

УДК 541.138

## КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІАНІЛІНУ І ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

**М. Коновська, Я. Ковалишин**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: konovska93@gmail.com*

Електрохімічним методом синтезовано композити поліаніліну і вуглецевих нанотрубок. Досліджено електропровідність, електрохімічну поведінку, ємнісні характеристики та морфологію поверхні синтезованих композитів. Провідність композитів ПАН–ВНТ зростає за збільшення вмісту ВНТ, причому залежність провідності від вмісту ВНТ є практично лінійною. Простежується загальна тенденція до зменшення ємності за збільшення вмісту ВНТ, хоча варто зазначити максимум ємності композитів при вмісті ВНТ – 2 %. За збільшення вмісту ВНТ густина композитів стає меншою, отже, вони мають більш пористу структуру і, як наслідок, більш розвинену поверхню. Тим не менше, збільшення пористості композита не призводить до зростання сили струму вольтамперограм та ємнісних характеристик, а навпаки, до їх зменшення, внаслідок малого вкладу ВНТ у формування струмового відклику. На підставі отриманих результатів можна стверджувати про відсутність специфічної взаємодії між складовими частинами композитів.

*Ключові слова:* композити, поліанілін, вуглецеві нанотрубки.

Електропровідні полімери є перспективними та застосовуються у джерелах струму, іон-селективних електродах, датчиках хемо- та біосенсорів, мікроприводах (штучних м'язях), каталітичних системах, електромагнітному екрануванні, антистатичних, антибактеріальних та антикорозійних покриттях, електрооптичних і електрохромних пристроях, конденсаторах та суперконденсаторах тощо [1–3]. Поліанілін (ПАН) і його похідні вважають одними з найбільш перспективних спряжених полімерів унаслідок високої стабільності, відносно низької собівартості та різноманітності електронних та оптичних властивостей.

Серед численних типів композитних матеріалів велику увагу приділяють отриманню композитів на основі провідних спряжених полімерів з використанням вуглецевих нанотрубок (ВНТ). ВНТ володіють багатьма унікальними фізичними властивостями (високою термостійкістю, механічною міцністю, електропровідністю та ін.), що робить їх привабливими для отримання різних композитних матеріалів, у тім числі провідних [2, 3].

Мета нашої праці – синтезувати та дослідити властивості композитів поліаніліну (ПАН) з багатостінними вуглецевими нанотрубками (ВНТ).

Для досліджень використовували анілін  $C_6H_5NH_2$  (х.ч.) виробництва «Aldrich». Вуглецеві нанотрубки – багатостінні, зовнішній діаметр 10–40 нм, питома поверхня 200–400  $m^2/g$  виробництва ООО "ТМ Спецмаш" м. Київ. ВНТ синтезовано методом хімічного осадження із парової фази на поверхні каталізатора в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України. Для приготування розчинів застосовували хлоридну кислоту (х.ч.).

Композити поліанілін–вуглецеві нанотрубки (ПАН–ВНТ) синтезували електрохімічно. Готували суміш відповідних кількостей аніліну з немодифікованими ВНТ (1; 2; 3; 5; 7,5; 10; 20 відсотків від загальної маси полімеризаційної суміші) в розчині 2,93 М НСІ. Вихідну суміш піддавали ультразвуковій обробці протягом 3 хв. Синтез композитів проводили в триелектродній комірці з робочим дисковим платиновим електродом діаметром 3 мм, впресованим в тефлонову обойму. Допоміжним електродом слугувала платинова пластинка площею 1 см<sup>2</sup>, а електродом порівняння – насичений хлорсрібний. Перемішування полімерної суміші проводили шляхом барботування через неї аргону. Потенціал робочого електрода – 1,00 В. Синтез проводили протягом часу, необхідного для повного окиснення АН; відповідну кількість електрики оцінювали за законом Фарадея. По закінченню синтезу композити фільтрували на лійці Бюхнера і промивали 300 мл дистильованої води. Після цього всі композити висушували 12 год у вакуумній шафі за тиску 0,1 атм і температури 70 °С [4].

Для вимірювання електропровідності та умовної густини композитів з них пресували таблетки діаметром 1 см за навантаження 250 кг/см<sup>2</sup>. На основі маси та розмірів таблеток розраховували умовну густину. Електропровідність композитів вимірювали за допомогою Омметра Щ–306А за компенсаційною схемою [4, 5].

Ємнісні характеристики композитів ПАН–ВНТ оцінювали методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА). Для цього композит перетирали у ступці. Наносили на графітовий електрод (діаметром 3 мм) 0,002 г композиту у 10 мкл 1 % розчину нітроцелюлози в ацетоні, висушували за кімнатної температури. Електрохімічні вимірювання проводили в триелектродній комірці. Допоміжним електродом слугувала платинова пластинка площею 1 см<sup>2</sup>, а електродом порівняння – насичений хлорсрібний. Потенціал модифікованого композитом графітового електрода десятикратно сканували у водному розчині 1,0 М НСІ за різних швидкостей сканування потенціалу (100, 75, 50, 20, 10, 5 мВ/с), межі розгортки потенціалу від –100 до +800 мВ.

Розраховували ємність та питому ємність за формулами [6]:

$$C = \frac{I_{\max}}{dv/dt} \quad \text{та} \quad C_s = \frac{C}{W},$$

де  $C$  – ємність, Ф;  $I_{\max}$  – максимальний струм піка (за потенціалу 0,6 В), мА;  $dv/dt$  – швидкість розгортки потенціалу, мВ/с;  $C_s$  – питома ємність, Ф/г;  $W$  – вага активної речовини, г.

Електронні мікрофотографії (СЕМ) отримано на растровому електронному мікроскопі марки РЕММА-102-02. Для отримання зображень поверхні зразків використовували паралельний пучок електронів з енергією 20 кВ та інтегровану програму. Відстань від джерела електронів до поверхні зразка становила 300 мм. Енергію електронів сканували в діапазоні 0–10 кВ.

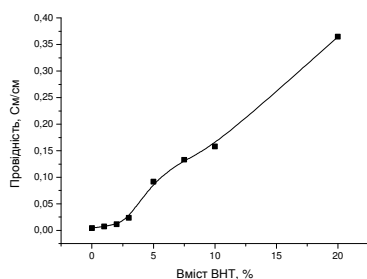


Рис. 1. Залежність питомої провідності композитів ПАн–ВНТ від вмісту ВНТ (мас. %)

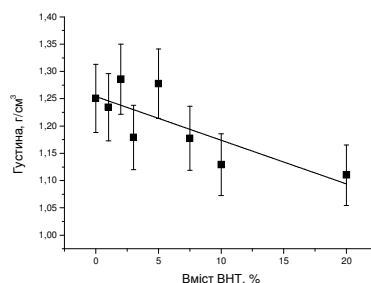


Рис. 2. Залежність умовної густини композитів ПАн–ВНТ від вмісту ВНТ (мас. %)

Залежність електропровідності композитів від вмісту ВНТ наведено на рис. 1.

Аналіз залежності питомої провідності від вмісту немодифікованих вуглецевих нанотрубок свідчить про те, що провідність композитів ПАн–ВНТ зростає зі збільшенням вмісту ВНТ, причому залежність провідності від вмісту ВНТ є практично лінійною. Це говорить про відсутність специфічних взаємодій між компонентами у синтезованих композитах, а також про те, що характер розподілу цих компонентів не змінюється за зміни вмісту ВНТ. Додатковим підтвердженням цього факту є лінійна залежність умовної густини композитів від їх складу (рис. 2). Ґрунтуючись на отриманих результатах і керуючись методикою синтезу, можна стверджувати, що за характером розподілу компонентів отримані композити є матричними сумішами.

Приклади циклічних вольтамперограм для досліджуваних композитів подано на рис. 3. Як впливає з отриманих результатів, сила струму зі зростанням швидкості сканування потенціалів зростає. Також простежується загальна тенденція до зменшення струмів вольтамперограм за збільшення вмісту ВНТ. Це можна пояснити зменшенням вмісту електроактивного полімеру в синтезованих композитах та малим вкладом струмів заряджання подвійного електричного шару на поверхні ВНТ [6].

На основі результатів ЦВА також проведено розрахунок питомої ємності для досліджуваних систем. Для розрахунку використовували значення струмів максимуму окиснення за потенціалу 0,6 В [7].

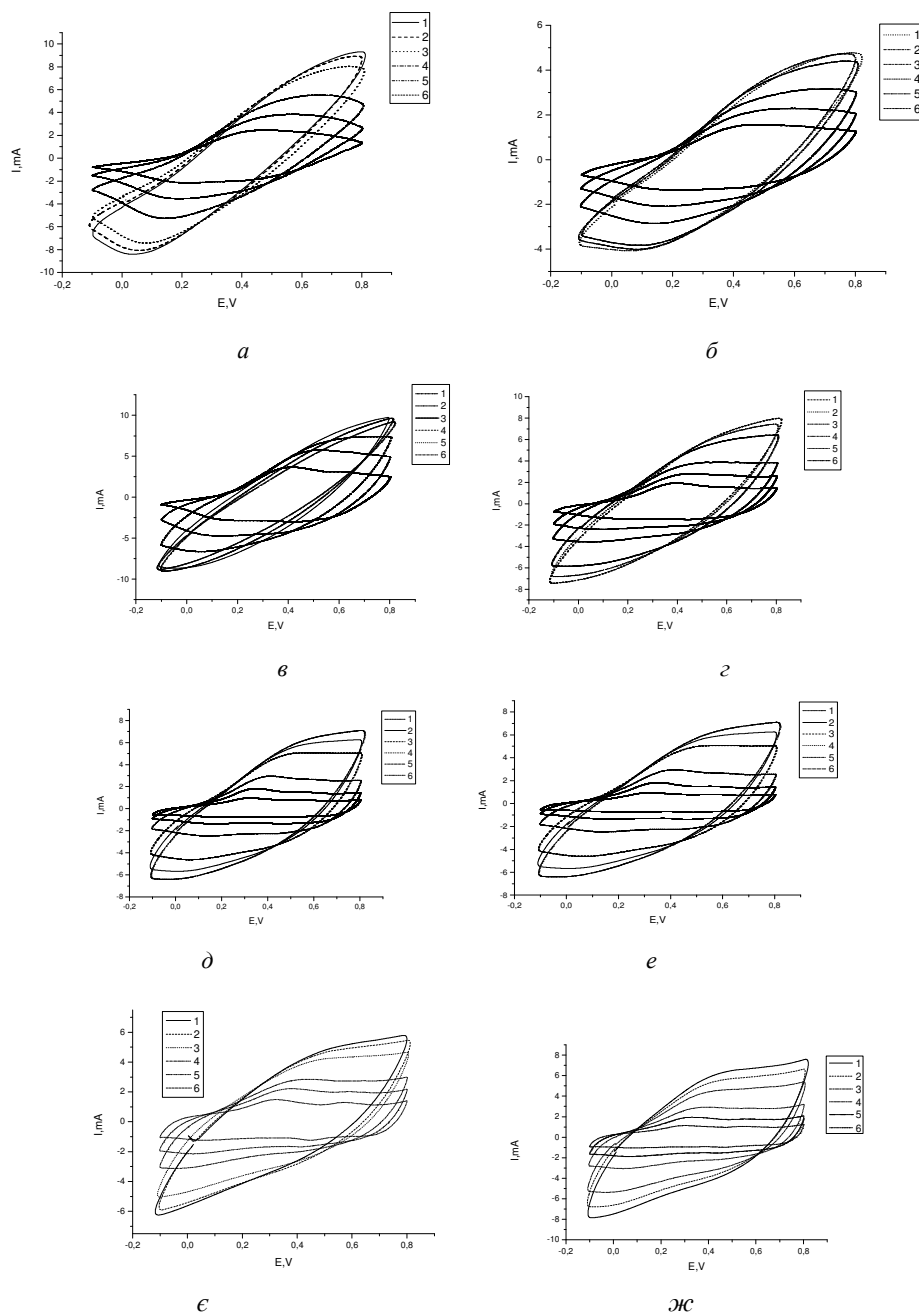


Рис. 3. ЦВА-криві графітового електрода модифікованого композитом: *a* – ПАН; *б* – ПАН-ВНТ (мас. 1 %); *в* – ПАН-ВНТ (мас. 2 %); *г* – ПАН-ВНТ (мас. 3 %); *д* – ПАН-ВНТ (мас. 5 %); *е* – ПАН-ВНТ (мас. 7,5 %); *є* – ПАН-ВНТ (мас. 10 %); *ж* – ПАН-ВНТ (мас. 20 %) у 1,0 М НСІ за різних швидкостей розгортки потенціалу: 1 – 100 мВ/с; 2 – 75 мВ/с; 3 – 50 мВ/с; 4 – 20 мВ/с; 5 – 10 мВ/с; 6 – 5 мВ/с. Діапазон сканування потенціалів від -100 до +800 мВ

На рис. 4 зображено залежність питомої ємності композитів від вмісту вуглецевих нанотрубок.

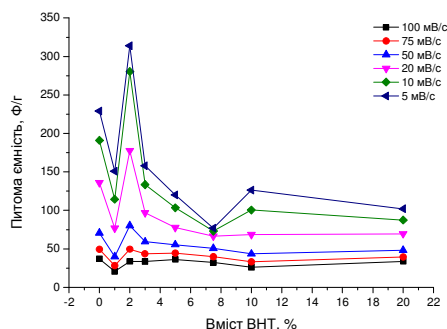
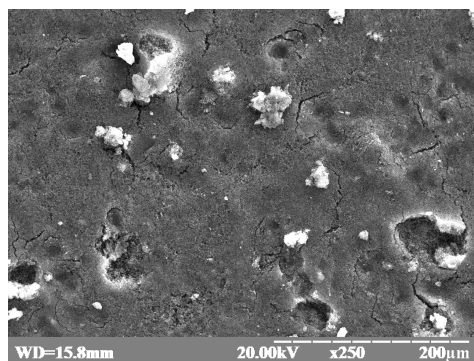
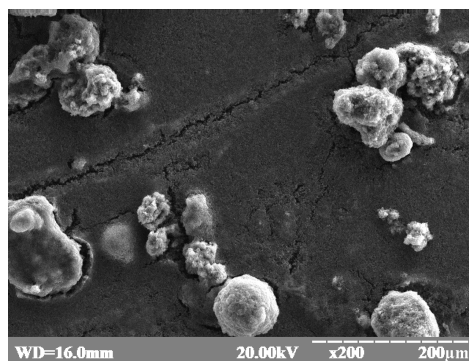
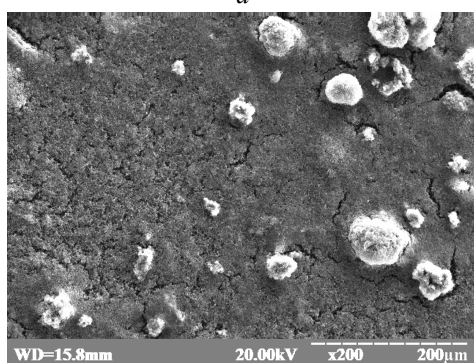
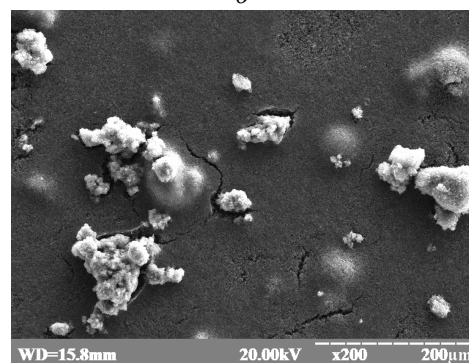
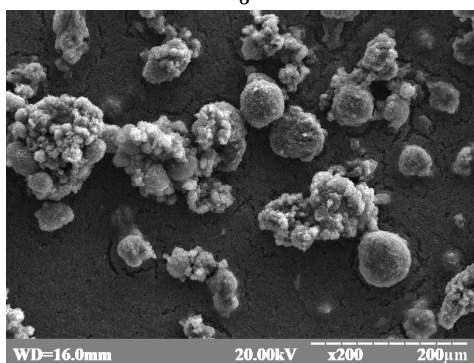
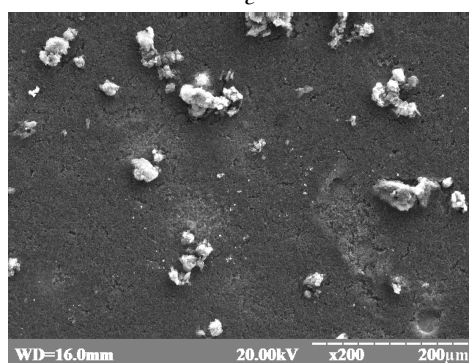


Рис. 4. Залежність питомої ємності композитів ПАн-ВНТ від вмісту ВНТ (мас. %) у 1,0 М НСІ за різних швидкостей сканування потенціалу

На отриманих кривих (рис. 4) простежується загальна тенденція до зменшення ємності за збільшення вмісту ВНТ, варто зазначити максимум ємності композитів за вмісту ВНТ – 2 %. Зростання ємності за малих вмістів наповнювача можна пояснити збільшенням струмів окиснення-відновлення ПАн унаслідок збільшення числа активних центрів полімеру, які можуть брати участь у редокс-процесах. Такий факт можна пояснити зростанням ефективною площею поверхні та кращою доступністю глибших шарів поліаніліну, які зумовлені інкорпорацією ВНТ у структуру полімерного шару. Особливо наочно це проявляється за низьких швидкостей розгортки потенціалу, коли в електрохімічному процесі беруть участь глибші шари ПАн. За високих швидкостей розгортки потенціалу такого чіткого впливу не помітно, очевидно внаслідок того, що за таких умов електроліт не встигає продифундувати вглиб електроактивного матеріалу, який завдяки цьому не бере участі в електрохімічному процесі. Цим пояснюють і менші значення ємності за високих швидкостей розгортки потенціалу. Подальше зростання вмісту ВНТ призводить до зменшення струмів, очевидно внаслідок того, що фарадеївські струми окиснення-відновлення ПАн зменшуються більш різко, ніж зростають струми заряджання ПЕШ внаслідок зростання кількості ВНТ.

Методом СЕМ досліджено морфологію поверхні композитів ПАн із немодифікованими ВНТ, синтезованих електрохімічно.

*a**б**в**г**д**е*

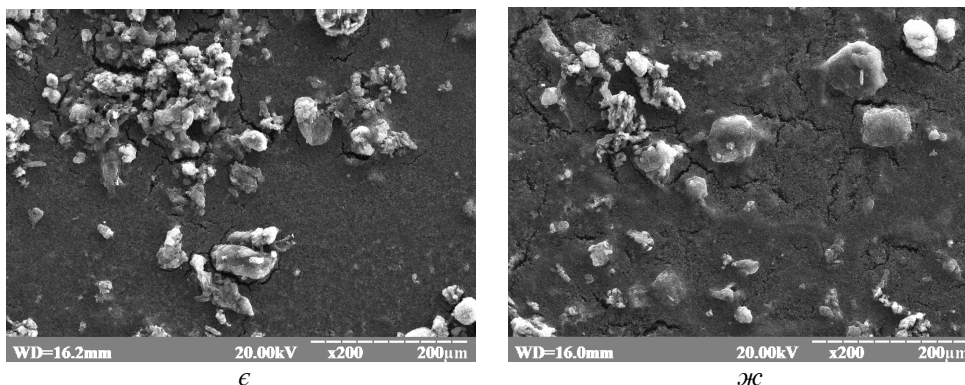


Рис. 5. СЕМ-зображення поверхні композиту складу: *а* – ПАн (0 % ВНТ); *б* – ПАн–ВНТ (1 % ВНТ); *в* – ПАн–ВНТ (2 % ВНТ); *г* – ПАн–ВНТ (3 % ВНТ); *д* – ПАн–ВНТ (5 % ВНТ); *е* – ПАн–ВНТ (7,5 % ВНТ); *є* – ПАн–ВНТ (10 % ВНТ); *ж* – ПАн–ВНТ (20 % ВНТ). Кратність збільшення  $\times 200$

На СЕМ-зображеннях синтезованих композитів, крім рівномірного шару ПАн, простежуються агрегати ВНТ, покриті шаром ПАн. Помітно, що для різних композитів структура поліанілінового шару є фактично однаковою, тобто збільшення вмісту ВНТ в композиті не призводить до зміни структури поліанілінового шару. Такий факт свідчить про відсутність специфічних взаємодій між ПАн і ВНТ, які б могли змінити орієнтацію та структуру ПАн поблизу поверхні ВНТ.

На основі отриманих результатів можна стверджувати про відсутність специфічної взаємодії між складовими частинами синтезованих композитів. За збільшення вмісту ВНТ густина композитів стає меншою, отже, вони мають більш пористу структуру і, як наслідок, більш розвинену поверхню. Тим не менше, збільшення пористості композита не призводить до зростання сили струму вольтамперограм та ємнісних характеристик, а навпаки – до їх зменшення, внаслідок малого вкладу ВНТ у формування струмового відклику.

Подані у цій статті результати досліджень отримані за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (держбюджетна тема ХФ56-Ф “Нанокompозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями”).

1. *Feast W. et al.* Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers // *Polymer*. 1996. Vol. 37. P. 5017–5047.
2. *Abalyayeva V. V.* Composite materials based on polyaniline and multi-walled carbon nanotubes: morphology and electrochemical behavior // *Macromolecul Comp.* 2010. Vol. 52. P. 724–735.
3. *Okotrub A. et al.* Composite on the base of polyaniline and aligned carbon nanotubes // *Polymer Sci.* 2010. Vol. 52. P. 1–2.
4. *Koval'chuk E. P.* Synthesis and Electrochemical Properties of Composites Based on Carbon Nanotubes and Polyaniline // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2011. Vol. 47. N 10. P. 1125–1128.

5. *Kovalyshyn Ya. S., Gudz Yu., Reshetnyak O. V.* et al. Properties of the electrochemically synthesized composites based on polyaniline and modified MWCNT // *Functional Materials and Nanotechnologies*. 2015. P. 152.
6. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А.* Введение в электрохимическую кинетику / под ред. А. Н. Фрумкина. М.: Высш. школа, 1975.
7. *Абалева В. В., Николаева Г. В., Ефимов О. Н.* Получение и исследование композитных материалов на основе полианилина и многостенных углеродных нанотрубок // *Электрохимия*. 2008. Т. 44. № 7. С. 893–899.

## COMPOSITES BASED ON POLYANILINE AND CARBON NANOTUBES

**M. Konovska, Ya. Kovalyshyn**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: konovska93@gmail.com*

Polyaniline composites with carbon nanotubes were synthesized electrochemically. Electrical conductivity, electric capacity, surface morphology and electrochemical properties of these composites were investigated. Electrical conductivity of polyaniline – carbon nanotubes (CNT) composites increases with the carbon nanotubes content enhancement, and the dependence of conductivity of CNT content is almost linear. There is a general tendency to reduce capacity by increasing CNT content, although it should be noted maximum capacity at the 2% content of CNT in composite. Magnification of capacity at low filler content can be explained by the magnification of redox current due to increasing the number of active centers polymer that can participate in redox-process. This fact can be explained by the growth of effective surface area and better approachability of deeper polyaniline layers, that are caused by CNTs incorporation into the structure of the polymer. Further enhancement of CNT content leads to a reduction current, apparently because the faraday oxidation-reduction current of polyaniline reduces more sharply than the charging double electrical layer current increases due to the augmentation of the CNT number.

Composites density becomes lower with increasing the CNT content, so they have a porous structure and, consequently, more sophisticated surface. However, increasing the porosity of the composite does not increase the amperage voltammograms and capacitive characteristics, but rather to reduce them, due to the small contribution of CNT to the current recall formation.

In the SEM images of synthesized composites it is observed polyaniline uniform layer and CNT units coated by the polyaniline layer. It is noticeable that structure of the polyaniline layer is actually the same in composites of different composition. That is, the increase of carbon nanotubes content in the composite does not change the structure polyaniline layer.

On the results base it was established that the specific interaction between coposite components is absent.

*Key words:* composites, polyaniline, carbon nanotubes.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2016

Прийнята до друку 04.01.2017