

*Ю. В. Чернопятова, И. В. Аносова*

## **КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАНИЛИНОМ**

В последнее время интенсивно растет спрос на портативные источники тока. В связи с этим увеличивается необходимость получения новых электропроводящих материалов. Активно ведутся разработки таких материалов на основе углеродных нанотрубок (УНТ), модифицированных проводящим полимером, например, полианилином (ПАНИ). Перспективно использование таких материалов в суперконденсаторах и псевдоконденсаторах, сенсорах и солнечных батареях, топливных и энергосберегающих элементах [1, 2]. Сочетание УНТ с полианилином ПАНИ позволяет получать композиты с высокими физико-механическими характеристиками и уникальными электропроводящими свойствами, которые достигаются за счет окислительно-восстановительных превращений полимера.

Главной задачей проведенного исследования было изучение влияния способа предварительной функционализации УНТ на кинетику процесса синтеза композита ПАНИ/УНТ и свойства получаемого материала.

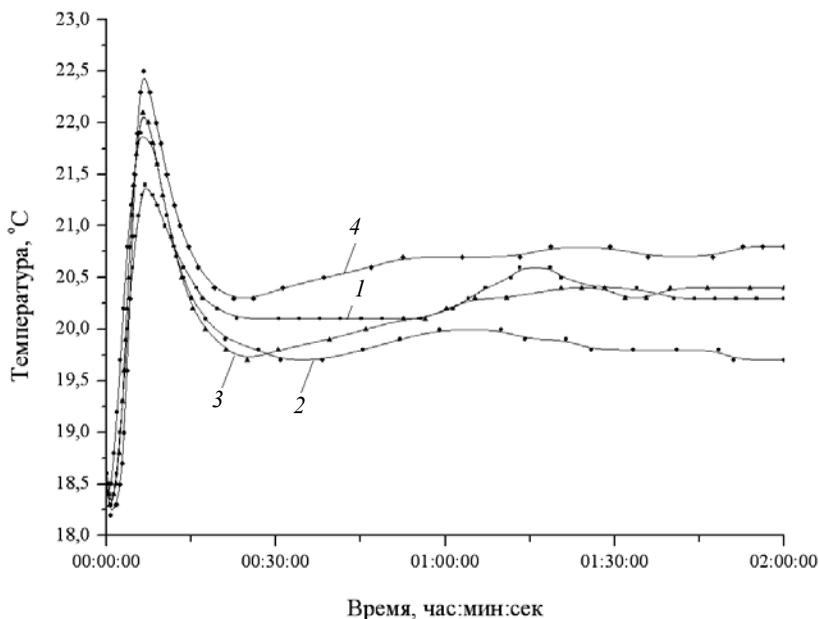
В работе использованы нативные и функционализированные углеродные нанотрубки серии «Таунит-М» производства «Нанотехцентр» (г. Тамбов, Россия). Функционализацию УНТ осуществляли окислением в парах перекиси водорода и в парах азотной кислоты, жидкофазным окислением концентрированной азотной кислотой, газофазным амидированием.

Нанесение полианилинового покрытия на поверхность УНТ осуществляли методом окислительной полимеризации анилина в кислой среде под действием окислителя. Для этого углеродные нанотрубки ультразвуком распределяли в дистиллированной воде с применением установки «IL-10», затем добавляли концентрированную соляную кислоту (х.ч.) в количестве, необходимом для начального уровня pH, равном 1, и анилин (ч.д.а). Реакция проводилась в криотермостате (температура термостагирования – 18,5 °С). Затем к смеси добавляли концентрированный раствор персульфата аммония. Перемешивание осуществляли в течение 2 часов. С момента подачи окислителя с помощью иономера И-500 фиксировали изменения температуры и кислотности среды. Полученный композит ПАНИ/УНТ отфильтровыва-

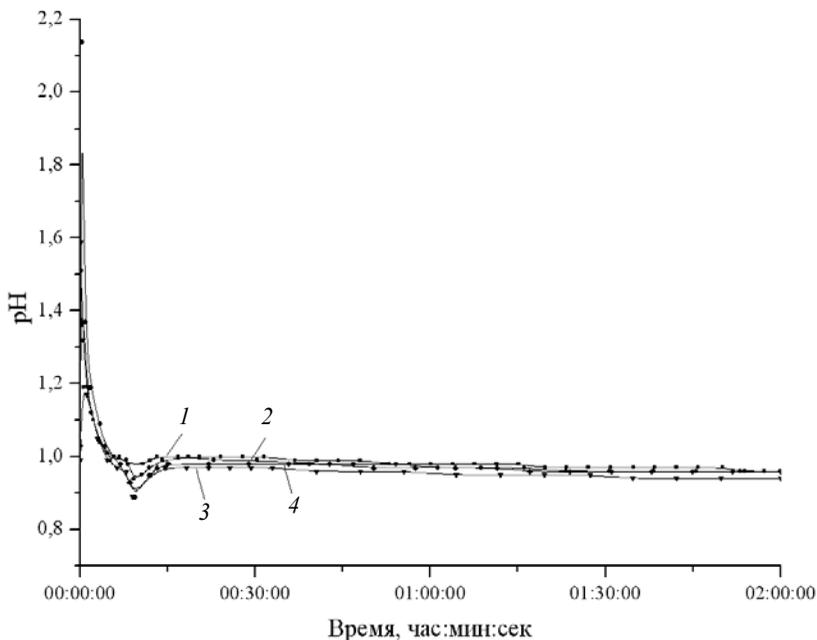
ли, промывали последовательно дистиллированной водой до исчезновения окраски фильтрата и изопропиловым спиртом для удаления олигомерных продуктов реакции. Готовый материал высушивали при температуре 80 °С до постоянной массы.

Были рассчитаны содержание полианилина в композите ПАНИ/УНТ и его выход от теоретически возможного. Для образцов была определена удельная поверхность по адсорбции азота методом БЭТ. Удельное электрическое сопротивление измерялось для порошка ПАНИ/УНТ, сжатого в стеклянной трубке между стальными пуансонами, под давлением 10 и 20 МПа.

На рисунке 1 представлены температурные профили реакции окислительной полимеризации анилина на поверхности УНТ. Наименьшая температура в точке максимума наблюдается в случае использования исходных УНТ (рис. 1, кривая 1). Наибольший тепловой эффект наблюдается при осаждении ПАНИ на УНТ, окисленные концентрированной азотной кислотой (рис. 1, кривая 4).



**Рис. 1.** Температурные профили реакции окислительной полимеризации анилина в присутствии нативных (1), предварительно окисленных в парах перекиси водорода (2), в парах азотной кислоты (3), окисленных концентрированной азотной кислотой (4) УНТ «Таунит-М»



**Рис. 2. Изменение pH в ходе реакции окислительной полимеризации анилина в присутствии нативных (1) и предварительно окисленных в парах перекиси водорода (2), в парах азотной кислоты (3), окисленных концентрированной азотной кислотой (4) УНТ «Таунит-М»**

На рисунке 2 приведены кривые изменения pH в ходе процесса синтеза композитов ПАНИ/УНТ. Реакция идет в направлении снижения pH, так как продуктами реакции являются сильные кислоты. Стоит отметить, что между скоростями достижения максимальной температуры и минимального pH наблюдается корреляция (рис. 1 и 2).

Для полученных композитов были рассчитаны выход и содержание полианилина. Наибольший выход наблюдается при осаждении полимера на поверхность исходных нефункционализированных УНТ. Минимальный выход ПАНИ зафиксирован при использовании УНТ, окисленных концентрированных азотной кислотой (табл. 1).

Данные о величине удельного электрического сопротивления в зависимости от компактирующего давления приведены в табл. 1. Лучшими электропроводящими свойствами обладают композиты на основе углеродных нанотрубок, окисленных в парах перекиси водорода.

**1. Выход и содержание полианилина  
в композитах ПАНИ/УНТ «Таунит-М», %**

Способ функционализации УНТ	Выход ПАНИ, %	Содержание ПАНИ, %	Компактирующее давление, МПа	
			10	20
			Удельное электрическое сопротивление, Ом·см	
–	93,35	83,55	5,14	2,95
Окисление в парах перекиси водорода	89,75	83	2,8	1,89
Окисление в парах азотной кислоты	82,88	81,85	5,7	4,3
Окисление концентрированной азотной кислотой	91,81	83,32	3,57	2,57

Сведения о морфологии полученных материалов дает изучение их удельной поверхности  $S_{уд}$  (табл. 2). Полианилин обладает довольно высокой удельной поверхностью (47,923...47,925 м<sup>2</sup>/г). Максимальную удельную поверхность показывают образцы композитов с нативными углеродными нанотрубками (256,324...255,271 м<sup>2</sup>/г). Для углеродных нанотрубок, окисленных в парах азотной кислоты, выявлено минимальное увеличение  $S_{уд}$  (90,997...96,480 м<sup>2</sup>/г).

**2. Удельная поверхность ПАНИ и композитов ПАНИ/УНТ**

Материал	Одноточечный метод БЭТ, м <sup>2</sup> /г	Многоточечный метод БЭТ, м <sup>2</sup> /г
ПАНИ	47,923	47,925
ПАНИ/исходные УНТ	256,324	255,271
ПАНИ/УНТ, окисленные в парах перекиси водорода	121,701	122,547
ПАНИ/УНТ, окисленные в парах азотной кислоты	90,997	96,480
ПАНИ/УНТ, окисленные концентрированной азотной кислотой	172,332	170,453

## Список литературы

1. *Kim, K.-S.* Synthesis of Microporous Carbon Nanotubes by Templating Method and their High Electrochemical Performance / K.-S. Kim, S.-J. Park // *Electrochimica Acta*. – 2012. – V. 78. – P. 147 – 153.
2. *Carbon Nanotube (CNT)-based Composites as Electrode Material for Rechargeable Li-ion Batteries: A review* / X.-M. Liu, Zh. Huang, S. Oh, B. Zhang, P.-Ch. Ma, M.M.F. Yuen, J.-K. Kim // *Composites Science and Technology*. – 2012. – V. 72. – P. 121 – 144.

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»  
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»*