

# НАНОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ

---

УДК 699+546

**А.І. Крупак<sup>1</sup>, Є.П. Ковальчук<sup>1</sup>, В.М. Огенко<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Львівський національний університет ім. І.Я. Франка  
м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8, Україна, 29005

<sup>2</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України  
м. Київ, проспект Академіка Палладіна, 32/34, Україна, 03680

## КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ МУЛЬТИШАРОВИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК І ПОЛІАНІЛІНУ

---

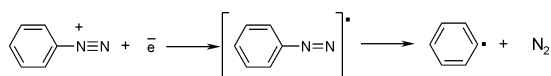
**Ключові слова:** вуглецеві нанотрубки, поліанілінова матриця, композит, струми окиснення

*Установлено, що модифікація багатостінних вуглецевих нанотрубок бензендіазонієвою сіллю збільшує струм окиснення поліанілінової матриці композиту в 10,7 раз. Модифікація змінює конформаційний стан поліанілінових ланцюгів, а отже морфологію, структуру й хімічний склад композиту.*

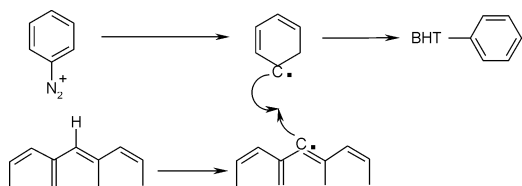
Посиленню інтересу до нанотехнологій сприяє дослідження вуглецевмісних матеріалів – фулеренів і вуглецевих нанотрубок (ВНТ). Інший клас наноструктурованих речовин охоплює полімери із власною електронною провідністю. Поєднання цих складових в одному композиті дає змогу конструювати наноструктури з комплексом корисних фізико-хімічних властивостей. Нанодизайн структур ВНТ – електропровідний полімер становить фундаментальну проблему, що лежить в основі розвитку хемо- та біосенсорики [1], електро механічних актуаторів [2], пристроїв для накопичення електричної енергії [3], квантових провідників [4], оптоелектроніки [5]. На відміну від наповнювачів із мікрометровим ступенем дисперсності, коли властивості композиту адитивно змінюються залежно від вмісту наповнювача, нанорозмірним наповнювачам властивий синергізм. Так, Денг зі співаторами виявили, що введення 0,2% ВНТ у поліанілінову матрицю спричиняє збільшення електропровідності більш ніж утричі [6]. Раніше нами було показано, що додавання до 0,1 М розчину аніліну 0,1 мас.% ВНТ сприяло збільшенню струмів окиснення–відновлення електрохімічно синтезованого поліаніліну (ПАН) у 2,1 раз [7].

© А.І. КРУПАК,  
Є.П. КОВАЛЬЧУК,  
В.М. ОГЕНКО, 2010

Принциповим у стратегії формування композиту є сумісність компонентів. Міжчастинкова взаємодія сприяє однорідному розподілу частинок наповнювача у полімерній матриці й запобігає розшаруванню. Із метою поліпшення сумісності здійснюють функціоналізацію ВНТ з ковалентним чи нековалентним прищепленням молекул модифікатора до бічних стінок, або інкорпорацією [8]. Водорозчинні багатостінні ВНТ одержали Цанг зі співаторами шляхом функціоналізації сульфонованим поліаніліном [9]. Суть процесу модифікації така. Бензендіазонієвий катіон легко відновлюється за місцем діазогрупи. Перенесення електрона на діазогрупу від хімічних відновників чи електрохімічним шляхом спричиняє генерування вільнорадикальних частинок:



Утворені внаслідок відновлення діазокатіонів гіпофосфорною кислотою фенільні радикали абстрагують водень від вуглецевих нанотрубок, зображених на наступній схемі, фрагментом із трьох бензенових кілець [10]. Продуктом взаємодії будуть бензен (на схемі не зазначено) та вільнорадикальний центр на поверхні ВНТ. Рекомбінація фенільних радикалів із поверхневими вільнорадикальними центрами ВНТ є актом локальної модифікації:



Загальна концентрація прищеплених до поверхні ВНТ фенільних залишків є незначною, оскільки у спектрах термостимульованої десорбції модифікованих зразків іонних фрагментів із масовим числом ~80 не виявлено.

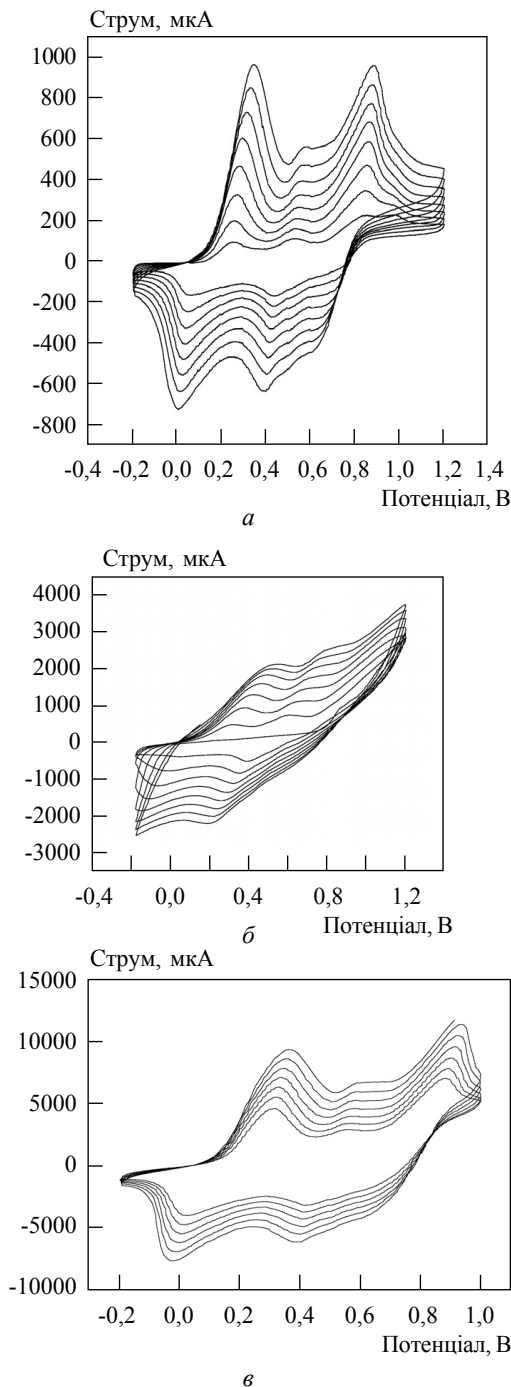
Проте проблему сумісності в багатокомпонентних наносистемах іще далеко не вирішено й пошук шляхів модифікації наповнювачів і сполучного залишається актуальним. Мета цієї ро-

боти полягає у вивченні впливу модифікації багатостінних ВНТ бензендіазонієм на електрохімічні властивості та морфологію композиту поліанілін+ВНТ.

### Експериментальна частина

Синтез композиту здійснювали електрохімічним методом в потенціодинамічному режимі, як описано в роботі [7]. Там наведено й характеристики вихідних реагентів.

Відмінність полягала в тому, що ВНТ, перед тим як вводити їх у реакційну суміш, модифікували бензендіазоній тетрафторборатом. До 50-відсоткового розчину гіпофосфіту натрію (відновника) додавали 5 мМ фенілдіазоній тетрафторборату. До одержаного розчину порціями при перемішуванні додавали 50 мг вуглецевих нанотрубок. Готову суміш залишали на 30 хв, після чого фільтрували за допомогою водоструминного насоса та промивали дистильованою водою для видалення залишків солі натрію, а потім – ацетонітрилом для видалення залишків діазосолі. Після цього модифіковані нанотрубки висушували у вакуумі при 25 °С до сталої маси. Морфологію сформованих на платиновому електроді композитних плівок характеризували за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-101. Прискорювальна напруга електронного пучка становила 30 кВ, тиск у камері – 10–6 мм рт. ст. Досліджуваний зразок розміщували в камері на підставці, після чого з неї викачували повітря. Мікроелектронні фотографії робили зі збільшенням від 1000 до 30000 разів. Склад покриття оцінювали методом мас-спектрометрії вторинних іонів. Дослідження здійснювали на приладі MS-7201M з енергією первинного іонного пучка 5,5 кеВ (іони аргону). Тиск залишкових газів становив 1,2·10<sup>-4</sup> Па. Під час сканування поверхні досліджуваного зразка фіксувалися летючі компоненти, що являли собою як окремі елементи, так і фрагменти молекул. За величинами піків інтенсивності визначали вміст компонентів. Спектри аналізували за допомогою спеціально складеної для цього програми.



**Рис. 1.** Циклічні вольтамограми платинового електрода в присутності 0,1 М розчину аніліну (а); те саме з додаванням 10 мг ВНТ (б); те саме з додаванням 10 мг модифікованих бензендіазоній тетрафторборидом ВНТ (в). Водне середовище, фоновий електроліт – 0,5 М  $H_2SO_4$

**Таблиця 1.** Значення сили струму (мкА) другого піка для аніліну, аніліну+ВНТ й аніліну+ВНТ мод.

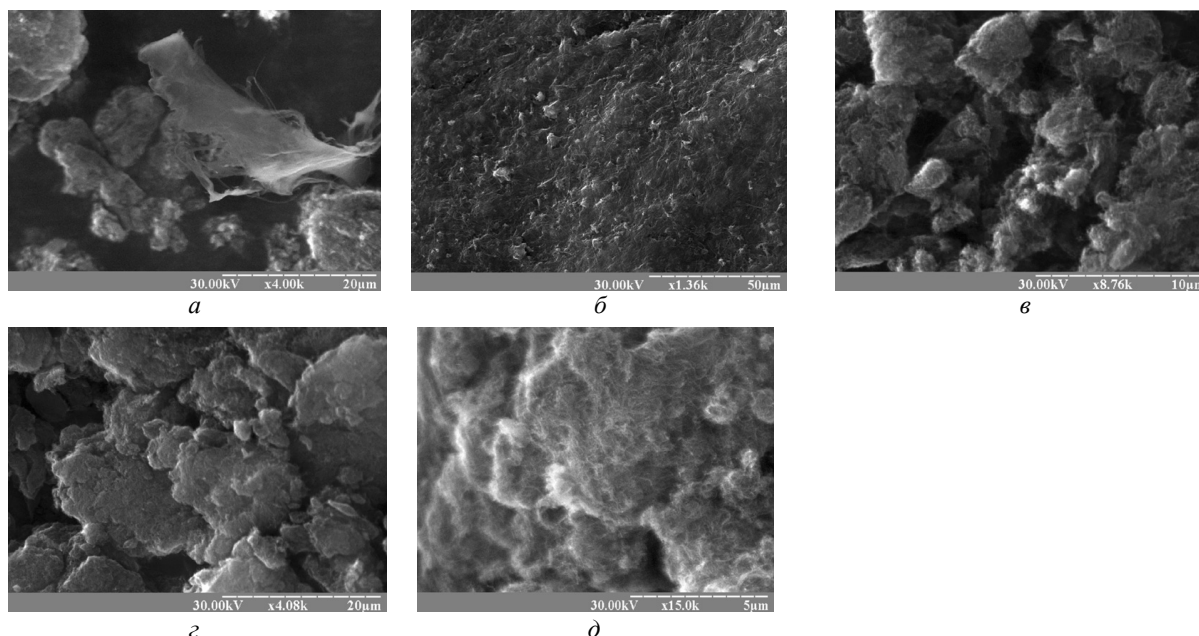
Номер циклу	Сила струму, мкА		
	Анілін	Анілін+ВНТ	Анілін+ВНТ мод.
1	220	646	6936
2	335	1075	7713
3	455	1424	8543
4	571	1706	9468
5	671	1921	10401
6	758	2053	11386
7	853	2169	<b>12008</b>
8	948	–	–

### Отримані результати та обговорення їх

Електрохімічний метод синтезу сполучної складової композиту має ряд переваг над хімічним синтезом полімерної матриці, оскільки тут в одному процесі можна поєднати синтез і нанесення полімеру у вигляді плівки на поверхню субстрату. Попередніми дослідженнями було встановлено, що з трьох режимів формування композитної плівки – потенціостатичного, гальваностатичного та потенціодинамічного – найкращим для одержання плівок є потенціодинамічний. Через те синтез композиту здійснювали потенціодинамічно при скануванні потенціалу платинового електрода в межах від  $-0,2$  до  $1,2$  В. Ефект від модифікації ВНТ фенільними залишками солі діазонію можна бачити з циклічних вольтамограм (ЦВА) за величинами струмів окиснення–відновлення електроактивного компонента (рис. 1). Для порівняння на рис. 1а наведено ЦВА поліаніліну.

У табл. 1 наведено дані про вплив введення в структуру поліаніліну немодифікованих і модифікованих бензендіазоній тетрафторборидом вуглецевих нанотрубок.

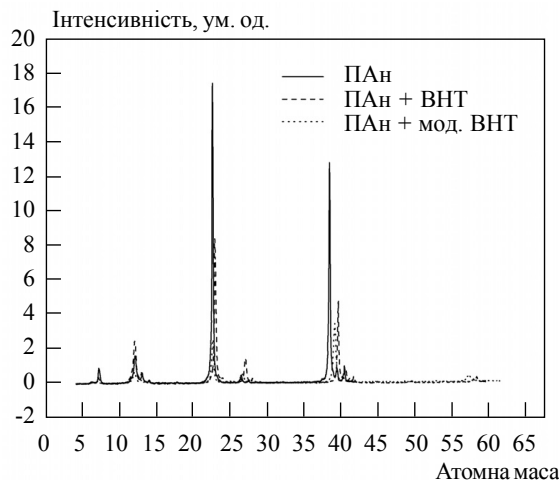
У гетероструктурі поверхневого шару поліанілін+ВНТ останні відіграють роль посередників електронного перенесення між редокс-центрами поліаніліну та платиновим електродом. Очевидно, що поліанілінові ланцюги в присутності вуглецевих нанотрубок стають менш скрученими, а модифікація ВНТ бензендіазоній тетрафторборатом підвищує їхню сумісність із ПАН. У витягнутому конформаційному стані



**Рис. 2.** РЕМ-зображення електрохімічно осаджених шарів на платиновому електроді (10 сканувань потенціалу від –0,2 до +1,2 В) різного складу: вихідні ВНТ (а); ПАН (б); модифіковані ВНТ (в); ПАН+ВНТ (г); ПАН+ВНТ мод. (д)

кількість доступних реакційних центрів полімерного ланцюга збільшується. До того ж вони безпосередньо контактують із ВНТ, за допомогою яких уможливується електронне перенесення від активних центрів до електрода. Наслідком цього є збільшення швидкості електронного перенесення, що виявляється у збільшенні струмів як окиснення, так і відновлення. У практичній площині збільшення величини струмів окиснення-відновлення означає підвищення чутливості активного шару в електронно-молекулярних пристроях.

Інформацію стосовно морфології покриттів можна одержати з даних електронної мікроскопії (рис. 2а–д). Вуглецевим нанотрубкам властива глобулярна форма агрегатів, а поліаніліну – фібрилярно-джгутова. Наслідком модифікації ВНТ є впорядкування агрегатів, укладення їх у ряди, як це можна бачити з рис. 2в. У поліаніліновій матриці блоки ВНТ оточено адсорбованими макроланцюгами ПАН (світлі ділянки) й добре видно гранулярну структуру поверхневого шару. Модифікація ВНТ фенільними радикалами – продуктами відновлення бензендіазоній



**Рис. 3.** Спектри термостимульованої десорбції ПАН, ПАН+ВНТ, ПАН+ВНТ мод.

тетрафторбориду сприяє міжмолекулярній взаємодії між ВНТ і ПАН. Покриття стає рівномірнішим. Поліанілінові ланцюги переходять зі скрученого конформаційного стану у витягнутий. Кількість контактів редокс-центрів допованого

Таблиця 2. Відносний склад летких продуктів термостимульованої десорбції ненаповненого і наповнених зразків поліаніліну

Атомна маса й іонний фрагмент	ПАН		ПАН+ВНТ		ПАН+ВНТ мод.	
	Інтенсивність піка	Площа під піком	Інтенсивність піка	Площа під піком	Інтенсивність піка	Площа під піком
7(Li)	0,88	0,27	0,36	–	–	–
12(C)	1,58	0,89	2,45	1,47	0,64	0,4
13(CH)	0,52	0,20	0,6	0,32	0,6	0,10
22(LiNH)	17,68	4,69	8,42	2,99	2,56	1,16
26(CN)	0,47	0,18	1,41	0,62	0,54	0,27
38(C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> )	12,94	3,68	–	–	–	–
39(C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> )	0,85	0,34	4,86	1,47	3,5	1,8
40(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	1,00	0,32	0,87	0,37	0,45	0,27
42(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)	–	–	0,42	0,16	0,29	0,19
57(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N)	–	–	–	–	0,47	0,40

ПАН із ВНТ збільшується, наслідком чого є збільшення струмів окиснення–відновлення у 31,5 раза порівняно з ненаповненим ПАН та в 10,7 раза з наповненим немодифікованими ВНТ (І цикл сканування потенціалу).

Ефект модифікації ВНТ проявляється також у хімічному складі композитного покриття, про що свідчать спектри термостимульованої десорбції (рис. 3). Найменш стабільним виявився поліанілін, оскільки йому відповідає найбільша інтенсивність піка десорбції фрагментів із масовими числами 22 і 38. Продукти десорбції з масовими числами 42 і 57 з'являються лише в композитах ПАН+ВНТ та ПАН+ВНТ мод. відповідно.

Детальну інформацію про склад та природу продуктів деструкції можна бачити в табл. 2. Дані таблиці відображають два факти: по-перше, підвищення стійкості композиту й іще більше – композиту з модифікованими ВНТ, оскільки інтенсивність піків десорбції знижується в тій самій послідовності; по-друге, спостерігається тенденція до появи піків десорбції фрагментів із більшими масовими числами при переході від ПАН до ПАН+ВНТ та ПАН+ВНТ мод. Усе це відображає характер міжмолекулярної взаємодії компонентів і мікроструктуру композиції.

## Висновки

Введення ВНТ у поліанілінову матрицю змінює фізико-хімічні властивості композиту. Установлено, що наявність ВНТ у структурі ком-

позиту збільшує у 10,7 раза струм окиснення внаслідок переходу поліанілінових глобул у фібрилоподібний стан. Ефект ВНТ у композиті можна суттєво підвищити хімічним прищепленням до бічних стінок функціональних груп.

Установлено, что модификация многостенных углеродных нанотрубок бензенидиазониевой солью увеличивает ток окисления полианилиновой матрицы композита в 10,7 раза. Модификация изменяет конформационное состояние макроцепей полианилина и, следовательно, морфологию, структуру и химический состав композита.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, полианилиновая матрица, композит, ток окисления

It is established that modification of multiwalled carbon nanotubes benzenediazonium salt increases the current of oxidation of polyaniline matrix in 10.7 times. The modification alters the conformational state of macrochains polyaniline, resulting is to change the morphology, structure and chemical composition of the composite.

**Key words:** carbon nanotubes, polyaniline matrix, composite, the oxidation current

1. *Rajesh, Ahuja T., Kumar D.* Recent progress in the development of nanostructure conducting polymer nanocomposites for sensor applications // *Sensors and Actuators B.* – 2009. – **136.** – P. 275–286.
2. *Chunyu Li, Thostenson E.T., Tsu-Wei Chou.* Sensors and Actuators based on carbon nanotubes and their composites: A review // *Composites Science & Technology.* – 2008. – **68.** – P. 1227–1249.
3. *Frackowiak E., Beguin F.* Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons // *Carbon.* – 2002. – **40.** – P. 1775–1787.

4. *Toolbox for dispersing carbon nanotubes into polymer to get conductive nanocomposites* / N. Grossiord, J. Loos, O. Reger, C.E. Konind // *Chem. Mater.* – 2006. – **18**. – P. 1089–1099.
5. *Transparent electronics based on transfer printed aligned carbon nanotubes on rigid and flexible substrates* / Ishikawa F.N., Chang H.K., Ryu K. et al. // *ASC NANO*. – 2009. – **3**. – P. 73–79.
6. *Well-dispersed single-walled carbon nanotube/polyaniline composite films* / Ji-Er Huang, X.-H. Li, Ji-Ch. Xu, Hu-Lin Li // *Carbon*. – 2003. – **41**. – P. 2731–2736.
7. Ковальчук Є.П., Крупак А.І., Огенко В.М. Редокс-активність наповненого вуглецевими нанотрубками поліаніліну // *Наноструктурное материаловедение*. – 2009. – № 2. – С. 69–74.
8. *Hirsch A. Functionalization of single-walled carbon nanotubes* // *Angew. Chem. Int.-Ed.* – 2002. – **41**. – P. 1853–1859.
9. *Zhang H., Li H.X., Cheng H.M.* Water soluble multiwalled carbon nanotubes functionalized with sulfonated polyaniline // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – **110**. – P. 9095–9099.
10. *Abiman P., Wildgoose G.G., Kompton R.G.* Investigation the mechanism for the covalent chemical modification of multiwalled carbon nanotubes using aryl diazonium salts // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2008. – **3**. – P. 104–117.