

Морфология, молекулярная и электронная структура композитного материала на основе оксида графена и полианилина

© Т.Н. Мясоедова¹, О.В. Недоедкова², Р. Калусулингам¹, А.С. Михейкин²,
А.С. Константинов², Г.Э. Яловега²✉

¹ Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения,
Южный федеральный университет,
Таганрог, Россия

² Физический факультет, Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

✉ E-mail: yalovega@sfedu.ru

Поступила в Редакцию 28 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 17 сентября 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Проведен синтез композитного материала на основе оксида графена (GO) и полианилина (PANI). Методами сканирующей электронной микроскопии, комбинационного рассеяния света, инфракрасной спектроскопии подтверждено формирование композитного материала, представляющего собой нановолокна PANI в протонированном состоянии, плотно обернутые вокруг агломерированных многослойных (2–3 слоя) наноллистов GO. Ширина оптической запрещенной зоны композита GO-PANI уменьшается по сравнению с чистым PANI, что делает перспективным использование этого материала в суперконденсаторах и оптических устройствах.

Ключевые слова: углеродсодержащие электродные материалы, нанокompозиты, суперконденсаторы, проводящая структура.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56723.4935k

1. Введение

Одними из перспективных и активно синтезируемых в последнее время материалов для суперконденсаторов являются композитные системы на основе полианилина (PANI) [1] и оксида графена (GO) [2], обладающие высокой электронной проводимостью. Особое значение имеет соотношение PANI и оксида графена, а также форма существования композитов (дисперсия, пленка, порошок, встраивание в полимерные матрицы) [3,4]. Для применения в электронных устройствах важным фактором является электропроводность. Согласно данным работы [5], в нанокompозитах GO-PANI графен выступал в качестве темплата для роста PANI и способствовал выравниванию полимерной цепи, тем самым улучшая ее электропроводность. В работе [6] показано, что путем распределения нанопластинок в матрице PANI возможно избежать агрегации графена, что позволяет увеличить количество путей переноса заряда и улучшить подвижность носителей заряда. Функциональные группы GO обеспечивают высокое взаимодействие с PANI за счет водородных и электростатических взаимодействий. Возможность синтеза композитов на основе PANI и GO в качестве активных материалов для суперконденсаторов была подтверждена в работах [7]. Показано, что в таких композитах графеновые пластины могут обеспечить проводящие пути для продуктов деградации PANI в электрохимическом процессе, что позволяет улучшить удельную емкость и стабильность всего электрода [8].

В настоящей работе был проведен синтез и исследована морфология, молекулярная и электронная структура композитов на основе оксида графена и полианилина.

2. Подготовка образцов и методы характеристики

Оксид графена (GO) был получен модифицированным методом Хаммерса путем окисления графита [9]. Графит смешивали с NaNO_3 при температуре 0°C . Далее в полученную смесь вводили KMnO_4 в течение 4 h, добавляли дистиллированную воду и перемешивали до достижения температурой значения 95°C . В завершение обрабатывали 30%-раствором перекиси водорода. Функционализацию оксида графена аминогруппами (GO-NH₂) проводили сольвотермальным методом при нагревании порошка оксида графена в этиленгликоле при температуре 180°C в течение 10 h. Порошок полианилина (PANI) был получен бескислотным методом по технологии, разработанной авторами и описанной ранее в работе [10]. Формирование композитов GO-PANI проводили при добавлении порошка GO-NH₂ в раствор анилина и персульфата аммония, так, чтобы соотношение GO:анилин было 2:1 [11].

Изображения образцов были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Nova NanoLab 600 (FEI). Измерения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) в диапазоне $0\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ проводились на спектрометре Renishaw in Via Reflex, с использова-

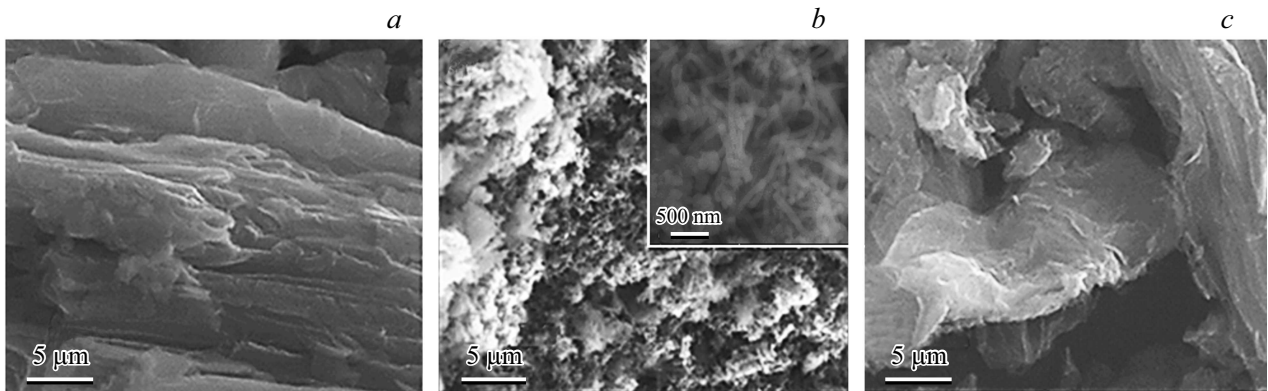


Рис. 1. СЭМ-изображения: *a* — GO, *b* — PANI, *c* — GO-PANI.

нием лазеров с длинами волн 325 и 514 nm. Инфракрасные (ИК) спектры получены в диапазоне волновых чисел $350\text{--}4250\text{ cm}^{-1}$ с разрешением 2 cm^{-1} с помощью инфракрасного Фурье-спектрофотометра ФСМ-1202 в режиме на пропускание. Видимые ультрафиолетовые (УФ) спектры были измерены на двухлучевом спектрофотометре Unico 2804 (США) в диапазоне длин волн от 100 до 1000 nm шагом 1 nm. Ширина оптической запрещенной зоны (E_g) исследуемых образцов была определена по методу Тауца [12].

3. Результаты и обсуждение

Анализ изображений сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показал, что оксид графена имеет многослойную структуру, подобную наноллистам (рис. 1, *a*), а образец PANI обладает высокопористой структурой, состоящей из нановолокон (рис. 1, *b*). Композит GO-PANI представляет собой нановолокна PANI, плотно обернутые вокруг агломерированных наноллистов GO (рис. 1, *c*).

Исследования методом КРС показали, что форма спектра синтезированного в работе оксида графена совпадает со спектрами из работы [13]. Сопоставление КРС-спектра GO со спектром графита показало уширение линий GO по сравнению с линиями графита (рис. 2), что связано с высоким количеством дефектов, возникающих вследствие оксидирования графеновой плоскости. Отношение интенсивностей I_D/I_G указывает на многослойность образца GO [14]. Оценка количества слоев по линиям второго порядка показала наибольшую схожесть аппроксимации с 2–3 слоями (рис. 2, вставка). В спектрах КРС PANI полосы при 430 , 600 и 813 cm^{-1} относятся к плоскостным и внеплоскостным колебаниям кольца протонированной эмеральдиновой формы полианилина [15]. Сопоставление спектров КРС GO-PANI на различных этапах образования композита со спектрами GO и PANI показало перераспределение интенсивностей линий D, G и линий второго порядка 2D и D+G по сравнению со спектром GO в результате функционализации GO группами NH_2 . Спектр компо-

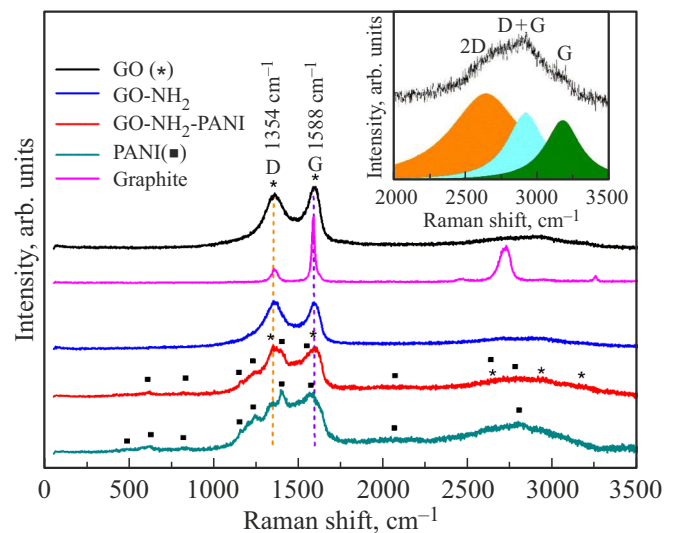


Рис. 2. Сопоставление КРС-спектров GO, GO-NH₂, GO-PANI, PANI и графита. Аппроксимация линий второго порядка GO (вставка).

зита GO-PANI отражает вклады от оксида графена и полианилина, проявляющиеся в раздвоении, перераспределении интенсивности и частотах линий D и G, а также форме линий второго порядка 2D и D+G. Кроме того, на спектре композитного материала наблюдаются линии на частотах 616 , 824 , 1150 , 1241 и 2009 cm^{-1} , характерные для спектра полианилина. Таким образом спектры КРС композита GO-PANI имеют большее сходство со спектрами PANI, что свидетельствует о наличии полианилина на поверхности оксида графена.

ИК-спектры образца GO показали наличие полосы валентных колебаний в группе O–H примерно от 3650 до 3050 cm^{-1} (рис. 3, *a*). Наличие функциональной группы амина в GO-NH₂ привело к перекрытию полос с группой O–H при 3433 , 1726 и 1619 cm^{-1} . Полосы поглощения между 3285 и 3527 cm^{-1} обусловлены растяжением связей N–H в аминогруппах, тогда как полоса при 1580 cm^{-1} — растяжением связей N–N в

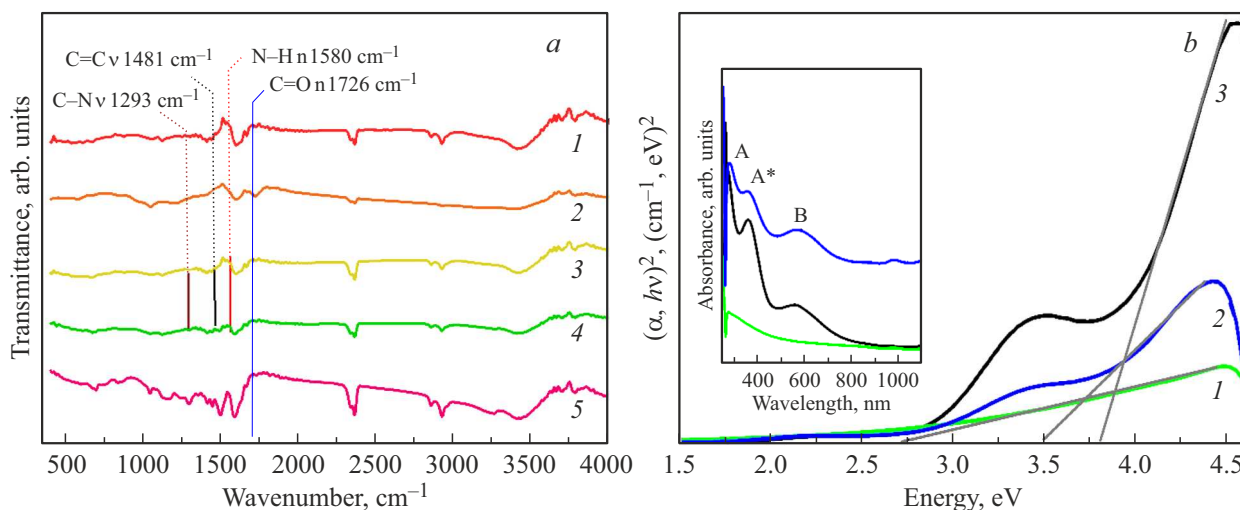


Рис. 3. *a* — ИК-спектры графита (кривая 1), GO (кривая 2), GO-NH₂ (кривая 3), GO-PANI (кривая 4), PANI (кривая 5); *b* — E_g образцов GO (кривая 1), GO-PANI (кривая 2) и PANI (кривая 3). Видимые УФ-спектры (вставка).

той же плоскости. При синтезе PANI и его композита GO-PANI проявляются полосы при 1481 и 1293 cm^{-1} и в диапазоне 1235–1022 cm^{-1} , которые соответствуют колебанию C=C бензольного кольца, колебанию C–N бензольного кольца и валентному колебанию C–N ароматических аминов. С другой стороны, полосы при 858 и 1634 cm^{-1} вызваны колебанием S–O в композите и деформационными колебаниями N–H в амине, соответственно [9].

Видимые УФ-спектры PANI и GO-PANI имеют две полосы поглощения на 330 и 620 nm, характерные для $\pi \rightarrow \pi^*$ (пик A, A*) перехода, и предплечье B, характерное для $n \rightarrow \pi^*$ перехода (рис. 3, *b*, вставка). Расчетные значения E_g для GO, PANI и GO-PANI составили 2.7, 3.8 и 3.5 eV соответственно (рис. 3, *b*). Видно, что добавление GO в полимер обеспечивает уменьшение величины запрещенной зоны GO-PANI по сравнению с чистым PANI. Это согласуется с результатами работы [16], где было показано, что ширина запрещенной зоны GO-PANI уменьшается при увеличении содержания оксида графена в образце. Оптическое поглощение в сопряженных полимерах может быть обусловлено переходом носителей заряда через запрещенную зону. Уменьшение запрещенной зоны связано с появлением новых уровней энергии возбуждения ниже обычной запрещенной зоны PANI в результате переноса заряда от GO к PANI.

4. Заключение

В работе был проведен синтез композитного материала на основе оксида графена и полианилина, полученного бескислотным методом. Методами СЭМ, КРС, ИК подтверждено формирование композитного материала, представляющего собой нановолокна PANI в протонированном состоянии, плотно обернутые вокруг агломерированных многослойных (2–3 слоя) наночастиц

ОГ. По данным видимой УФ-спектроскопии формирование композитного материала на основе полианилина и оксида графена приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, что позволяет использовать этот композит в суперконденсаторах и оптических устройствах в качестве электродного материала.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 23-22-00459.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Beygisangchin, S. Abdul Rashid, S. Shafie, A.R. Sadrolhosseini, H.N. Lim. *Polymers* **13**, 12, 2003 (2021).
- [2] M. Muschi, C. Serre. *Coordin. Chem. Rev.* **387**, 262 (2019).
- [3] T.N. Myasoedova, T.A. Moiseeva, M.A. Kremennaya, A. Tirkeshov, G.E. Yalovega. *J. Electron. Mater.* **49**, 8, 4707 (2020).
- [4] R. Pal, S.L. Goyal, I. Rawal, A.K. Gupta, Ruchi. *J. Phys. Chem. Solids* **154**, 110057 (2021).
- [5] J. Xiang, L.T. Drzal. *Polymer* **53**, 19, 4202 (2012).
- [6] O.D. Omelchenko, O.L. Gribkova, A.R. Tameev, A.V. Vannikov. *Tech. Phys. Lett.* **40**, 9, 807 (2014).
- [7] D.P. Chatterjee, A.K. Nandi. *J. Mater. Chem. A* **9**, 29, 15880 (2021).
- [8] Q.E. Zhang, A.A. Zhou, J.J. Wang, J.F. Wu, H. Bai. *Energy Environ. Sci.* **10**, 11, 2372 (2017).
- [9] R. Kumar, K. Jahan, R.K. Nagarale, A. Sharma. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 1, 593 (2015).
- [10] T.N. Myasoedova, V.A. Gadzhieva, Y.S. Miroshnichenko. *J. Polym. Res.* **29**, 350 (2022).

- [11] В.А. Шматко, Т.Н. Мясоедова, Т.А. Михайлова, Г.Э. Яловега. Конденсированные среды и межфазные границы **21**, 4, 569 (2019).
- [12] J. Tauc. Mater. Res. Bull. **3**, 1, 37 (1968).
- [13] R. Nirlakalla, G. Surekha, R.P. Suvarna, K.V. Krishnaiah. ECS Trans. **107**, 1, 19589 (2022).
- [14] Graphene Number of Layers Calculator From ID/IG and I2D/IG Ratio via Raman Spectroscopy — InstaNANO.
- [15] G.M. do Nascimento, M.A. Temperini. J. Raman Spectroscopy **39**, 7, 772 (2008).
- [16] C. Harish, V. Sai SreeHarsha, C. Santhosh, R. Ramachandran, M. Saranya, T. Mudaliar Vanchinathan, K. Govardhan, A. Nirmala Grace. Adv. Sci. Eng. Med. **5**, 1 (2013).

Редактор Е.В. Толстякова