

УДК 541.64

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2020.60.075>

Ярослав КОВАЛИШИН, Іванна ТЕРЕНЯК, Орест ПЕРЕВІЗНИК

ЄМНІСНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ МОДИФІКОВАНОГО ТА НЕМОДИФІКОВАНОГО ТЕРМОРОЗШИРЕНОГО ГРАФІТУ З ПОЛІАНІЛІНОМ

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: yaroslav.kovalyshyn@lnu.edu.ua*

*Модифіковано терморозширений графіт *n*-нітрофенілдіазоній тетрафторборатом із наступним відновленням нітрофенільних груп до амінофенільних. Електрохімічним методом синтезовано композити ПАн – графіт, ПАн – модифікований графіт при сталому значенні потенціалу 1 В. Визначено їх умовну густину та електричну провідність. Досліджено електрохімічну поведінку в 1 М розчині HCl та розраховано ємність синтезованих композитів.*

Ключові слова: поліанілін, терморозширений графіт, композит, модифікація поверхні, циклічна вольтамперометрія.

Вступ

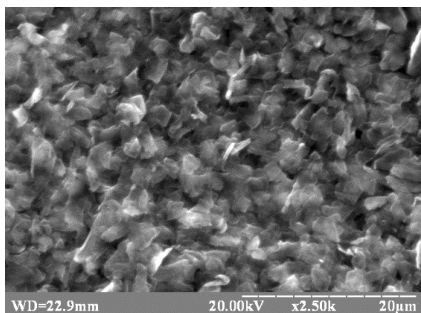
Застосування провідних матриць як основи для отримання композиційних матеріалів на основі поліаніліну (ПАн) дає змогу отримати матеріал, який може змінювати електропровідність зі зміною ступенів окиснення та протонування ПАн, що є визначальним чинником для його використання в різних областях (електрохімічному аналізі, джерелах струму, антистатичних покриттях та ін.) [1]. Використання графіту як компонента композиційних матеріалів на основі ПАн дозволяє поєднувати низький коефіцієнт тертя, високу електропровідність, механічну міцність і велику питому поверхню вуглецевих матеріалів [2, 3] з фізико-хімічними властивостями та реакційною здатністю ПАн. Поєднання електрохімічних властивостей ПАн з електропровідністю і високорозвиненою поверхнею вуглецевих матеріалів є, зокрема, основою створення високоємнісних електрохімічних конденсаторів [4], сенсорів [5], джерел струму [6], спеціальних покриттів [7] та ін. Крім того, сукупність електропровідних властивостей ПАн і вуглецевих матеріалів може призводити до синергетичного ефекту, який виражається, зокрема, у збільшенні електропровідності композиту порівняно з відповідними вихідними компонентами [8]. Відомо, що присутність вуглецевих матеріалів у полімеризаційній суміші впливає не тільки на процес полімеризації аніліну, а й на властивості продуктів, що утворюються [9].

Накопичений досвід отримання та вивчення властивостей матеріалів на основі поліспряжених полімерів і вуглецевих матеріалів свідчить про те, що для ефективного використання потенційних можливостей графіту принципово важливим є забезпечення високого ступеня дисперсності й однорідності розподілу вуглецевого наноматеріалу в полімерній фазі композиту. Для досягнення цього потрібна зміна властивостей поверхні, наприклад, створення на ній необхідних функціональних груп [10, 11].

Щоб поліпшити взаємодії між складовими композиту, ми вирішили до графіту хімічним шляхом приєднувати амінофенільні групи, які в ході синтезу композиту можуть вступати у реакцію окиснювальної конденсації з аніліном і утворювати поліанілін, хімічно зв'язаний з графітом. Вивчали вплив вмісту модифікованого і немодифікованого графіту на електричну провідність та ємнісні характеристики композитів, синтезованих електрохімічним методом *in situ* з різним вмістом графіту.

Методика експерименту

Анілін фірми «Aldrich» перед використанням переганяли під вакуумом у середовищі аргону. *n*-Нітроанілін, калій хлорид, гіпофосфіт натрію моногідрат – використовували реагенти марки «х.ч.». Соляна, сульфатна та тетрафторборатна кислота – використовували водні розчини з концентраціями 33, 92 and 48 %, відповідно. Графіт – терморозширений, марка ABC-81 «Superior Graphite».



Мікрофотографія графіту

4-нітробензендіазоній тетрафторборат (*n*-НФДТФБ) синтезували згідно з методикою [12].

Нітроцелюлозу отримують дією на очищену, розпушену і висушену целюлозу нітруючою сумішшю (сумішшю сірчаної та азотної кислот). Співвідношення маси суміші кислот і целюлози 100:1. Отриманий після нітрування продукт багатократно промивається дистильованою водою та висушується [13].

Для хімічного прищеплення фенільних груп до графіту як модифікатор використовували *n*-НФДТФБ. До 50 % (мас.) розчину гіпофосфіту натрію та 5 мМ *n*-НФДТФБ при постійному перемішуванні додавали графіт. Відновлення нітрофенільних груп до амінофенільних проводили кип'ятінням обробленого *n*-НФДТФБ графіту в 35 % хлоридній кислоті, додаючи металічний цинк. Модифікований графіт промивали дистильованою водою та ацетонітрилом і сушили у вакуумній печі за тиску 0,01 атм. і 35 °С до постійної маси. Для електрохімічного синтезу композитів готували суміш відповідних кількостей аніліну з модифікованим графітом (1; 2; 3; 5; 7,5; 10; 20 відсотків графіту від сумарної маси аніліну та графіту) в розчині HCl, кількість кислоти була в 2,5 раза більша за відповідну кількість моль аніліну.

Вихідна суміш піддавалась ультразвуковій обробці протягом 3 хвилин. Синтез композитів проводили в триелектродній комірці на дисковому платиновому електроді, діаметром 3 мм. Допоміжним електродом слугувала платинова пластинка площею 1 см^2 , а електродом порівняння насичений хлорсрібний. Перемішування реакційної суміші виконували шляхом барботування через неї аргону. Потенціал робочого електрода – 1,00 В. Синтез проводили протягом часу, необхідного для повного окиснення Ан. Після закінчення синтезу композити промивали дистильованою водою і сушили 12 годин у вакуумній шафі за тиску 0,01 атм і температури $70 \text{ }^\circ\text{C}$ [14].

Смнісні характеристики композитів ПАН – графіт оцінювали методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА). Наносили на графітовий електрод: 0,002 г попередньо розтертого в агатовій ступці композиту, накапували 10 мкл 1 % розчину нітроцелюлози в ацетоні, висушували за кімнатної температури. Електрохімічні вимірювання проводили методом циклічної вольтамперометрії в триелектродній комірці з обертовим дисковим електродом з графіту, впресованим у тefлонову обойму діаметром 3 мм. Допоміжним електродом слугувала платинова пластинка площею 1 см^2 , а електродом порівняння насичений хлорсрібний. Електрохімічну поведінку модифікованого композитом електрода досліджували у водному розчині 1,0 М НСІ за різних швидкостей сканування потенціалу (100, 75, 50, 20, 10, 5 мВ/с), межі розгортки потенціалу від -100 до $+800$ мВ, для розрахунків використовували десятий цикл сканування потенціалу [15].

Результати та обговорення

Електрохімічні характеристики композитів ПАН з модифікованим і немодифікованим графітом оцінювали методом ЦВА. Зразки відповідних вольтамперограм для досліджуваних композитів зображено на рис. 1–2.

Додавання графіту призводить до зростання струмів циклічних вольтамперограм: у випадку модифікованого графіту струми зростають у 2–3 рази, у випадку немодифікованого – у 6–10 разів, залежно від його вмісту у вихідній суміші. Також сила струмів збільшується зі зростанням швидкості сканування потенціалів.

Визначено умовну густину та електричну провідність зразків композитів спресованих у таблетки під тиском 250 кг/см^2 (рис. 3, 4).

Умовна густина композитів ПАН з модифікованим і немодифікованим графітом різко зростає зі збільшенням вмісту графіту від 0 до 5 %. При вмістах графіту понад 5 % густина композитів змінюється дуже слабо. В діапазоні вмістів графіту 0 % – 20 %, густина є найбільшою для композитів з вмістом графіту 5 % – 10 %. Очевидно, що у таких композитах щільність упаковки компонентів найвища і забезпечується найкраща взаємодія між ПАН та графітом. Варто також зазначити, що у випадку використання модифікованого графіту, густина композитів вища, ніж у композитів з немодифікованим графітом.

Аналіз залежності питомої провідності від вмісту модифікованого графіту свідчує те, що провідність композитів ПАН – графіт найбільше зростає зі збільшенням вмісту графіту від 1 до 10 %. У цьому інтервалі провідність зростає практично лінійно. Це свідчить про відсутність специфічних взаємодій між компонентами у синтезованих композитах, а також про те, що характер розподілу цих компонентів не змінюється зі зміною вмісту графіту. Треба відзначити набагато нижчу електропровідність композитів з модифікованим графітом.

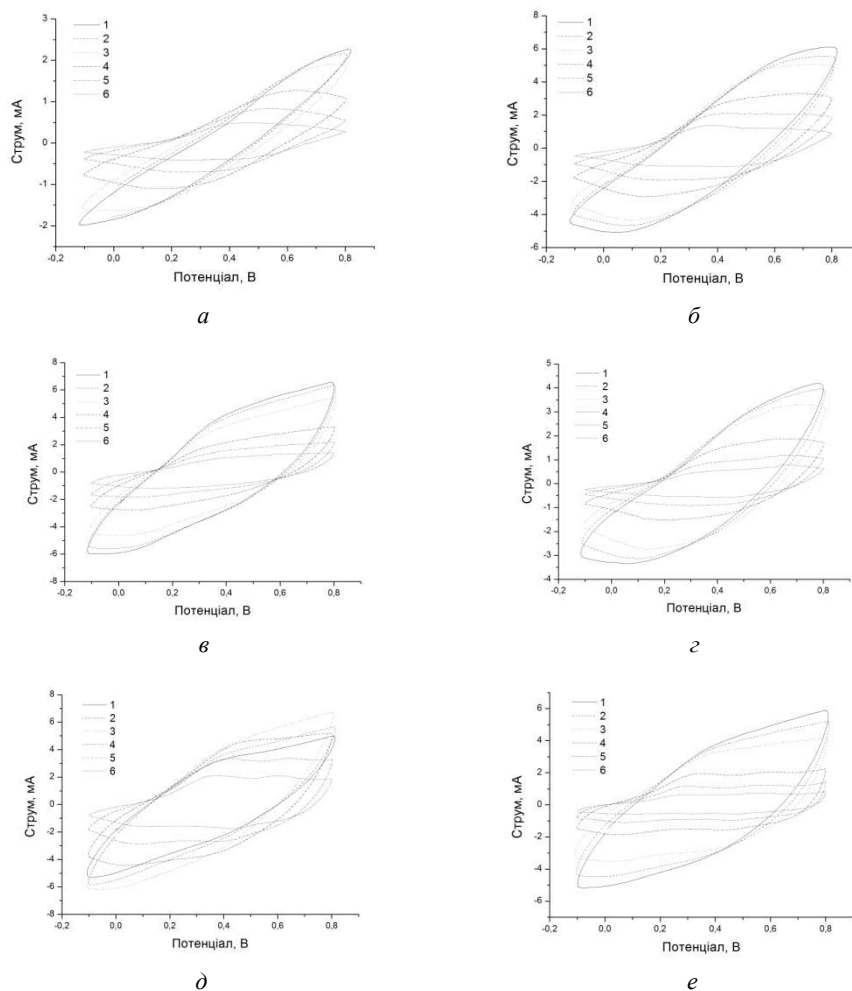


Рис. 1. ЦВА-криві графітового електрода модифікованого композитом: *a)* – PAN; *б)* – PAN – модифікований графіт (мас. 1 %); *в)* – PAN – модифікований графіт (мас. 3 %); *г)* – PAN – модифікований графіт (мас. 5 %); *д)* – PAN – модифікований графіт (мас. 10 %); *е)* – PAN – модифікований графіт (мас. 20 %) у 1,0 М НСІ за різних швидкостей розгортки потенціалу: 1 – 100 мВ/с; 2 – 75 мВ/с; 3 – 50 мВ/с; 4 – 20 мВ/с; 5 – 10 мВ/с; 6 – 5 мВ/с. Діапазон сканування потенціалів від – 100 до + 800 мВ.

Fig. 1. CVA curves of graphite electrode modified with a composite: *a)* – PAN; *b)* – PAN – modified graphite (wt. 1%); *c)* – PAN – modified graphite (wt. 3%); *d)* – PAN – modified graphite (wt. 5%); *e)* – PAN – modified graphite (wt. 10%); *f)* – PAN – modified graphite (wt. 20%) in 1.0 M HCl at different potential sweep rates: 1 – 100 mV/s; 2 – 75 mV/s; 3 – 50 mV/s; 4 – 20 mV/s; 5 – 10 mV/s; 6 – 5 mV/s. Potential scanning range from – 100 to + 800 mV.

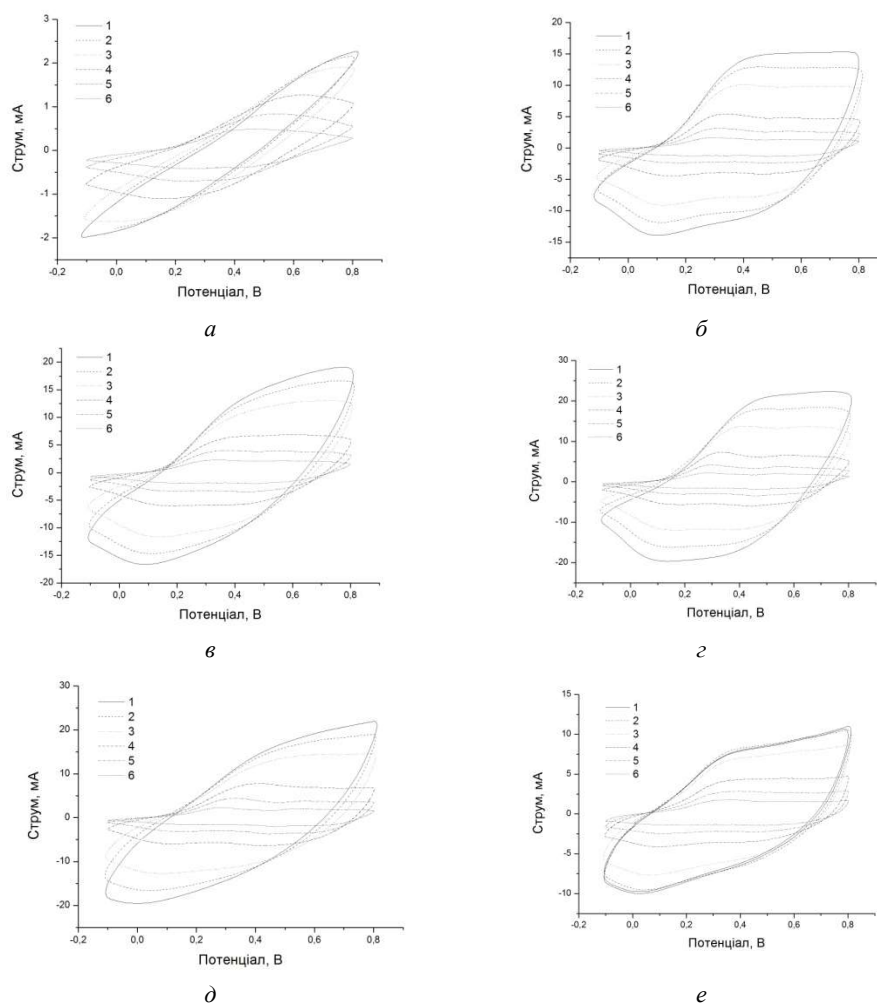


Рис. 2. ЦВА-криві графітового електрода модифікованого композитом: *a)* – ПАН; *б)* – ПАН – графіт (мас. 1 %); *в)* – ПАН – графіт (мас. 3 %); *г)* – ПАН – графіт (мас. 5 %); *д)* – ПАН – графіт (мас. 10 %); *е)* – ПАН – графіт (мас. 20 %) у 1,0 М НСІ за різних швидкостей розгортки потенціалу: 1 – 100 мВ/с; 2 – 75 мВ/с; 3 – 50 мВ/с; 4 – 20 мВ/с; 5 – 10 мВ/с; 6 – 5 мВ/с. Діапазон сканування потенціалів від – 100 до + 800 мВ.

Fig. 2. CVA curves of graphite electrode modified with a composite: *a)* – PAN; *b)* – PAN – graphite (wt. 1%); *c)* – PAN – graphite (wt. 3%); *d)* – PAN – graphite (wt. 5%); *e)* – PAN – graphite (wt. 10%); *f)* – PAN – graphite (wt. 20%) in 1.0 M HCl at different potential sweep rates: 1 – 100 mV/s; 2 – 75 mV/s; 3 – 50 mV/s; 4 – 20 mV/s; 5 – 10 mV/s; 6 – 5 mV/s. Potential scanning range from – 100 to + 800 mV.

Провідність композитів ПАн – немодифікований графіт найбільше зростає зі збільшенням вмісту графіту від 1 до 5 %. В цьому інтервалі провідність різко зростає, причому залежність має дещо нелінійний характер. Це свідчить про наявність слабких взаємодій між компонентами у синтезованих композитах, а також на те, що характер розподілу цих компонентів істотно не змінюється зі зміною вмісту графіту.

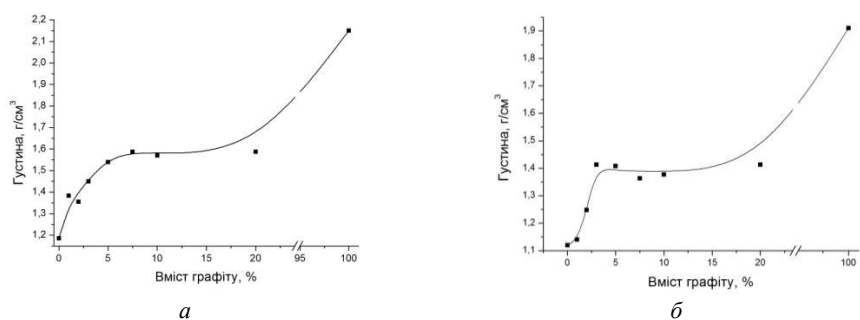


Рис. 3. Залежність умовної густини композитів від вмісту графіту (мас. %):
а) ПАн – модифікований графіт; б) ПАн – немодифікований графіт.

Fig. 3. Dependence of conditional density of composites from the graphite content (wt.%):
a) PAN - modified graphite; b) PAN – non modified graphite.

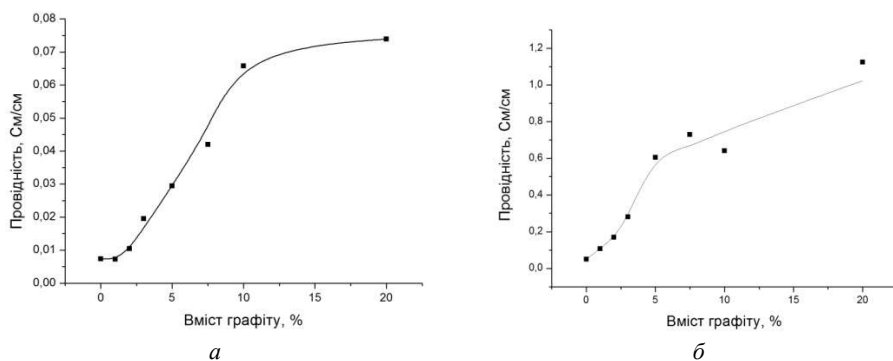


Рис. 4. Залежність питомої провідності композитів від вмісту графіту (мас. %):
а) ПАн – модифікований графіт ; б) ПАн – немодифікований графіт.

Fig. 4. Dependence of specific conductivity of composites from the graphite content (wt. %): a) PAN – modified graphite; b) PAN – non modified graphite.

На підставі результатів ЦВА було проведено розрахунок питомої ємності для досліджуваних систем. Для розрахунку використовували значення струмів максимуму окиснення при потенціалі 0,6 В. На рис. 5. зображено залежність питомої ємності отриманих електрохімічним синтезом композитів ПАн – модифікований графіт і ПАн – немодифікований графіт від вмісту графіту.

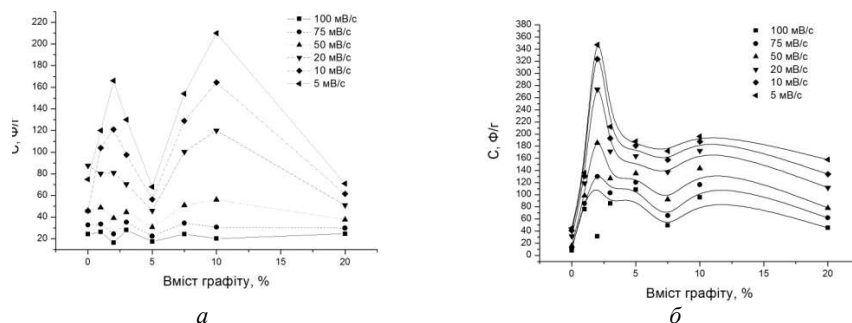


Рис. 5. Залежність питомої ємності композитів від вмісту графіту (мас. %) у 1,0 М НСІ за різних швидкостей сканування потенціалу: *а)* ПАН – модифікований графіт; *б)* ПАН – немодифікований графіт.

Fig. 5. Dependence of specific capacity for composites from the content of graphite (wt.%) in 1.0 M HCl at different rates of potential scanning: *a)* PAN – modified graphite; *b)* PAN – non modified graphite.

Для композиту з модифікованим графітом на отриманих кривих спостерігаються максимуми ємності композитів з вмістом графіту – 2 і 10 %. Положення максимуму може дещо змінюватись залежно від швидкості розгортки потенціалу.

Зростання ємності з вмістом наповнювача близько 2 %, можна пояснити збільшенням струмів окиснення – відновлення поліаніліну завдяки збільшенню кількості активних центрів полімеру, які можуть брати участь у редокс – процесах внаслідок зростання кількості контактів ПАН з електропровідною матрицею, побудованою графітом. Можливо деякий вплив також матиме зростання струмів заряджання ПЕШ за рахунок зростання вмісту графіту. Подальше зростання вмісту графіту до 5–7 % призводить до різкого збільшення густини, що буде супроводжуватись зменшенням питомої площі поверхні композиту і, відповідно, зменшенням ємності. У разі подальшого зростання вмісту графіту до близько 10 % умовна густина майже не змінюється. Оскільки в композиті зростає вміст більш щільного графіту, то, очевидно, внаслідок цього структура композиту стає дещо менш щільною. Це можна пояснити тим, що в цьому випадку утворюються агрегати графіту, покриті поліаніліном. Товщина шару ПАН внаслідок вищого вмісту графіту буде меншою, питома площа поверхні композиту збільшиться, і, відповідно, зросте ємність.

Подальше зростання вмісту графіту (понад 10 %) призводить до зменшення струмів, очевидно внаслідок того, що фарадеївські струми окиснення – відновлення ПАН зменшуються різкіше, ніж зростають струми заряджання ПЕШ внаслідок зростання кількості графіту.

Для композиту з немодифікованим графітом на отриманих кривих спостерігається максимум ємності композитів з вмістом графіту – 2 %. Положення максимуму може дещо змінюватись залежно від швидкості розгортки потенціалу.

Зростання ємності з вмістом наповнювача близько 2 % (рис. 5), можна пояснити збільшенням струмів окиснення – відновлення графіту за рахунок збільшення кількості активних центрів полімеру, які можуть брати участь у редокс – процесах внаслідок зростання кількості контактів ПАН з електропровідною матрицею,

побудованою графітом. Можливо деякий вплив також матиме зростання струмів заряджання ПЕШ.

Подальше зростання вмісту графіту (5–10 %) призводить до зменшення струмів, очевидно, внаслідок того, що фарадеївські струми окиснення-відновлення ПАН зменшуються різкіше, ніж зростають струми заряджання ПЕШ внаслідок зростання кількості графіту. Хоча і в цьому випадку теж можна відзначити появу невеликого максимуму з вмістом графіту близько 10 %. Причини цього можуть бути ті ж, що і у випадку модифікованого графіту.

Висновки

Модифікація поверхні графіту призвела до посилення взаємодії між складовими композиту, внаслідок чого ущільнилась його структура. У підсумку ємнісні характеристики композитів з модифікованим графітом, а також струми ЦВА та електрична провідність виявились нижчими порівняно з композитами з немодифікованим графітом.

Подяка

Наведені у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (держбюджетна тема «Синтез, фізико-хімічні та термодинамічні властивості нанорозмірних та наноструктурованих матеріалів для електрохімічних систем», державний реєстраційний номер: 0120U102184).

J. Mater. Sci.: Mater. Електрон

ЛІТЕРАТУРА

1. Polyaniline Blends, Composites, and Nanocomposites. Edited by: P.M. Visakh, Cristina Della Pina and Ermelinda Falletta. Elsevier Inc. 2018. 358 p. (<https://doi.org/10.1016/C2015-0-06537-6>).
2. Konwer S., Kalita A., Dolui K. Synthesis of expanded graphite filled polyaniline composites and evaluation of their electrical and electrochemical properties. J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2015. Vol. 22(8). P. 1154–1161. (<https://doi.org/10.1007/s10854-010-0276-7>).
3. Gadyal M.A., Venkatesh K.S. Synthesis of Polyaniline-Graphite Nano-Composites. Department of Materials Science Gulbarga University. 2015. Vol. 12. P. 85–88. (<http://doi.org/10.13005/msri/120114>).
4. Verma K.D., Sinha P., Banerjee S., Kar K.K. Characteristics of Electrode Materials for Supercapacitors. In: Kar K. (eds) Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I. Springer Series in Materials Science. 2020. Vol. 300. P. 269–285. (https://doi.org/10.1007/978-3-030-43009-2_9).
5. Akbar S. A. Doping Effect on Polyaniline/graphite Composite as Formaldehyde Gas Sensor. J. Physics: Conference Series. International Conference on Education, Science and Technology (ICON-EST 2018). 2018. Vol. 1232. P.1–5. (<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1232/1/012010>).
6. Wang H., Lin J., Shen Z. X. Polyaniline (PANi) based electrode materials for energy storage and conversion. J. Science: Advanced Materials and Devices. 2016. Vol. 1(3). P. 225–255. (<https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2016.08.001>).
7. Pratap V., Soni A.K., Siddiqui A.M. et al. Dielectric and Radar-Absorbing Properties of Exfoliated Graphite Dispersed Epoxy Composites. J. Elec. Mat. 2020. Vol. 49(6). P. 3972–3981. (<https://doi.org/10.1007/s11664-020-08118-6>).

8. Shen S.Z., Yang W., Donelson R. Simultaneous increase in conductivity and Seebeck coefficient in a polyaniline/graphene nanosheets thermoelectric nanocomposite. *Synth. Met.* 2012. Vol. 161. P. 2688–2692. (<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.09.044>).
9. Oueiny C., Berlioz S., Perrin F. Carbon nanotube – polyaniline composites. *Prog. Polym. Sci.* 2014. Vol. 39(4). P. 707–748. (<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.08.009>).
10. Mohamed M., Pinson J., Salmi Z. *Applied Surface Chemistry of Nanomaterials*. Nova Science Publishers. 2013. 361 p.
11. Pandurangappa M., Ramakrishnappa T., Compton R. Nitroazobenzene functionalized carbon powder: spectroscopic evidence for molecular cleavage. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2008. Vol. 3. P. 1218–1235.
12. Mulyak O.I., Hanushchak M.I. Tasks for carrying out laboratory and practical classes in organic chemistry. Textbook. manual. Lviv: LNU Publishing Center. I. Franko. 2004. 81 p. (in Ukrainian).
13. Ocheretenko L.Yu., Bardizh H.I., Zamakhovskaya S.S. Workshop on organic chemistry. Uman: VPC "Vizavi". 2012. 154 p. (in Ukrainian).
14. Kovalyshyn Ya., Konovska M., Milanese Ch., Saldan I., Serkiz R., Pereviznyk O., Reshetnyak O., Kuntz O. Electrochemical Properties of the Composites Synthesized from Polyaniline and Modified MWCNT. *Chem. Chem. Technol.* 2017. Vol. 11(3). P. 261–269. (<https://doi.org/10.23939/chcht11.03.261>).
15. Kovalyshyn Y., Konovska M., Krupak A., Milanese C., Saldan I., Reshetnyak O. Surface Modification of MWCNT and their Reaction with Aniline by Oxidative Condensation. *RRJChem (Research & Reviews: Journal of Chemistry)*. 2016. Vol. 5(3). P. 75–83.

SUMMARY

Yaroslav KOVALYSHYN, Ivanna TEREANYAK, Orest PEREVIZNYK

CAPACITIVE PROPERTIES OF MODIFIED AND NON MODIFIED THERMALLY EXPANDED GRAPHITE COMPOSITES WITH POLYANILINE

*Ivan Franko National University of Lviv
Kyryla and Methodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: yaroslav.kovalyshyn@lnu.edu.ua*

Modified thermally exfoliated graphite with p-nitrophenyldiazonium tetrafluoroborate, followed by reduction of nitrophenyl groups to aminophenyl ones. Composites PAN - graphite, PAN - modified graphite at a constant value of potential 1 V were synthesized by electrochemical method. Their conditional density and electrical conductivity were determined. The electrochemical behavior in 1 M HCl solution was investigated and the capacity of synthesized composites was calculated.

The conditional density of PAN composites with modified and non modified graphite increases sharply with increasing graphite content from 0 to 5%. At graphite contents higher than 5%, the density of composites varies very slightly. In the range of graphite contents 0% - 20%, the density is the highest for composites with a graphite content of 5% - 10%. In the case of modified graphite, the density of composites is higher than that of composites with non modified graphite.

Analysis of the dependence of the specific conductivity on the content of modified graphite indicates that the conductivity of PAN - graphite composites increases the most with increasing graphite content from 1 to 10%. In this interval, the conductivity increases linearly. This indicates the absence of specific interactions between the components in the synthesized composites, as well as the fact that the nature of the distribution of these components does not change with changes in the graphite content.

For a composite with modified graphite, there are two maximum capacities of composites with a graphite content of 2 and 10%. For a composite with non modified graphite on the obtained curves there is a maximum capacity of composites with a graphite content of 2%.

Modification of the graphite surface leads to increased interaction between the components of the composite, which resulted in the compaction of its structure. As a result, the capacitive characteristics of modified graphite composites, as well as CVA currents and electrical conductivity, were lower compared to composites with non modified graphite.

Keywords: polyaniline, exfoliated graphite, composite, surface modification, cyclic voltammetry.

Стаття надійшла 05.02.2020.
Після доопрацювання 21.02.2020.
Прийнята до друку 25.02.2020.