

06.5

## Структура межфазной границы полианилин—углеродная нанотрубка

© И.А. Лобов, Н.А. Давлеткильдеев, С.Н. Несов, Д.В. Соколов

Омский научный центр СО РАН, Омск, Россия

E-mail: LI\_87@mail.ru

Поступило в Редакцию 17 марта 2022 г.

В окончательной редакции 7 апреля 2022 г.

Принято к публикации 22 апреля 2022 г.

С применением методов спектроскопии ближней тонкой структуры поглощения и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведен анализ структуры и химического состояния интерфейсного слоя полианилин/многостенная углеродная нанотрубка. Анализ фотоэлектронных спектров показал увеличение содержания ковалентно связанного хлора, что может быть обусловлено функционализацией нанотрубок в процессе синтеза полимера. В спектре наблюдаются два состояния аниона хлорида, которые относят к поляронным ( $Cl^*$ ) и биполяронным ( $Cl^-$ ) формам полианилина. В интерфейсном слое увеличивается содержание  $Cl^*$ , что свидетельствует о повышении его электрической проводимости.

**Ключевые слова:** полианилин, многостенные углеродные нанотрубки, композиты, рентгеновская спектроскопия.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.12.52670.19193

Композиты на основе полианилина (ПАНИ, PANI) и углеродных нанотрубок (УНТ) перспективны в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров, электродов суперконденсаторов, защитных покрытий [1,2]. Многие характеристики гетерофазных композитных материалов определяются структурой их межфазных границ и характером взаимодействия компонентов. УНТ — графитоподобные структуры, которые содержат различные типы структурных дефектов. Например, многостенные УНТ (МУНТ, MWCNT) с бамбукообразной структурой имеют множество конечных фрагментов графеновых плоскостей, выходящих к поверхности [3]. Интерфейсный слой ПАНИ/УНТ слабо изучен экспериментально. При применении методов с большой глубиной анализа невозможно выделить сигнал от межфазной границы ввиду малости ее объемной доли. Поверхностно-чувствительные методы исследования не обеспечивают получение достоверной информации о структуре интерфейсного слоя за счет слишком большой толщины слоя полимера в композитах. В настоящей работе с помощью комбинации методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии ближней тонкой структуры поглощения были исследованы композиты ПАНИ/МУНТ с тонким слоем полимера, позволяющим получать сигнал от межфазной границы.

Синтез МУНТ проводился методом каталитического газофазного осаждения при использовании ацетонитрила в качестве углеродного сырья. Катализатором роста являлся нанопорошок никеля, полученный разложением оксалата никеля ( $NiC_2O_4$ ) на кварцевой подложке. Синтез МУНТ проводился при  $800^\circ C$  в течение часа. Полученные МУНТ отмывались в 15% соляной кислоте для удаления катализатора, высушивались и отжигались на воздухе при  $390^\circ C$  в течение 2 h для удаления аморфной фазы. Композиты ПАНИ/МУНТ синтезировались

методом *in situ* химической окислительной полимеризации анилина в водном растворе HCl. Предварительно нанотрубки диспергировались в изопропиловом спирте в течение часа. Далее к суспензии добавляли анилин и 3M HCl и снова диспергировали в течение 30 min. Путем подбора соотношения анилина и МУНТ были синтезированы композиты с толщиной полимерного слоя не более 15 nm (композит ПАНИ/МУНТ-1) и более 100 nm (композит ПАНИ/МУНТ-2). В качестве окислителя использовался персульфат аммония (с эквивалентным отношением к анилину), который растворяли в 3M HCl. Обе смеси охлаждались на ледяной бане до  $0^\circ C$ . Окислитель по каплям добавляли к первой смеси при постоянном перемешивании. Время реакции составляло 1 h. Продукт реакции многократно отмывали водой, спиртом и ацетоном и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Толщина слоя полимера на поверхности МУНТ контролировалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), реализуемым на микроскопе JEOL JEM2200FS. Для анализа структурно-химического состояния нанотрубок и композитов использовались методы спектроскопии ближней тонкой структуры поглощения (NEXAFS) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с применением синхротронного излучения электронного накопителя BESSY II (Германия, Берлин) и оборудования станции RGL-PES. Регистрация спектров NEXAFS проводилась в режиме измерения тока утечки с образца.

Исходные МУНТ имеют бамбукообразную структуру со средним внешним диаметром  $\sim 100$  nm. Подробная характеристика исходных МУНТ приведена в [4]. Анализ ПЭМ-изображений композитов ПАНИ/МУНТ-1 (рис. 1, а) показал, что слой полимера на поверхности нанотрубок составляет от нескольких единиц до двух

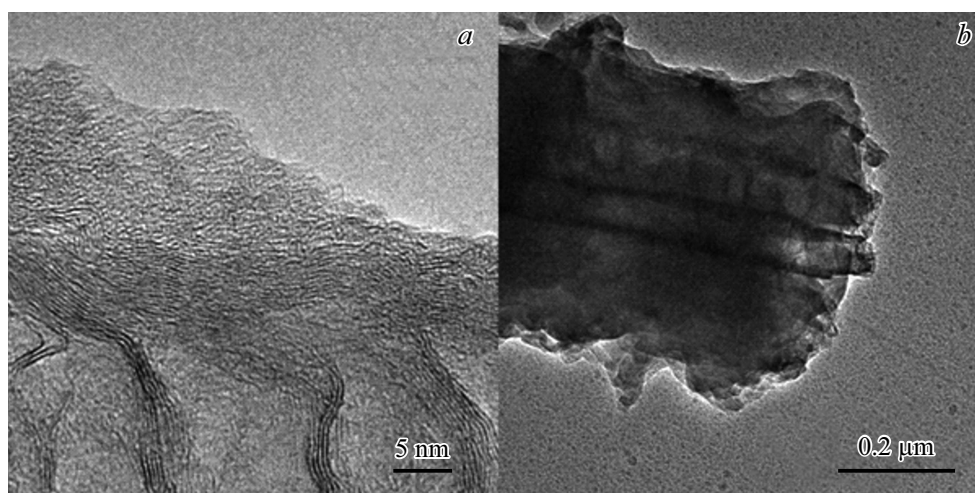


Рис. 1. ПЭМ-изображения межфазной границы в композите ПАНИ/МУНТ-1 (а) и ПАНИ/МУНТ-2 (б).

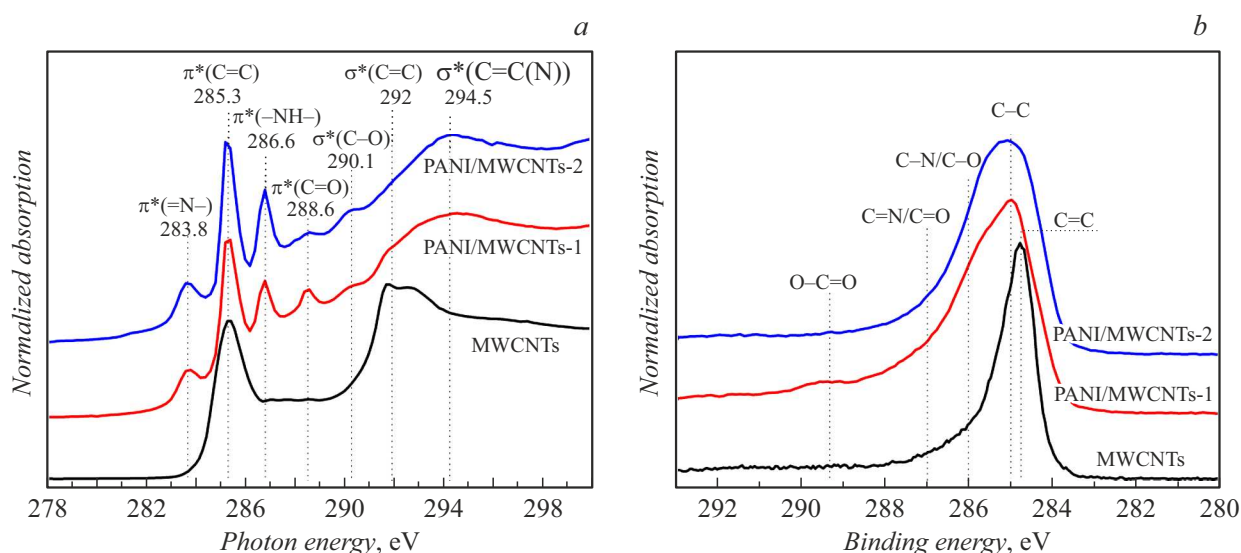


Рис. 2. Спектры NEXAFS C 1s (а) и РФЭС C 1s (б) МУНТ и композитов ПАНИ/МУНТ-1 и ПАНИ/МУНТ-2.

десятков нанометров. Это дает возможность провести анализ электронной структуры материала вблизи межфазной границы ПАНИ/МУНТ с применением методов NEXAFS (глубина анализа  $\sim 20\text{--}40\text{ nm}$ ) и РФЭС (глубина анализа  $\sim 2\text{--}3\text{ nm}$ ). Толщина слоя полимера в композитах ПАНИ/МУНТ-2 (рис. 1, б) превышает 100 нм, что позволяет использовать их спектры в качестве эталонных для описания ПАНИ.

Спектры NEXAFS C 1s отражают переходы с основного C 1s-уровня на незанятые C 2s, 2p-состояния зоны проводимости, обладающие  $\pi^*$ - и  $\sigma^*$ -симметрией. NEXAFS C 1s-спектр МУНТ (рис. 2, а) имеет два локальных максимума, расположенных при энергиях фотонов  $\sim 285.3$  и  $\sim 292\text{ eV}$ , отвечающих  $\pi^*$ - и  $\sigma^*$ -резонансам соответственно [5]. Спектр МУНТ свидетельствует о высокой степени упорядоченности кристаллической структуры в стенках исходных МУНТ и

отсутствии на их поверхности функциональных кислородсодержащих групп. Основные пики в C 1s-спектрах композитов хорошо согласуются со спектрами ПАНИ, представленными в литературе [6]. Наиболее интенсивный максимум при энергиях фотонов  $\sim 285.3\text{ eV}$  отвечает  $\pi^*$ -состояниям углерода в составе углерод-углеродных связей. Низкоэнергетический максимум при энергиях фотонов  $\sim 283.8\text{ eV}$  отвечает  $\pi^*$ -состояниям углерода, связанного с азотом в составе иминных групп ( $=\text{N}-$ ). Максимум при энергиях фотонов  $\sim 286.6\text{ eV}$  соответствует  $\pi^*$ -состояниям углерода, связанного с азотом в составе аминных групп ( $-\text{NH}-$ ). Максимумы при энергиях фотонов  $\sim 288.6$  и  $290.1\text{ eV}$  отвечают  $\pi^*(\text{C}=\text{O})$ - и  $\sigma^*(\text{C}-\text{O})$ -состояниям углерода в составе углерод-кислородных групп [4]. Максимумы при энергиях фотонов  $\sim 294.5$  и  $302\text{ eV}$  отвечают состояниям углерода, обладающим  $\sigma^*$ -симметрией в составе бензоль-

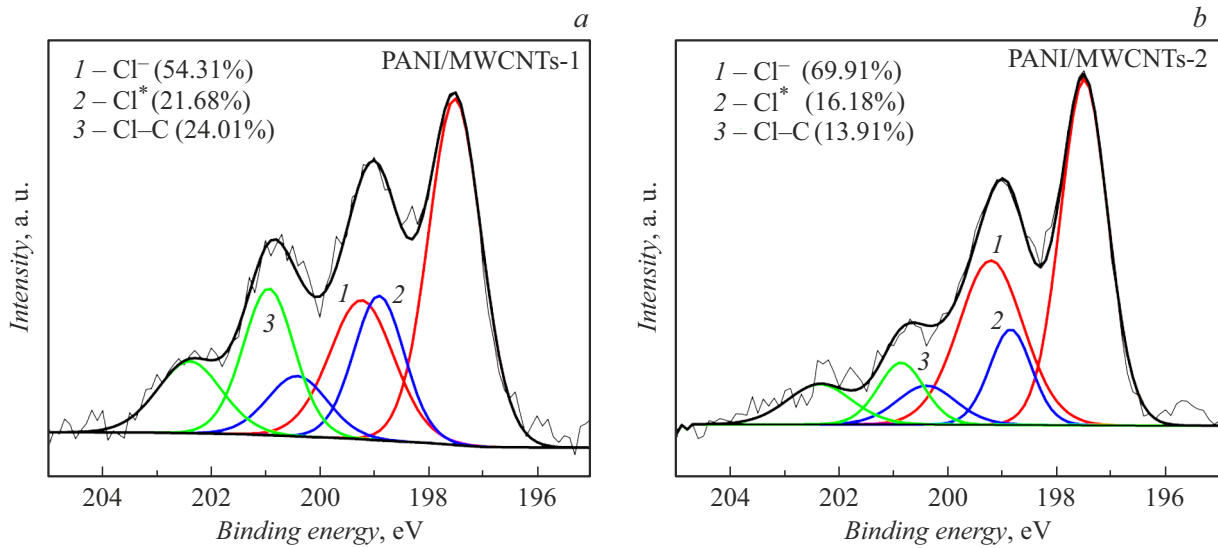


Рис. 3. Спектры РФЭС Cl 2p композитов ПАНИ/МУНТ-1 (а) и ПАНИ/МУНТ-2 (б).

ных колец полимера. Спектр композита ПАНИ/МУНТ-1 имеет некоторые особенности. В частности, при энергиях фотонов  $\sim 292$  eV наблюдается перегиб спектральной линии, который, по-видимому, является сигналом  $\sigma^*(C=C)$ -состояний углерода, формирующего каркас стенок МУНТ. Увеличение интенсивности при энергиях фотонов  $\sim 288.6$  eV указывает на увеличение количества карбонильных и карбоксильных групп, которые наиболее вероятно закреплены на поверхности углеродных нанотрубок вблизи межфазных границ МУНТ/ПАНИ. В работе используются МУНТ с бамбукообразной структурой с выходящими к поверхности краями графеновых стенок, которые могут окисляться при хранении на воздухе. Также формирование COOH-групп на данном типе МУНТ происходит при их обработке в соляной кислоте [4], а следовательно, и в процессе синтеза композитов.

РФЭС C 1s-спектр МУНТ (рис. 2, б) обладает характерной несимметричной для проводящих углеродных нанотрубок формой [7]. Положение главного максимума при энергиях связи  $\sim 284.7$  eV характерно для углерод-углеродных связей в стенках углеродных нанотрубок, допированных азотом. При энергиях связи  $\sim 286$  и  $\sim 287$  eV присутствуют состояния, отвечающие углероду в составе C–N/C–O и C=N/C=O соответственно. Состояния при энергиях  $\sim 289.4$  eV отвечают углероду в составе связей O=C=O, которые формируются, как правило, на структурных дефектах и концах МУНТ, а также на краях графеновых стенок, выходящих к поверхности многостенных углеродных нанотрубок. Спектр РФЭС C 1s ПАНИ/МУНТ-2 имеет более заметное уширение в области высоких энергий связи, где расположены состояния, соответствующие углерод-азотным химическим связям. Отчетливо видно, что в РФЭС C 1s-спектр ПАНИ/МУНТ-1 вносят вклад МУНТ. Это проявляется в наличии интенсивной особенности

при энергиях  $\sim 285$  eV и повышении интенсивности в диапазоне энергий связи, отвечающем карбонильным группам (COOH), что хорошо согласуется с результатами NEXAFS.

РФЭС Cl 2p-спектр является дублетом со спин-орбитальным расщеплением  $\sim 1.6$  eV и отношением площадей  $\sim 1 : 2$  для линий Cl 2p<sub>1/2</sub> и Cl 2p<sub>3/2</sub> (рис. 3). Компонента Cl 2p<sub>3/2</sub> при энергии связи  $\sim 197.5$  eV соответствует состояниям аниона Cl<sup>−</sup>, тогда как пик при  $\sim 201$  eV сопоставляют с наличием ковалентно связанного хлора [8]. В спектрах Cl 2p ПАНИ выделяют еще одну компоненту с максимумом Cl 2p<sub>3/2</sub> при энергии связи  $\sim 199$  eV [8,9]. Ее относят к состояниям анионного хлорида (Cl<sup>\*</sup>), который образуется в результате переноса заряда между хлором и полимерной цепью ПАНИ с формированием делокализованного положительного заряда на азоте. Состояния Cl<sup>\*</sup> и Cl<sup>−</sup> связывают с поляронным и биполяронным энергетическими состояниями ПАНИ соответственно [9].

Количественные соотношения компонент приведены на рис. 3. Увеличение интенсивности ковалентно связанного Cl в РФЭС-спектре ПАНИ/МУНТ-1 (рис. 3, а) может быть обусловлено формированием связей Cl–C на поверхности нанотрубок во время синтеза композитов. Особенностью интерфейсного слоя ПАНИ–МУНТ является значительное увеличение доли Cl<sup>\*</sup>. Как отмечается в работе [9], ПАНИ с преобладающей компонентой Cl<sup>−</sup> имеет меньшую электрическую проводимость. Поэтому увеличение содержания компоненты Cl<sup>\*</sup> в РФЭС-спектре композита ПАНИ/МУНТ-1 может свидетельствовать о большей проводимости интерфейсного слоя по сравнению с проводимостью объемного слоя полимера.

Таким образом, с применением комплекса экспериментальных методов анализа (ПЭМ, NEXAFS, РФЭС) исследованы особенности структуры и химическо-

го состояния на межфазных границах в композитах ПАНИ/МУНТ. Установлено, что вблизи межфазной границы на поверхности углеродных нанотрубок присутствуют карбонильные и карбоксильные группы. Предполагается, что формирование этих групп происходит на нанотрубках в процессе синтеза композита. При анализе РФЭС-спектров хлора установлено увеличение интенсивности сигнала компоненты Cl–C в интерфейсном слое, что может быть обусловлено функционализацией МУНТ в процессе синтеза композитов. Обнаружено увеличение содержания аниона хлорида, связанного с поляронными энергетическими состояниями ПАНИ, что свидетельствует об увеличении проводимости интерфейсного слоя ПАНИ по сравнению с проводимостью его объемного слоя в композитах ПАНИ/МУНТ.

### Благодарности

В работе использовано оборудование Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН. Авторы выражают благодарность руководству синхротронного центра BESSY II и коллективу Российско-Германской лаборатории RGL-PES за возможность проведения исследований методами РФЭС и NEXAFS.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ОНЦ СО РАН (номер госрегистрации проекта 121021600004-7).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] N.R. Tanguy, M. Thompson, N. Yan, *Sensors Actuators B*, **257**, 1044 (2018). DOI: 10.1016/j.snb.2017.11.008
- [2] M.K. Yazdi, H. Saeidi, P. Zarrintaj, M.R. Saeb, M. Mozafari, in *Fundamentals and emerging applications of polyaniline* (Elsevier Inc., 2019), p. 143–163. DOI: 10.1016/b978-0-12-817915-4.00009-9
- [3] J.-W. Jang, *Sci. Rep.*, **11** (1), 701 (2021). DOI: 10.1038/s41598-020-79692-2
- [4] P.M. Korusenko, S.N. Nesov, A.A. Iurchenkova, E.O. Fedorovskaya, V.V. Bolotov, S.N. Povoroznyuk, D.A. Smirnov, A.S. Vinogradov, *Nanomaterials*, **11** (9), 2163 (2021). DOI: 10.3390/nano11092163
- [5] T. Jurzinsky, E.D. Gomez-Villa, M. Kübler, M. Bruns, P. Elsässer, J. Melke, F. Scheiba, C. Cremers, *Electrochim. Acta*, **298**, 884 (2019). DOI: 10.1016/j.electacta.2018.12.138
- [6] L.G. Bulusheva, E.O. Fedorovskaya, A.V. Okotrub, E.A. Maximovskiy, D.V. Vyalikh, X. Chen, H. Song, *Phys. Status Solidi B*, **248** (11), 2484 (2011). DOI: 10.1002/pssb.201100108
- [7] M. Ayiania, M. Smith, A.J.R. Hensley, L. Scudiero, J.-S. McEwen, M. Garcia-Perez, *Carbon*, **162**, 528 (2020). DOI: 10.1016/j.carbon.2020.02.065
- [8] A.A. Qaiser, M.M. Hyland, D.A. Patterson, *Synth. Met.*, **162** (11-12), 958 (2012). DOI: 10.1016/j.synthmet.2012.04.009
- [9] H.R. Tantawy, B.-A.F. Kengne, D.N. McIlroy, T. Nguyen, D. Heo, Y. Qiang, D.E. Aston, *J. Appl. Phys.*, **118** (17), 175501 (2015). DOI: 10.1063/1.4934851