

06

Влияние степени окисления графена на электрическую проводимость нанокompозитов на основе комплекса полианилина

© О.Д. Омельченко, О.Л. Грибкова, А.Р. Тамеев, А.В. Ванников

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва

E-mail: olgaomelchenk@yandex.ru

Поступило в Редакцию 30 апреля 2014 г.

Экспериментально показано увеличение электрической проводимости комплекса полианилина с поликислотой при введении в него графена. Впервые обнаружено, что этот эффект сильно зависит от степени окисления графена: присутствие неокисленного и полуокисленного графена повышает электропроводность в 3 и 20 раз соответственно. Предложено объяснение с учетом электронных взаимодействий между плоскостями графена и остовом полианилина, а также образования водородных связей между функциональными группами полуокисленного графена и поликислоты.

Полианилин (ПАНИ) — один из наиболее широко исследуемых полимерных полупроводников, который представляет особый интерес в разработках оптических и электрических устройств, проводящих покрытий и т. п. [1]. Перспективы для практического применения полимера могут быть значительно расширены благодаря синтезу ПАНИ путем химической окислительной полимеризации анилина в присутствии полимерных кислот. Указанный метод имеет ряд преимуществ по сравнению с синтезом ПАНИ в присутствии неорганических кислот [2]. К их числу относятся: 1) высокая скорость синтеза, 2) более упорядоченная структура ПАНИ, 3) формирование стабильных водных дисперсий полимерных комплексов [3]. Тем не менее электропроводность полимерных комплексов ПАНИ ниже, чем проводимость ПАНИ, синтезированного другими методами [3,4]. В последние годы для улучшения практических свойств ПАНИ, в том числе и проводимости, применялись попытки создания нанокompозитов на его основе [5].

Графен — перспективный материал для создания нанокомпозитов с ПАНИ в силу возможности электронного взаимодействия между компонентами [6,7]. Более того, наряду с такими преимуществами, как большая площадь поверхности, высокая подвижность носителей заряда, высокая стабильность, графен является доступным материалом, не требующим значительных затрат для приготовления. Сообщения о разработках нанокомпозитов на основе графена и комплексов ПАНИ с полимерными кислотами немногочисленны. Достаточно трудоемкий способ введения графена в ПАНИ, полученный в присутствии полимерной сульфокислоты, предложен в работе [6].

Задачей данного исследования явилось создание новых полимерных композитных материалов с регулируемыми оптическими и электрическими свойствами. ПАНИ был синтезирован в присутствии поли-(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты) (ПАМПСК, среднемассовая молекулярная масса $M_w \sim 2 \cdot 10^6$, 15%-й водный раствор, поставщик Sigma-Aldrich) согласно методу, представленному в [3]. Впоследствии комплексы ПАНИ очищали от остатков мономера, окислителя и других низкомолекулярных продуктов путем диализа с использованием целлюлозной мембраны (ZelluTrans, MWCO: 8000–10000).

Для создания нанокомпозитов использовали неокисленный графен Г1 (длина волны в максимуме поглощения $\lambda_{\max} \sim 270$ nm; дисперсия в этаноле) и полуокисленный графен (оксид графена) Г2 ($\lambda_{\max} \sim 264$ nm; дисперсия в воде). Частицы графена Г1 и оксида графена Г2 размером около 100 nm были получены механохимическим способом согласно методам [8] и [9] соответственно. Как известно [8,10], изменение степени окисления оказывает влияние на гидрофильность графена: оксид графена Г2 образует стабильные дисперсии в воде, а неокисленный графен Г1 обладает гидрофобными свойствами, поэтому в данной работе он был использован в виде дисперсии в этаноле. Концентрация графена в нанокомпозите была равна 1.5 wt.%. Дисперсию нанокомпозита получали смешением дисперсий компонентов в ультразвуковой ванне. Пленки готовили поливом дисперсии на стеклянные подложки и высушиванием при комнатной температуре. Толщину пленок t определяли с помощью атомно-силового микроскопа Vermad-2000. Она находилась в пределах 50–60 nm. Спектры поглощения в ближней УФ- и видимой области спектра дисперсий графена и пленок нанокомпозитов регистрировали на спектрофотометре „Shimadzu UV-3101PC“.

Проводимость измеряли четырехзондовым методом, схематически изображенным на рис. 1. Точечные контакты располагали вдоль одной

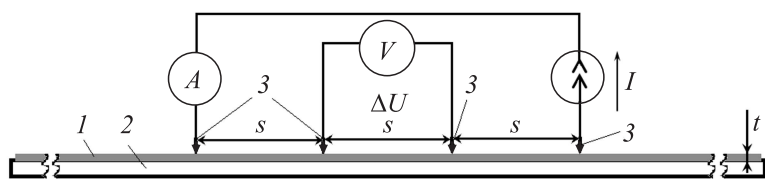


Рис. 1. Схема четырехзондового метода измерения проводимости: 1 — пленка нанокompозита, 2 — подложка, 3 — электроды.

прямой на равном расстоянии s друг от друга. Используя комбинацию источников-измерителей Keithley 236 и Keithley 2601 через крайние электроды, соединенные с источником тока, в пленке нанокompозита задавали ток I , а между двумя внутренними контактами регистрировали разницу потенциалов ΔU . Отношение $\Delta U/I$ определяли на омическом участке ВАХ. Для каждого нанокompозита измерения выполняли на нескольких образцах и на нескольких участках пленки. Значение удельной электропроводности σ (S/cm) определяли по формуле

$$\sigma = \frac{1}{2\pi s F_{11}} \frac{I}{\Delta U},$$

где F_{11} — поправочный коэффициент, определяемый отношением t/s согласно расчетам из работы [11]. Погрешность измерений проводимости не превышала 5%.

Удельная электропроводность пленок ПАНИ и его нанокompозитов

Состав пленочного образца	Удельная электропроводность, S/cm
ПАНИ	$1 \cdot 10^{-2}$
ПАНИ/Г-1	$3 \cdot 10^{-2}$
ПАНИ/Г-2	$2 \cdot 10^{-1}$

В таблице приведены значения удельной электропроводности для нанокompозитов ПАНИ и графена в сравнении с собственно комплексом ПАНИ. Из нее видно, что проводимость нанокompозита ПАНИ и графена любой формы выше, чем проводимость ПАНИ, причем в случае введения в состав нанокompозита оксида графена Г2 его

проводимость увеличивается более чем на порядок величины (в 20 раз). Общеизвестным является тот факт, что присутствие графена в полимерной композиции при концентрации ниже порога перколяционной проводимости вызывает увеличение электропроводности [12]. Нами впервые обнаружено различное влияние оксида графена и неокисленного графена на степень возрастания проводимости при их добавлении в композицию на основе комплекса ПАНИ. В основе наблюдаемого эффекта, по нашему мнению, лежит различная природа взаимодействия между компонентами нанокompозита. Неокисленный графен Г1 склонен проявлять π - π -взаимодействие своей базисной плоскости с остовом ПАНИ [6], и таким образом графен Г1 формирует зарядотранспортные пути между цепями ПАНИ. Однако склонность к π - π -взаимодействию приводит к тому, что графен стремится образовывать многослойные агрегаты (стеки плоскостей частиц) [7], а не распределяться в пленке нанокompозита равномерно в виде плоских наночастиц. В результате число новых зарядотранспортных путей возрастает незначительно, что и объясняет небольшое увеличение электропроводности ПАНИ/Г1 по сравнению с ПАНИ. В отличие от неокисленного графена Г1, полуокисленный графен Г2 содержит на своей поверхности функциональные группы (карбонильные, гидроксильные, эпоксигруппы) [9]. В связи с этим полуокисленный графен Г2, помимо π - π -взаимодействия с ПАНИ подобно графену Г1, может формировать водородные связи с сульфогруппами ПАМПСК [7] за счет функциональных групп. Последнее препятствует агрегированию Г2 в стеки и способствует более равномерному распределению графена в нанокompозите, тем самым значительно расширяя сеть зарядотранспортных путей в пленке нанокompозита, что в итоге приводит к повышению подвижности носителей заряда.

Нами экспериментально было установлено отсутствие проводимости в пленке нанокompозита на основе графена (в той же концентрации — 1.5 wt. %) и поликислоты ПАМПСК (без ПАНИ). Это доказывает то, что электрическая проводимость в нанокompозите ПАНИ/графен обусловлена именно повышением числа и длины зарядотранспортных путей с участием ПАНИ и графена, а не перколяционной проводимостью лишь по графену в полимерной матрице.

Помимо формирования сети зарядотранспортных путей, полуокисленный графен Г2 расширил степень делокализации заряда в ПАНИ, что наглядно проявилось на спектрах поглощения пленок нанокompозитов ПАНИ в виде смещения максимума поглощения на 7 nm

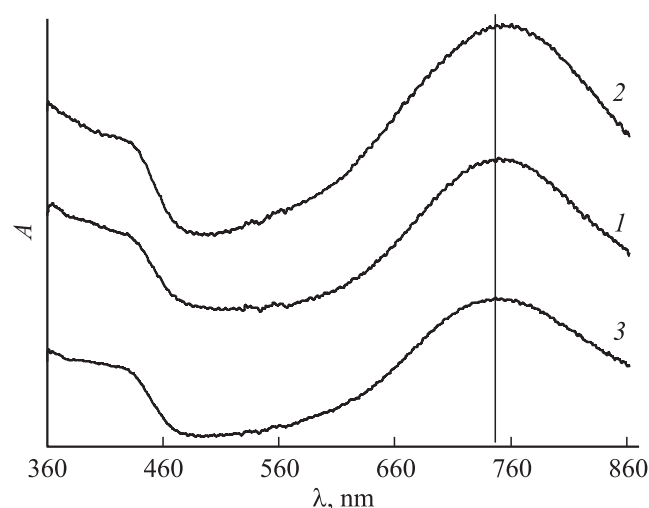


Рис. 2. Спектры поглощения пленок ПАНИ (3) и нанокompозитов ПАНИ/графен: 1 — с Г1, 2 — с Г2.

в длинноволновую область спектра (рис. 2). В случае графена Г1 смещение максимума поглощения практически не наблюдается. Рассматриваемая полоса в спектре ПАНИ обусловлена поглощением локализованных поляронов, и увеличение степени делокализации заряда обычно связывают с повышением проводимости [13]. Следует добавить, что с последующим увеличением степени окисления графена, т.е. с заменой полуокисленного графена на полностью окисленный графен, дальнейшее повышение проводимости нанокompозита маловероятно, поскольку полностью окисленный графен ($\lambda_{\max} = 230 \text{ nm}$), как известно, не обладает высокой проводимостью [10].

Таким образом, введение полуокисленного графена в ПАНИ даже в небольших количествах (1.5 wt.%) приводит к увеличению электрической проводимости более чем на порядок величины. При использовании графена с различной степенью окисления возможно направленное регулирование проводимости пленок нанокompозитов ПАНИ/графен. Предполагается, что повышение проводимости связано с увеличением подвижности носителей заряда за счет расширения зарядо-транспортных путей.

Авторы выражают благодарность канд. хим. наук О.Ю. Посудиевскому (Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины) за предоставленные образцы графена.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 14-03-01137_а.

Список литературы

- [1] *Handbook of Conducting Polymers* 3rd ed. Conjugated Polymers. Processing And Applications / Ed. Skotheim T.A., Reynolds J.R. London, N.Y.: Taylor & Francis Group, 2007. P. 1-27–1-70.
- [2] *Genies E.M., Boyle A., Lapkowsky M., Tsintavis C.* // *Synth. Met.* 1990. V. 36. P. 139–182.
- [3] *Gribkova O.L., Nekrasov A.A., Trchova M., Ivanov V.F., Sazikov V.I., Razova A.B., Tverskoy V.A., Vannikov A.V.* // *Polymer.* 2011. V. 52. P. 2474–2484.
- [4] *Trchová M., Stejskal J.* // *Pure Appl. Chem.* 2011. V. 83. P. 1801–1815.
- [5] *Ćirić-Marjanović G.* // *Synt. Met.* 2013. V. 170. P. 31–56.
- [6] *Luo J., Jiang S., Wu Y., Chen M., Liu X.* // *J. Polymer Science: Part A-Polymer Chemistry.* 2012. V. 50. P. 4888–4894.
- [7] *Hazarika M., Jana T.* // *Composites Science and Technology.* 2013. V. 87. P. 94–102.
- [8] *Posudievsky O.Yu., Khazieieva O.A., Cherepanov V.V., Koshechko V.G., Pokhodenko V.D.* // *J. Nanopart. Res.* 2013. V. 15. P. 2046–2055.
- [9] *Posudievsky O.Yu., Khazieieva O.A., Koshechko V.G., Pokhodenko V.D.* // *J. Materials Chemistry.* 2012. V. 22. N 25. P. 12 465–12 467.
- [10] *Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S.* // *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. P. 228–240.
- [11] *Weller R.A.* // *Review of Scientific Instruments.* 2001. V. 72. N 9. P. 3580–3586.
- [12] *Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W.* // *Macromolecules.* 2010. V. 43. N 16. P. 6515–6530.
- [13] *MacDiarmid A.G., Epstein A.J.* // *Synth. Met.* 1995. V. 69. P. 85–92.