

УДК 539.2–022.532

И.В. Аносова, Т.П. Дьячкова, Н.В. Орлова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ДИСПЕРСНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ПОЛИАНИЛИНОМ

I.V. Anosova, T.P. Dyachkova, N.V. Orlova

STUDY OF MODIFICATION OF CARBON DISPERSED SUPPORTS WITH POLYANILINE

Изучены кинетические закономерности окислительной полимеризации анилина на поверхности углеродных дисперсных носителей (углеродные нанотрубки, многослойный окисленный графен). Установлена взаимосвязь между структурой, свойствами полученных нанокompозитов и морфологическими особенностями подложки.

ПОЛИАНИЛИН; УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ; МНОГОСЛОЙНЫЙ ОКИСЛЕННЫЙ ГРАФЕН; МОДИФИЦИРОВАНИЕ; ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ.

The kinetics of the oxidative polymerization of aniline on the surface of carbon dispersed supports (carbon nanotubes, oxidized graphene nanoplates) was studied. The relationship between structure and properties of obtained nanocomposites with the morphological characteristics of the substrate was shown.

POLYANILINE; CARBON NANOTUBES; OXIDIZED GRAPHENE NANOPATES; MODIFICATION; OXIDATIVE POLYMERIZATION.

Создание гибридных материалов для электрохимических элементов и суперконденсаторов на основе дисперсных носителей, модифицированных электропроводящими полимерами, типичным представителем которых является полианилин (ПАНИ) [1–4], — перспективное направление современной науки и технологии.

Электропроводность ПАНИ меньше, чем у таких материалов, как углеродные нанотрубки (УНТ) или графен. Для применений, где важно достигнуть максимальной мощности, электропроводность чистого полианилина недостаточна. Кроме того, структура ПАНИ может перестраиваться в ходе окислительно-восстановительных превращений. Это может приводить к изменению пористой структуры, а также к деградации полимерной цепи ПАНИ и, как следствие, к снижению характеристик суперконденсатора или другого химического источника тока, где используется электрод на основе ПАНИ, при многократном повторении циклов заряда — разряда [5–7]. Одно из решений этой проблемы — создание нанокompозитов типа ПАНИ+проводящий наноматериал (УНТ, графен). В частности, в [8]

показано, что такие композиционные материалы, как многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ)+ПАНИ, обладают высокой стабильной электропроводностью и электрической емкостью, и указаны перспективные направления их применения. В [9] сообщается о термоэлектрических свойствах модифицированного полианилином многослойного графена.

Цель настоящей работы — исследовать закономерности окислительной полимеризации анилина на поверхности нанокompозитов углеродных дисперсных носителей и свойства полученных материалов.

Были использованы нативные и предварительно окисленные углеродные нанотрубки «Таунит-М» ($d = 8–15$ нм, $l \geq 2$ мкм, $S_{уд} = 300–320$ м²/г) и «Таунит-МД» ($d = 30–80$ нм, $l \geq 20$ мкм) производства ООО «Нанотехцентр» (Тамбов). Степень функционализации окисленных УНТ карбоксильными группами составляла от 0,2 до 1,3 ммоль COOH-групп на 1 г УНТ. Для использованного в работе многослойного окисленного графена (МГО) характерна чешуйчатая структура, средняя толщина отдельных струк-

турных единиц составляла около 5 нм. Чешуйки имели на периферии графеновых слоев кислородсодержащие группы, что улучшает совместимость этого материала со многими полимерами, в том числе с макромолекулами полианилина. Для стабилизации водных дисперсий МГО в ряде экспериментов применялся диспергатор НФ. Осаждение ПАНИ проводилось методом окислительной полимеризации под действием персульфата аммония.

Температурные профили окислительной полимеризации анилина на поверхности всех исследованных нанокремниевых носителей указы-

вают на экзотермический характер процесса (рис. 1). При синтезе полианилина в отсутствие дисперсного носителя в начале реакции наблюдается индукционный период, в течение которого температура практически не изменяется. За ним следует участок резкого подъема температуры. Введение темплата в реакционную смесь способствует значительному сокращению продолжительности индукционного периода вплоть до полного отсутствия. Ускоряющее действие нанокремниевых носителей на данную реакцию связывают как с появлением дополнительных поверхностей для адсорбции олигомерных

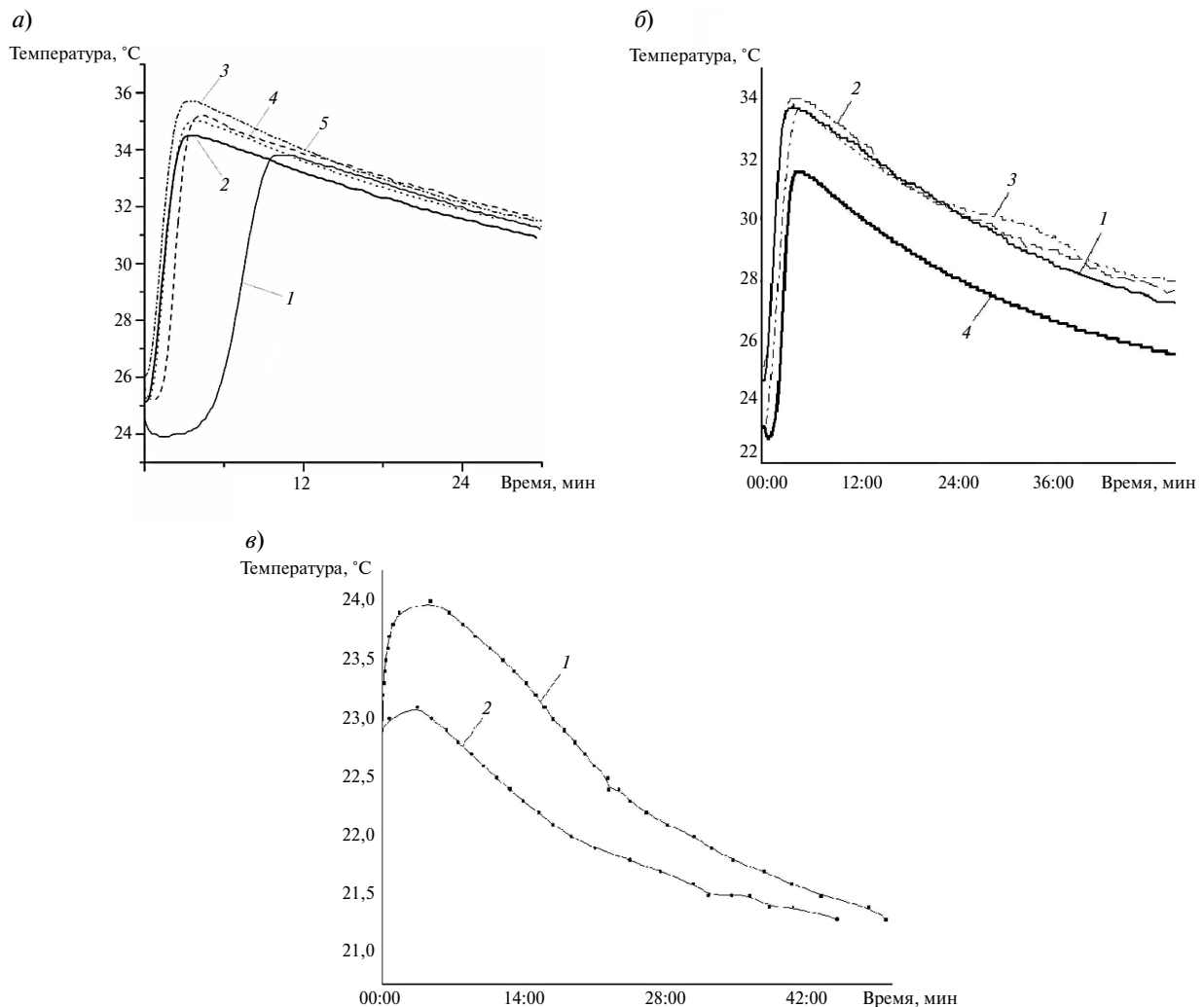


Рис. 1. Температурные профили реакции окислительной полимеризации анилина: а — без УНТ (1), в присутствии исходных (2) и предварительно окисленных УНТ «Таунит-М» со степенью функционализации СООН-группами (ммоль/г), равной 0,2 (3), 0,65 (4), 1,3 (5); б — в присутствии исходных (1) и предварительно окисленных УНТ «Таунит-МД» со степенью функционализации СООН-группами (ммоль/г), равной 0,4 (2), 0,6 (3), 1,1 (4); в — на поверхности МГО в исходной (1) и стабилизированной диспергатором НФ (2) водной суспензии с содержанием МГО 2,5 г/л

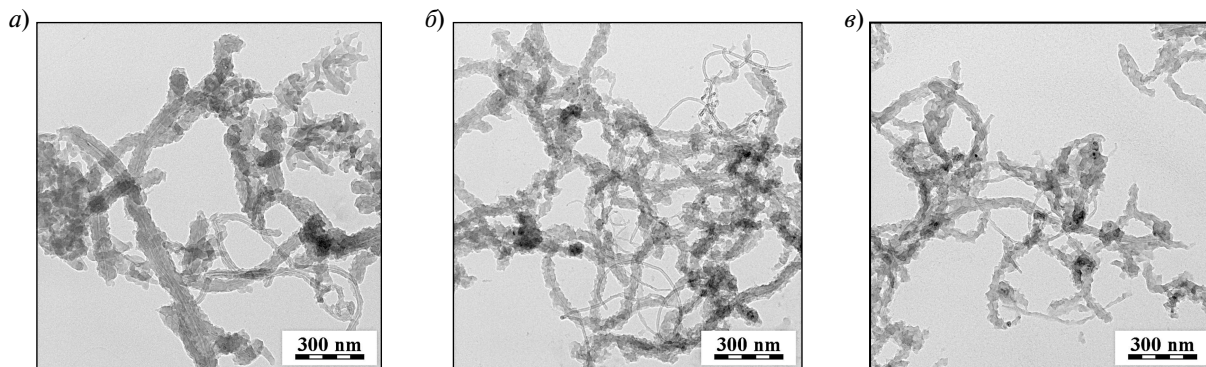


Рис. 2. ТЕМ-изображения исходных (а) и предварительно окисленных (б, в) УНТ «Таунит-МД». Степень функционализации (ммоль/г): б — 0,6; в — 1,1

фрагментов, так и с более легкой передачей электронов от окисляющейся частицы к восстанавливающейся благодаря электропроводящим свойствам подложки [10].

Наличие карбоксильных групп на поверхности УНТ не влияет на скорость реакции, но способствует дополнительному протеканию процессов, сопровождающихся незначительным выделением теплоты, о чем свидетельствуют более высокие значения температур в точках экстремумов на кривых рис. 1, а. Вероятно, экзотермическими являются процессы взаимодействия олигомерных зародышей полианилиновых цепочек с карбоксильными группами.

При использовании предварительно стабилизированной диспергатором НФ суспензии графена значение температуры в точке экстремума снижается.

Наличие карбоксильных групп на поверхности УНТ способствует более равномерному покрытию их полианилином. Изменение тол-

щины полианилинового покрытия с ростом степени функционализации УНТ не наблюдается (рис. 2).

На поверхности МГО макромолекулы полианилина формируют относительно однородный слой (рис. 3).

Полианилин, полученный методом окислительной полимеризации, представляет собой проводящую протонированную эмеральдиновую соль. Величина ее удельного электрического сопротивления нестабильна и может изменяться в зависимости от состава электролита, кислотности среды и других внешних условий на порядки. В то же время углеродные наноматериалы обладают высокой стабильной электропроводностью.

Предварительная функционализация углеродных нанотрубок карбоксильными группами влияет на электрофизические свойства композитов неоднозначно (табл. 1). Снижение электропроводности при значительных величинах степени функционализации поверхности УНТ карбоксильными группами можно объяснить усилением взаимодействия УНТ с полианилином и сопровождающим его ослаблением взаимодействия отдельных УНТ друг с другом. При этом фрагменты перколяционной сетки оказываются изолированными друг от друга прослойками из менее электропроводного полианилина.

Композиты ПАНИ+МГО с более высоким содержанием нанокремниевых компонентов характеризуются хорошей электропроводностью; наличие ПАВ в реакционной смеси при их синтезе практически не сказывается на величине удельного электрического сопротивления (табл. 2).

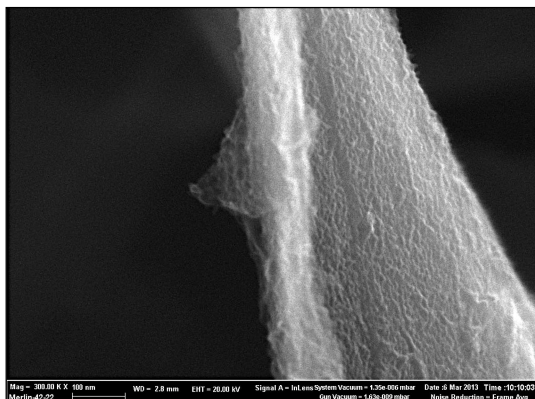


Рис. 3. SEM-изображение композита окисленного многослойного с полианилином

Таблица 1

**Удельное электросопротивление ПАНИ и его композитов с УНТ
при различных значениях степени функционализации**

Название параметра, ед. изм.	ПАНИ	ПАНИ+«Таунит-М»				ПАНИ+«Таунит-МД»			
Степень функционализации, ммоль/г	—	0	0,2	0,65	1,3	0	0,4	0,6	1,1
Удельное электросопротивление, Ом·см	200	5,8	2,5	4,1	2,9	2,4	1,3	2,5	2,3

Таблица 2

Удельное электрическое сопротивление композитов ПАНИ+МГО

Содержание МГО, г/л	Диспергатор	Удельное электрическое сопротивление, Ом·см
1,0	—	3,6
2,5		0,45
1,0	НФ	1,2
2,5		0,45

Однако при получении материалов с меньшим содержанием МГО, введение диспергатора НФ способствует улучшению проводящих свойств.

В ходе исследования выявлены влияние природы дисперсного носителя на закономерности окислительной полимеризации анилина и сложный механизм протекающих процессов.

В результате проведенной работы сделаны следующие обобщения и выводы:

1. Процессы окислительной полимеризации анилина на поверхности нанокремнеземных носителей — экзотермические. Максимум на температурных кривых тем выше, чем больше величина удельной поверхности темплата. Наличие дисперсной подложки в реакционной

массе снижает продолжительность индукционного периода реакции и способствует снижению доли побочных процессов при образовании олигомеров.

2. Кислородсодержащие функциональные группы на поверхности УНТ и МГО способствуют формированию качественного полианилинового покрытия при модифицировании.

3. Для получения композитов с наилучшими характеристиками необходим подбор оптимальной степени предварительной функционализации нанокремнеземного материала кислородсодержащими группами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 12-03-97555).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bhadra S., Khastgir D., Singha N.K., Lee J.H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in Polymer Science*. 2009.— Vol. 34. P. 783–810.
2. Zhou Y., Qin Z.-Y., Li L., Zhang Y., Wei Y.-L., Wang L.-F., Zhu M.-F. Polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites with core-shell structures as supercapacitor electrode materials. *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55. P. 3904–3908.
3. Wang H., Hao Q., Yang X., Lu L., Wang X. Graphene oxide doped polyaniline for supercapacitors. *Electrochemistry Communications*. 2009. Vol. 11. P. 1158–1161.
4. He B.-L., Dong B., Wang W., Li H.-L. Performance of polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composites as cathode for rechargeable lithium batteries. *Materials Chemistry and Physics*. 2009. Vol. 114. P. 371–375.
5. Snook G.A., Kao P., Best A.S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources*. 2011. Vol. 196. P. 1–12.
6. Mandić Z., Roković M.K., Pokupčić T. Polyaniline as cathodic material for electrochemical energy sources. The role of morphology. *Electrochimica Acta*. 2009. Vol. 54. P. 2941–2950.
7. Lu X., Zhang W., Wang C., Wen T.-C., Wie Y. One-dimensional conducting polymer nanocomposites: Syn-

thesis, properties and applications. *Progress in Polymer Science*. 2011. Vol. 36. P. 671–712.

8. Дьячкова Т. П., Филатова Е. Ю., Горский С. Ю., Шуклинов А. В., Ткачев А. Г., Мищенко С. В. Модифицирование многослойных углеродных нанотрубок полианилином и исследование свойств полученных материалов // Композиты и наноструктуры. 2013. №1. С. 5–18.

9. Xiang J., Drzal L.T. Templated growth of polyaniline on exfoliated graphene nanoplatelets (GNP) and its thermoelectric properties. *Polymer*. 2012. Vol. 53. P. 4202–4210.

10. Konyushenko E.N., Stejskal J., Trchova M.a, Hradil J., Kovařova. J., Prokeř J., Cieslar M., Hwang J.-Y., Chen K.-H., Sapurina I. Multi-wall carbon nanotubes coated with polyaniline. *Polymer*. 2006. Vol. 47. P. 5715–5723.

REFERENCES

1. Bhadra S., Khastgir D., Singha N.K., Lee J.H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in Polymer Science*. 2009. Vol. 34. P. 783–810.

2. Zhou Y., Qin Z.-Y., Li L., Zhang Y., Wei Y.-L., Wang L.-F., Zhu M.-F. Polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites with core–shell structures as supercapacitor electrode materials. *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55. P. 3904–3908.

3. Wang H., Hao Q., Yang X., Lu L., Wang X. Graphene oxide doped polyaniline for supercapacitors. *Electrochemistry Communications*. 2009. Vol. 11. P. 1158–1161.

4. He B.-L., Dong B., Wang W., Li H.-L. Performance of polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composites as cathode for rechargeable lithium batteries. *Materials Chemistry and Physics*. 2009. Vol. 114. P. 371–375.

5. Snook G.A., Kao P., Best A.S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources*. 2011. Vol. 196. P. 1–12.

6. Mandić Z., Roković M.K., Pokupčić T. Polyaniline as cathodic material for electrochemical energy sources

The role of morphology. *Electrochimica Acta*. 2009. Vol. 54. P. 2941–2950.

7. Lu X., Zhang W., Wang C., Wen T.-C., Wie Y. One-dimensional conducting polymer nanocomposites: Synthesis, properties and applications. *Progress in Polymer Science*. 2011. Vol. 36. P. 671–712.

8. Dyachkova T.P., Filatova Ye.Yu., Gorskiy S.Yu., Shuklinov A.V., Tkachev A.G., Mishchenko S.V. Modifikirovaniye mnogosloynnykh uglerodnykh nanotrubok polianilinom i issledovaniye svoystv poluchennykh materialov. *Kompozity i nanostruktury*. 2013. №1. S. 5–18. (rus.)

9. Xiang J., Drzal L.T. Templated growth of polyaniline on exfoliated graphene nanoplatelets (GNP) and its thermoelectric properties. *Polymer*.— 2012. Vol. 53. P. 4202–4210.

10. Konyushenko E.N., Stejskal J., Trchova M.a, Hradil J., Kovařova. J., Prokeř J., Cieslar M., Hwang J.-Y., Chen K.-H., Sapurina I. Multi-wall carbon nanotubes coated with polyaniline. *Polymer*. 2006. Vol. 47. P. 5715–5723.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

АНОСОВА Ирина Владимировна — магистрант Тамбовского государственного технического университета; 392000, ул.Советская, 106, г.Тамбов, Россия; e-mail: anosowa_i_w@mail.ru.

ДЬЯЧКОВА Татьяна Петровна — кандидат химических наук доцент кафедры техники и технологий производства нанопроductов Тамбовского государственного технического университета; 392000, ул.Советская, 106, г.Тамбов, Россия; e-mail: mashtatpetr@mail.ru.

ОРЛОВА Наталия Вячеславовна — кандидат технических наук доцент кафедры технологических процессов, аппаратов и техносферной безопасности Тамбовского государственного технического университета; 392000, ул.Советская, 106, г.Тамбов, Россия; e-mail: vnvpri@mail.ru

AUTHORS

ANOSOVA Irina V. — Tambov State Technical University; 392000, *Sovetskaya St*, 106, Tambov, Russia; anosowa_i_w@mail.ru

DYACHKOVA Tatiana P. — Tambov State Technical University; 392000, *Sovetskaya St*, 106, Tambov, Russia; e-mail: mashtatpetr@mail.ru

ORLOVA Nataliya V. — Tambov State Technical University; 392000, *Sovetskaya St*, 106, Tambov, Russia; e-mail: mashtatpetr@mail.ru.