从而使反应过程中起模板作用的  $\text{Cu}_2\text{O}$  尺寸减小,因此,随着  $\text{TiO}_2$  溶胶用量的增大,聚苯胺复合物微/纳米球的尺寸会下降.

**3.4 结构表征** 图 6 给出不同  $\text{TiO}_2/\text{ANI}$  摩尔比下生成的 PANI/ $\text{TiO}_2$  微/纳米球的红外吸收光谱.由图可知,所得的 PANI/ $\text{TiO}_2$  复合物的红外吸收谱图是相似的,均在  $1573$ ,  $1494$ ,  $1302$ ,  $1141$  和  $829\text{ cm}^{-1}$  出现较强吸收峰,它们分别归属于醌环的  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动,苯环的  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动,  $\text{C}-\text{N}$  键伸缩振动和 1,4-取代苯环的振动<sup>[25]</sup>.这与文献中报道的掺杂态的聚苯胺的红外谱图是一致的<sup>[26]</sup>,说明不同条件下制备的 PANI/ $\text{TiO}_2$  复合物有相似的主链结构,都是掺杂态的聚苯胺.但是,很明显,对于不同条件下制备的 PANI/ $\text{TiO}_2$  复合物,位于  $1573$  和  $1494\text{ cm}^{-1}$  分别归属于醌环的  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动和苯环的  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动的两个吸收峰强度比差别比较大,随着  $\text{TiO}_2/\text{ANI}$  摩尔比的增加,醌环的  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动增强,说明所得聚苯胺的氧化单元增加,这与复合物的电导率随着  $\text{TiO}_2/\text{ANI}$  摩尔比的增加而增加是一致的.除主链结构决定聚苯胺电导率外,掺杂度是另一重要因素.我们注意到  $\text{TiO}_2/\text{ANI}$  摩尔比为 0.8 和 1.6 对应于醌环( $1573\text{ cm}^{-1}$ )和苯环( $1495\text{ cm}^{-1}$ )的两个吸收峰强度比几乎一致,但二者电导率却差别很大,这主要是掺杂程度的影响.如图 6(d) 对应于  $1140\text{ cm}^{-1}$  的表示掺杂程度的吸收峰的相对强度明显强于图 6(c),说明  $\text{TiO}_2/\text{ANI}$  摩尔比为 1.6 时得到的产物的掺杂度比 0.8 时大得多.有文献报道<sup>[27]</sup> 聚苯胺的电导率随着掺杂度的增加而增加.综上所述,通过红外光谱能够解释 0.8 与 1.6 电导率差别较大的实验结果.另外,可以看出,当  $\text{TiO}_2/\text{ANI}$  摩尔比增加到 1.6 或 2.5 之后,位于  $1573$  和  $1494\text{ cm}^{-1}$  两个吸收峰强度比以及位于  $1140\text{ cm}^{-1}$  表示掺杂程度的吸收峰没有大的差

别,说明当  $\text{TiO}_2/\text{ANI}$  摩尔比为 1.6 或 2.5 时得到的聚苯胺复合物的分子结构比较接近,这正好可以解释二者电导率差别不大的原因.

从图 7 XRD 图可见, PANI/ $\text{TiO}_2$  微/纳米球在中心位置处于  $2\theta = 25^\circ$  出现归属于 PANI 一个宽峰,该峰与垂直于聚合物链的周期性改变有关<sup>[25]</sup>;除此之外,在  $2\theta = 25.2^\circ$ ,  $36.1^\circ$ ,  $54.2^\circ$ ,  $63.1^\circ$ ,  $68.2^\circ$  出现了尖锐的衍射峰,这几个峰的位置完全对应于  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的尖锐衍射峰,与文献报道一致<sup>[1]</sup>,证明了 PANI/ $\text{TiO}_2$  纳米微球中  $\text{TiO}_2$  的存在.

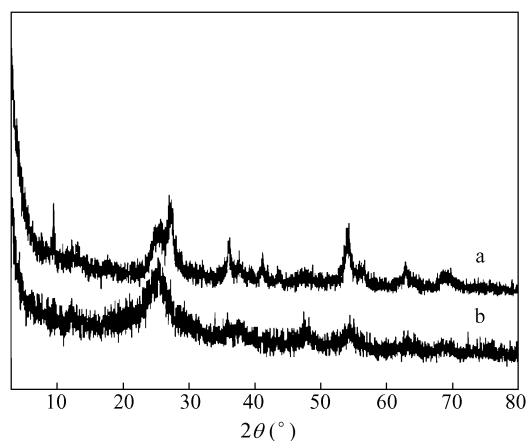


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of (a)  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and (b) PANI/ $\text{TiO}_2$  composites ( $\text{TiO}_2/\text{ANI}$  molar ratio = 1.6)

## 4 结论

以氧化亚铜为模板,制备了实心的功能化 PANI/ $\text{TiO}_2$  微/纳米球 PANI/ $\text{TiO}_2$  复合微/纳米球,其平均直径  $80 \sim 373\text{ nm}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{ANI}$  摩尔比为 1.6 时,得到  $\text{TiO}_2$  均匀分散的 PANI/ $\text{TiO}_2$  纳米球,其平均直径为  $80\text{ nm}$ .  $\text{TiO}_2$  的添加量对聚苯胺复合微米球的电学性能和形貌有很大影响. PANI/ $\text{TiO}_2$  复合微/纳米球的电导率随着的  $\text{TiO}_2/\text{ANI}$  摩尔比的增加而升高,当  $\text{TiO}_2/\text{ANI}$  摩尔比 1.6 时,电导率由  $10^{-4}\text{ S/cm}$  提高到  $10^0\text{ S/cm}$ ,当  $\text{TiO}_2/\text{ANI}$  摩尔比继续增加而电导率变化不大(约  $10^0\text{ S/cm}$ ).

## REFERENCES

- 1 Xia H S, Wang Q. Chem Mater, 2002, 14: 2158 ~ 2165
- 2 Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. Chem Rev, 1995, 95: 735 ~ 758
- 3 Luca V, Djajanti S, Howe R F. J Phys Chem B, 1998, 102: 10650 ~ 10657
- 4 Lawton L A, Robertson P K J, Cornish B J P A, Jaspars M. Environ Sci Technol, 1999, 33: 771 ~ 775

- 5 Matsumoto T, Murakami Y, Takasu Y. J Phys Chem B, 2000, 104: 1916 ~ 1920
- 6 Zubavichus Y V, Slovokhotov Y L, Nazeeruddin M K, Zakeeruddin S, Gratzel M, Shklover V. Chem Mater, 2002, 14: 3556 ~ 3563
- 7 O' Regan B, Gratzel M. Nature, 1991, 353: 737 ~ 740
- 8 Machida M, Norimoto K, Watanabe T, Hashimoto K, Fujishima A. J Mater Sci, 1999, 34: 2569 ~ 2574
- 9 Sathiyarayanan S, Syed Azim S, Venkatachari G. Prog Orga Coat, 2007, 59: 291 ~ 296
- 10 Mo T C, Wang H W, Chen S Y, Yeh Y C. Ceram Int, 2008, 34: 1767 ~ 1771
- 11 Zhang L, Liu P, Su Z. Polym Degrad Stab, 2006, 9: 2213 ~ 2219
- 12 Ma X, Wang, Li G, Chen H, Bai R. Mater Chem Phys, 2006, 98: 241 ~ 247
- 13 Yoneyama H. Adv Mater, 1993, 5: 394 ~ 396
- 14 Zhang L J, Wan M X. J Phys Chem, 2003, 107: 6748 ~ 6753
- 15 Karim M R, Yeum J H, Lee M S, Lim K T. React Funct Polym, 2008, 68: 1371 ~ 1376
- 16 Karim M R, Lim K T, Lee M S, Kim K, Yeum J H. Synth Met, 2009, 159: 209 ~ 213
- 17 Somani P R, Marimuthu R, Mulik U P, Sainkar S R, Amalnerkar D P. Synth Met, 1999, 106: 45 ~ 52
- 18 Flitton R, Johal J, Maeda S, Armes S P. J Colloid Interface Sci, 1995, 173: 135 ~ 142
- 19 Butterworth M D, Corradl R, Johal J, Lascelles S F, Maeda S, Armes S P. J Colloid Interface Sci, 1995, 174: 510 ~ 517
- 20 Zhang Z M, Wan M X, Wei Y. Adv Funct Mater, 2006, 16: 1100 ~ 1104
- 21 Zhang Z M, Deng J Y, Sui J, Yu L M, Wan M X, Wei Y. Macromol Chem Phys, 2006, 207: 763 ~ 769
- 22 Dong Y J, Li Y D, Wang C, Cui A L, Deng Z X. J Colloid Inter - Face Sci, 2001, 243, 85 ~ 89
- 23 Zhao Li ( 赵丽 ), Preparation and Characterization of Porous Oxide Spherical Particles ( 多孔氧化物微球的制备与表征 ). Doctoral Dissertation of Wuhan University of Technology ( 武汉理工大学博士学位论文 ), 2006
- 24 Su S, Kuramoto N. Synth Met, 2000, 114: 147 ~ 153
- 25 MacDiarmid A G, Chang J C, Halpern M. Mol Cryst Liq Cryst, 1985, 121: 187 ~ 194
- 26 Pouget J P, Józefowicz M E, Epstein A J. Macromolecules, 1991, 24: 779 ~ 789
- 27 Shen Y Q, Wan M X. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37: 1443 ~ 1449

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CONDUCTIVE POLYANILINE/TiO<sub>2</sub> COMPOSITES

YU Liangmin, CUI Zhijie, ZHANG Zhiming, LI Qiong, JIANG Xiaohui, ZHAO Haizhou

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and  
Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100)

**Abstract** PANI/TiO<sub>2</sub> micro/nano spheres were prepared successfully by using octahedral cuprous oxide as the template. And TiO<sub>2</sub> nano-particles are uniformly dispersed in polyaniline. Compared with the common template reported, Cu<sub>2</sub>O crystal is not only a new type of template in shape and quality, but also omits the need for post-treatment due to the soluble Cu<sup>2+</sup> formed by the reaction of Cu<sub>2</sub>O with the oxidant during the polymerization process. The molar ratio of TiO<sub>2</sub>/ANI played an important role in controlling morphology, electrical properties and the chemical structure of PANI/TiO<sub>2</sub> composites. The results showed that the average diameters of PANI/TiO<sub>2</sub> composites became smaller and smaller with the TiO<sub>2</sub>/ANI molar ratio increasing. The average diameters decreased from 373 nm to 80 nm when TiO<sub>2</sub>/ANI molar ratio increased from 0.16 to 1.6. The room-temperature conductivity of PANI/TiO<sub>2</sub> composites increased from 10<sup>-4</sup> S/cm to 10<sup>0</sup> S/cm when TiO<sub>2</sub>/ANI molar ratio changed from 0.16 to 1.6, and then decreased softly when TiO<sub>2</sub>/ANI molar ratio was beyond 1.6. It is because that the oxidation state and protonation state of the PANI were affected by the TiO<sub>2</sub>/ANI molar ratio. The morphologies and chemical structures of the PANI/TiO<sub>2</sub> composites were characterized by using scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, infrared absorption spectroscopy and X-ray diffraction.

**Keywords** Polyaniline/TiO<sub>2</sub> composites, Conductivity, Cuprous oxide