

УДК 546.26+544.65

Т.П. Дьячкова, канд. хим. наук, А.В. Мележик, канд. хим. наук, А.Г. Ткачев, д-р техн. наук,
Е.Ю. Филатова, канд. техн. наук

Углеродные нанотрубки и их композиты с полианилином: перспективы применения

Методом CVD получены углеродные нанотрубки с различной морфологией агломератов, найдены условия получения УНТ в пучках. Разработаны методы, обеспечивающие образование равномерного слоя полианилина на поверхности УНТ. Показано, что масса и структура осажденного полианилина существенно зависят от содержания карбоксильных групп на поверхности исходных УНТ. Исследована термическая устойчивость полученных нанокompозитов.

Carbon nanotubes with different morphology of the agglomerates have been obtained by CVD method, conditions for obtaining the CNT in bundles have been found. The methods of formation uniform layer of polyaniline on the surface of CNTs are developed. It is shown that the mass and structure of polyaniline deposited depends essentially on the content of carboxyl groups on the surface of original CNTs. The thermal stability of nanocomposites is studied.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; полианилин; электропроводящие полимеры; нанокompозиты; химические источники тока; суперконденсаторы.

Введение

Электропроводящие полимеры, такие как полипиррол, политиофен, полианилин, полиацетилен, обладают окислительно-восстановительными свойствами и изучались в качестве электродных материалов для химических источников тока [1-9]. Электропроводность этих полимеров зависит от их редокс-состояния. Допирование электронодонорными или электроноакцепторными частицами приводит к существенному изменению электропроводности. Соответственно, в процессе заряда или разря-

да полимерного электрода его электропроводность меняется, что не всегда является оптимальным. Для обеспечения достаточной мощности в состав электродного материала вводят вспомогательный компонент с высокой электропроводностью, как правило, углерод в той или иной форме. Кроме того, из органических полимеров в чистом виде сложно сформировать структуру с оптимальной пористостью, которая необходима для проникновения ионов из электролита для компенсации переноса электронов.

Перспективными электродными материалами для химических источников тока являются нано-композиты, содержащие углеродные нанотрубки (УНТ) и электропроводящие полимеры [10-20]. Введение в состав нано-композита углеродных нанотрубок позволяет, во-первых, увеличить электропроводность материала независимо от редокс-состояния полимера, во-вторых – создать структуру с оптимальной пористостью.

Пористая структура электропроводящих полимеров и их нано-композитов с УНТ существенно влияет на электрохимические характеристики этих материалов [9, 13, 20].

В настоящей работе мы исследовали структуру УНТ и их агломератов, образующихся при их выращивании на металлоксидных катализаторах методом каталитического пиролиза углеводородов (CVD), и условия формирования нано-композитов типа полианилин/УНТ.

1. Углеродные нанотрубки

В качестве исходных материалов для нанесения покрытий из полианилина (ПАНИ) применяли УНТ Таунит-М, Таунит-МД производства ООО НаноТехЦентр (Тамбов) и экспериментальные образцы УНТ в пучках и Таунит-4. В таблице 1 приведены некоторые характеристики этих материалов.

Таблица 1. Параметры углеродных нанотрубок

Материал → Параметры	Таунит-М	Таунит-МД	Таунит-4 (в пучках)	Многослойные УНТ в пучках
Внешний диаметр, нм	8-15	30-80	4-8	10-15
Длина, мкм (ориентировочно)	≥2	10-100	100	100
Удельная поверхность, м ² /г	300	200	600-700	300

УНТ указанных типов получены методом CVD на катализаторах состава (Fe,Co,Mo)/MgO-Al₂O₃. В качестве источников углерода применяли пропан-бутан, пропилен и ацетон.

Важное значение для ряда применений имеет характер укладки индивидуальных УНТ в их агломератах, которые образуются в процессе роста УНТ. Из перечисленных видов УНТ Таунит-М представляет собой беспорядочно перепутанные индивидуальные нанотрубки; в Тауните-МД нанотрубки частично ориентированы в длинных пучках. Ориентированные массивы нанотрубок предпочтительны для различных применений, в том числе электрохимических, поскольку в них легче происходит диффузия ионов вдоль пучка и такие массивы в определенных условиях могут быть переработаны в гибкие листовые материалы. На рис. 1 показана морфология пучков многослойных УНТ (диаметром 10-15 нм), а на рис. 2 – пучков УНТ Таунит-4.

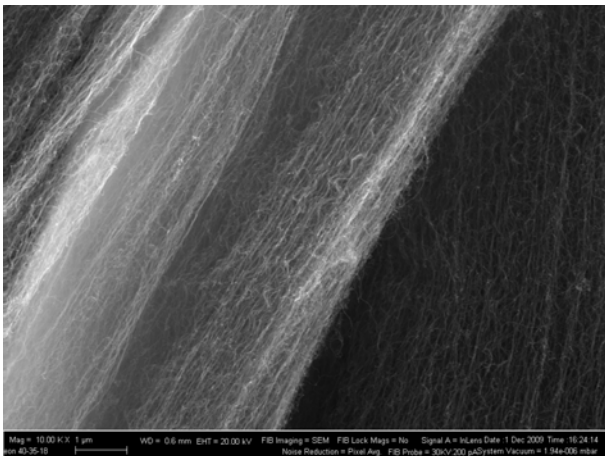


Рис. 1. Пучки многослойных УНТ диаметром 10-15 нм

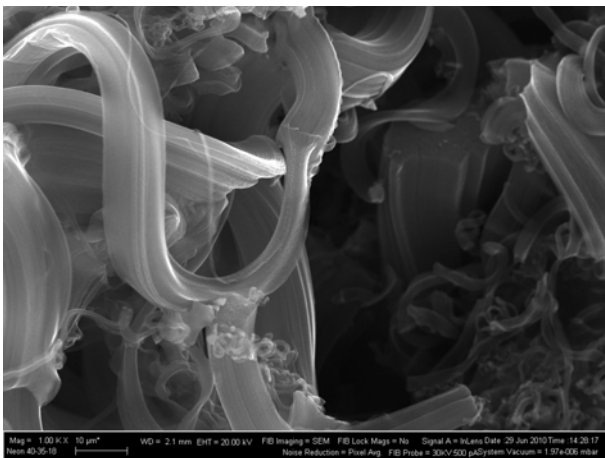


Рис. 2. Пучки малослойных УНТ Таунит-4 (2-4 углеродных слоя)

Рис. 3 иллюстрирует механизм образования пучков УНТ в условиях CVD процесса получения УНТ. Видно, что пучки растут из поверхно-

сти частиц металлоксидного катализатора, имеющих форму чешуек диаметром порядка 3-10 мкм и толщину порядка 50 нм.

Характерной особенностью УНТ Таунит-4 является их способность образовывать достаточно прочные пленки или листы с эффективной плотностью 0,1-0,4 г/см³ при формовании из водной суспензии на фильтре, без применения каких-либо вспомогательных связующих или поверхностно-активных веществ. Это дает возможность легко формовать нанокomпозиционные электроды.

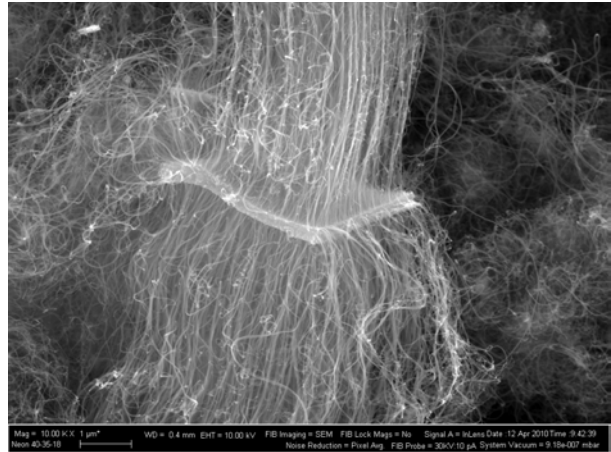


Рис. 3. Рост пучков УНТ на поверхности микрочешуек катализатора

2. Нанокomпозиты ПАНИ/УНТ

Для получения нанокomпозитов типа ПАНИ/УНТ углеродные нанотрубки различных видов диспергировали в воде при помощи ультразвука и проводили осаждение ПАНИ путем окислительной полимеризации раствора солянокислого анилина в присутствии персульфата аммония при температуре 0-+5°C.

Известно [10], что образование слоя ПАНИ на поверхности УНТ начинается с адсорбции молекул анилина, которые затем по мере окислительной полимеризации образуют олигомеры и полимеры. При реализации такого механизма существенное влияние на свойства образующегося ПАНИ оказывает природа поверхностных групп исходных УНТ. В идеальном случае на поверхности УНТ, полученных непосредственно из реактора CVD синтеза, отсутствуют кислородсодержащие группы. Однако практически сложно исключить контакт полученных УНТ с воздухом при выгрузке из реактора, что приводит к появлению на поверхности УНТ некоторого количества карбоксильных групп. При обработке окислителями (азотная кислота, перекись водорода, перманганат калия, персульфат аммония) в различных условиях нам удалось получить функци-

анализованные УНТ с содержанием поверхностных карбоксильных групп до 2 ммоль/г. Было найдено, что наличие поверхностных карбоксильных групп существенно повышает выход ПАНИ, связанного с нанотрубками, и улучшает стойкость осажденного ПАНИ к действию органических растворителей. Так, при промывке полученных композитов в ацетоне потери полианилина составляют до 80% в случае использования нефункционализированных УНТ и всего 1-10% при использовании карбоксилированных УНТ. Эти данные свидетельствуют о том, что степень полимеризации и структура полианилинового покрытия чувствительны к характеру функциональных групп на поверхности УНТ.

На рис. 4 показана зависимость массы ПАНИ, выращенного в виде поверхностного слоя на поверхности УНТ, от концентрации карбоксильных групп в исходных УНТ. Можно предположить, что увеличение выхода ПАНИ достигается за счет адсорбции основных молекул анилина на кислых карбоксильных группах.

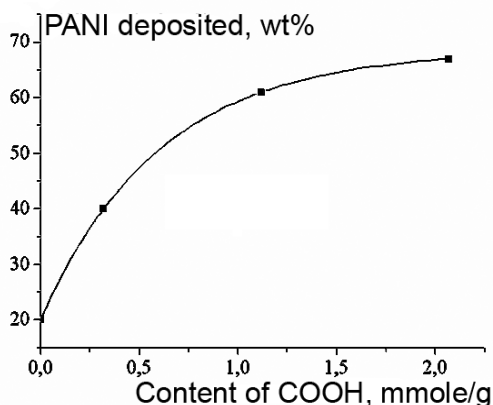


Рис. 4. Зависимость массового содержания ПАНИ, привитого к поверхности УНТ Таунит-МД, в нанокompозите от содержания карбоксильных

групп в исходных УНТ

Полианилин является термически достаточно стойким полимером. При пиролизе в инертной атмосфере полианилин, сформированный в виде нанотрубок, превращается в углеродные нанотрубки содержащие 8% азота [21]. Благодаря способности полианилина образовывать комплексы с ионами ряда металлов таким путем можно синтезировать наноструктуры, содержащие металлы.

На рис. 5 приведены кривые термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для исходных карбоксилированных УНТ Таунит-МД и нанокompозитов ПАНИ/УНТ, полученных при разных соотношениях реагентов. Кривая ДСК исходных карбоксилированных УНТ показывает экзотермический характер разложения материала в присутствии воздуха. При 350-400°C происходит отщепление с поверхности карбоксильных групп, максимум при 510-520°C соответствует быстрому окислению углеродного наноматериала. На кривых ДСК нанокompозитов имеется 2 экстремума, характеризующих горение полианилина и УНТ. Таким образом, по термоокислительной устойчивости на воздухе полученные нанокompозиты приближаются к УНТ.

Как показывают снимки образцов в сканирующем электронном микроскопе, толщина углеродных трубок увеличивается за счет покрытия полианилином в случае «Таунита-М» с 8-15 нм для исходных УНТ до 16-30 нм, а в случае «Таунита-МД» - с 30-80 нм для исходных УНТ до 40-100 нм и более. В качестве примера на рис. 6 показаны (при одинаковом увеличении) снимки исходных нанотрубок Таунит-МД и нанокompозита ПАНИ/Таунит-МД.

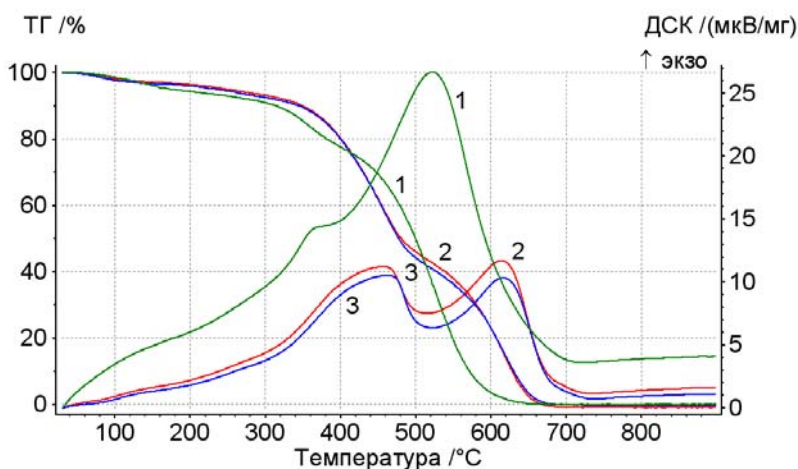
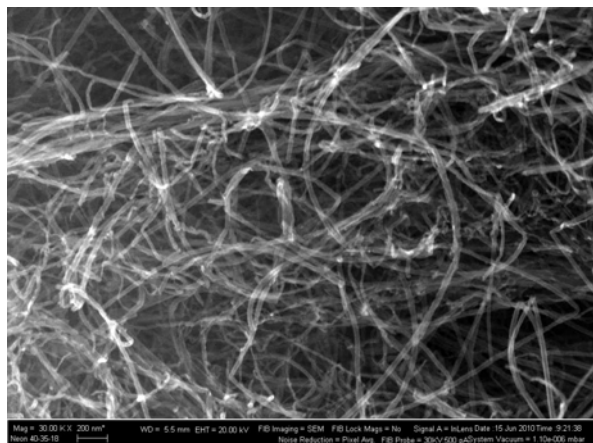
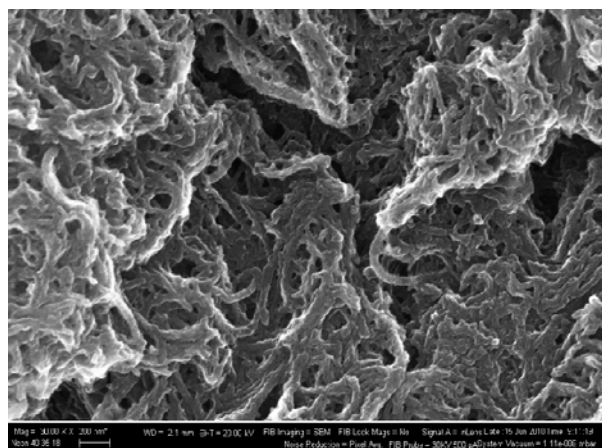


Рис. 5. Кривые ТГ и ДСК для карбоксилированных УНТ Таунита-МД (1) и нанокompозита с полианилином при мольном соотношении солянокислого анилина и персульфата аммония 1:1 (2) и 1:2 (3)



а



б

Рис. 6. Электронные снимки (СЭМ) исходных нанотрубок Таунит-МД (а) и нанокompозита ПАНИ/Таунит-МД (б)

Выводы

1. Методом CVD получены углеродные нанотрубки с различной морфологией агломератов, в частности УНТ в пучках.

2. Получены нанокompозиты, содержащие полианилин, осажденный на поверхности углеродных нанотрубок. Показано, что масса и структура осажденного полианилина существенно зависит от содержания карбоксильных групп на поверхности исходных УНТ.

Литература

1. Dhawale D.S., Dubal D.P., Jamadade V.S., Salunkhe R.R., Lokhande C.D. Fuzzy nanofibrous network of polyaniline electrode for supercapacitor application //Synthetic Metals.- 2010.-vol. 160.-P. 519-522.
2. Dhawale D.S., Salunkhe R.R., Jamadade V.S., Dubal D.P., Pawar S.M., Lokhande C.D. Hydrophilic polyaniline nanofibrous architecture using electrosynthesis method for supercapaci-

tor application //Current Applied Physics.- 2010.-vol.10.-P. 904-909.

3. 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.
4. Lu X., Zhang W., Wang C., Wen T.-C., Wei Y. One-Dimensional Conducting Polymer Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications. //Progress in Polymer Science.-2010.-doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.07.010.
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. Sharma P., Bhatti T.S. A review on electrochemical double-layer capacitors. //Energy Conversion and Management.-2010.-vol. 51.-P. 2901-2912.
7. Zhang Y., Feng H., Wu X., Wang L., Zhang A., Xia T., Dong H., Li X., Zhang L. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. //International journal of hydrogen energy. -2009.-vol. 34.-P. 4889-4899.
8. Mandic Z., Rokovic M.K., Pokupcic T. Polyaniline as cathodic material for electrochemical energy sources. The role of morphology. //Electrochimica Acta.- 2009.- vol. 54.- P. 2941-2950.
9. Liu J., Zhou M., Fan L.-Z., Li P., Qu X. Porous polyaniline exhibits highly enhanced electrochemical capacitance performance. //Electrochimica Acta.- 2010.- vol. 55.- P. 5819-5822.
10. Wu T.-M., Lin Y.-W., Liao Ch.-S. Preparation and characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites //Carbon.- 2005.-vol. 43.- P. 734-740.
11. 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.
12. Meng C., Liu C., Fan S. Flexible carbon nanotube/polyaniline paper-like films and their enhanced electrochemical properties //Electrochemistry Communications.- 2009.-vol. 11.- P. 186-189.
13. Xie X., Gao L., Sun J., Liu Y., Kajiura H., Li Y., Noda K. The effect of electro-degradation processing on microstructure of polyaniline/single-wall carbon nanotube composite films //Carbon.- 2008.- vol. 46.- P. 1145-1151.
14. Zhang J., Kong L.-B., Wang B., Luo Y.-C., Kang L. In-situ electrochemical polymerization of multi-walled carbon nanotube/polyaniline

- composite films for electrochemical supercapacitors // *Synthetic Metals*.- 2009.- vol. 159. - P. 260-266.
15. 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.
 16. Mi H., Zhang X., Xu Y., Xiao F. Synthesis, characterization and electrochemical behavior of polypyrrole/carbon nanotube composites using organometallic-functionalized carbon nanotubes. // *Applied Surface Science*. - 2010. - vol. 256.- P. 2284-2288.
 17. Yang M., Cheng B., Song H., Chen X. Preparation and electrochemical performance of polyaniline-based carbon nanotubes as electrode material for supercapacitor. // *Electrochimica Acta*.- 2010.- vol. 55.- P. 7021-7027.
 18. Liu Q., Nayfeh M.H., Yau S.-T. Brushed-on flexible supercapacitor sheets using a nanocomposite of polyaniline and carbon nanotubes. // *Journal of Power Sources*.- 2010.- vol. 195.- P. 7480-7483.
 19. Ben-Valid S., Botka B., Kamara K., Zeng A., Yitzchaik S. Spectroscopic and electrochemical study of hybrids containing conductive polymers and carbon nanotubes. // *Carbon*.- 2010.- vol. 48. - P. 2773-2781.
 20. Zhang H., Cao G., Wang W., Yuan K., Xu B., Zhang W., Cheng J., Yang Y. Influence of microstructure on the capacitive performance of polyaniline/carbon nanotube array composite electrodes. // *Electrochimica Acta*. - 2009. - vol. 54. - P. 1153-1159.
 21. Trchova M., Konyushenko E.N., Stejskal J., Kovarova J., Ciric-Marjanovic G. The conversion of polyaniline nanotubes to nitrogen-containing carbon nanotubes and their comparison with multi-walled carbon nanotubes // *Polymer Degradation and Stability*.- 2009.- vol. 94. - P. 929-938.