

УДК 541.6, 544.2, 544.032, 544.16, 544.65, 535.37

Нанокompозитные материалы на основе электропроводящих полимеров различного функционального назначения

В. Г. Кошечко, О. Ю. Посудиевский, Я. И. Курьсь, В. Д. Походенко

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: kurys@inphyschem-nas.kiev.ua

Обобщены результаты исследований по созданию, изучению строения, физико-химических и функциональных характеристик гибридных нанокompозиционных материалов на основе органических сопряженных электропроводящих полимеров — ЭПП (полианилина, полипиррола, политиофена и др.). Показано, что за счет взаимодействия составляющих компонент такие нанокompозиты могут проявлять новые функциональные свойства, что открывает широкие перспективы их использования в различных областях (химические источники тока, оптоэлектроника, электрокатализ и др.) для создания устройств нового поколения. Значительное внимание уделено нанокompозитам на основе ЭПП и различных 2D-материалов, полученных механохимическим и электрохимическим методами.

Ключевые слова: органические электропроводящие полимеры, гибридные нанокompозиты, 2D-материалы, физико-химические свойства, функциональные характеристики.

Химии органических сопряженных электропроводящих полимеров (ЭПП) с момента их открытия уделяется постоянно возрастающее внимание, обусловленное уникальным комплексом свойств этих материалов, среди которых электропроводность, редокс-активность, люминесценция и др. [1]. В последние годы объектом интенсивных научных разработок являются наноструктурированные материалы, поскольку они часто демонстрируют характеристики, недостижимые для их массивных и даже микроструктурированных аналогов. Наноструктурированные ЭПП могут быть получены в виде дисперсий или порошков, состоящих из наночастиц или их агрегатов, а также в виде композитных наноматериалов [2—4]. В последнем случае при использовании различных неорганических соединений получают органо-неорганические гибридные нанокompозиты (ГНК), которые вызывают значительный научный интерес благодаря новизне и перспективам практического применения. В таких ГНК возможно проявление синергизма свойств органической и неорганической компонент за счет взаимодействия между ними, обусловленного электронной природой ЭПП, и соответственно достижение оптических, электрических и фотолюминесцентных характеристик, ионного транспорта, переноса энергии, электрохимической активности, селективности сенсорного отклика и т. д., повышающих перспективу практического использования [2—11].

Исследования наноструктурированных ЭПП и ГНК на их основе, известные в литературе, посвя-

щены наноматериалам, полученным во многих случаях традиционным золь-гель методом [2—11]. Результаты этих исследований показали, что указанные нанокompозиты могут иметь новые функциональные свойства, однако их стабильность и технологичность способа получения наноматериалов являются несовершенными. В настоящей работе кратко представлены наиболее важные результаты нашего поиска и разработок как новых, более эффективных способов создания ГНК, в частности с использованием механохимического метода, так и исследования строения, физико-химических и функциональных характеристик полученных оригинальных наноматериалов [12—34].

Гибридные нанокompозиты на основе ЭПП в качестве катодов литиевых аккумуляторов

Принцип действия ГНК в качестве катодов литиевых аккумуляторов (ЛА) заключается в сочетании полезных свойств обеих компонент — большой удельной емкости, высокого редокс-потенциала, циклируемости неорганической компоненты, а также электронной электропроводности, редокс-активности, пластичности и других свойств ЭПП. В таких нанокompозитах ЭПП может способствовать стабилизации структуры неорганической матрицы при интеркаляции-деинтеркаляции ионов лития в процессе разряда-заряда, а также повышению эффективности использования ее редокс-центров и циклирования благодаря улучшению транспорта ионов лития и собственной электронной проводимости.

Структура ГНК на основе ЭПП существенным образом зависит от природы неорганической компоненты. В том случае, когда она представлена 3D-наночастицами, которые сформированы плотноупакованными атомами или ионами, обе компоненты материала в равной степени диспергированы на наноразмерном уровне и ГНК имеют структуру типа ядро-оболочка. Если же наночастицы неорганической компоненты характеризуются слоистой структурой и взаимодействие между слоями обеспечивается относительно слабыми силами Ван-дер-Ваальса, возможно внедрение макромолекул ЭПП в межслоевое пространство наночастиц, которое приводит к образованию нанокompозитов типа гость-хозяин или нанокompозитов интеркаляционного типа. Следует отметить, что ЭПП могут быть использованы для создания эффективных нанокompозитных материалов для катодов ЛА со структурой обоих типов.

Среди известных катодных материалов оксид ванадия (V_2O_5) характеризуется одним из самых высоких значений теоретической удельной емкости (294 А·ч/кг). Ранее нами изучено влияние природы ЭПП на длительное циклирование механохимически полученных двухкомпонентных ГНК (мх-ГНК) со структурой гость-хозяин (ЭПП/ V_2O_5) как катодных материалов ЛА в интервале потенциала 2,0—4,0 В отн. Li/Li^+ и показано, что наибольшей удельной емкостью и стабильностью циклирования обладают нанокompозиты на основе полипиррола (ППи), которые могут иметь разрядную емкость выше 200 А·ч/кг в течение по крайней мере ста циклов заряда-разряда при удельном токе 20 А/кг [12]. Однако указанные нанокompозиты ППи/ V_2O_5 недостаточно стабильны, поскольку их емкость уменьшается при циклировании с 350 до 202 А·ч/кг.

Для улучшения стабильности электрохимических характеристик ГНК типа гость-хозяин нами использованы два подхода. В рамках одного из них с целью повышения скорости переноса ионов лития в катод ЛА на основе ГНК дополнительно применено введение макромолекул ион-проводящего полимера полиэтиленоксида (ПЭО) внутрь межслоевых галерей наночастиц ГНК. Как показали исследования длительного циклирования заряда-разряда полученных ГНК в интервале потенциала 2,0—4,0 В отн. Li/Li^+ [13], результат которых приведен на рис. 1, а, одновременное присутствие в межслоевых галереях полимеров с различным типом электропроводности (электронным и ионным) обеспечивает превосходство трехкомпонентного мх-ГНК по стабильности циклирования, особенно при больших значениях тока заряда-разряда [13]. Можно полагать, что наблюдаемый эффект связан с влиянием присутствия ион-проводящего полимера, а не структурного фактора, по-

скольку согласно данным рентгеновской дифракции высота галерей в трехкомпонентном ГНК в сравнении с двухкомпонентным ГНК даже несколько меньше, по-видимому, вследствие взаимодействия между органическими макромолекулами [12, 13].

Формирование рассматриваемых мх-ГНК типа гость-хозяин основано на интеркаляционной полимеризации пиррола и сопровождается частичным восстановлением неорганической компоненты. В рамках другого подхода, который подробно рассмотрен в работе [14], мы предположили, что уменьшение степени восстановления может привести к увеличению удельной емкости мх-ГНК и повышению их стабильности при циклировании. На рис. 1, б приведены данные по циклированию мх-ГНК ППи_{0,05} V_2O_5 до и после мягкой термообработки в атмосфере кислорода в интервале потенциала 2,0—4,0 В отн. Li/Li^+ , которые свидетельствуют о значительном повышении стабильности ГНК в результате такой термообработки, причем величина емкости термообработанного ГНК близка к величине теоретического предела для V_2O_5 , указанного выше.

Одним из практически используемых катодных материалов ЛА является $LiFePO_4$ (LFP), основным недостатком которого является низкая электропроводность. Наиболее часто используемым способом преодоления этого является получение LFP в наноразмерном виде и покрытие наночастиц электропроводящим углеродным слоем с формированием нанокompозитов типа ядро-оболочка [35]. Однако недостаток таких нанокompозитов состоит в инертности материала оболочки к электрохимическому внедрению ионов лития в LFP (рабочий диапазон 4,2—2,7 В отн. Li^+/Li), что приводит к снижению удельной емкости нанокompозитного катода в целом. В этом отношении ЭПП, в частности полианилин (ПАни), являются более перспективной альтернативой в качестве материала оболочки. В работе [15] нами предложен механохимический способ получения нанокompозитов на основе LFP и ПАни (LFP@ПАни). Выбор ПАни обусловлен практическим совпадением интервалов электрохимической активности обеих компонент нанокompозитов. На рис. 1, в приведены результаты длительного циклирования заряда-разряда нанокompозита LFP@ПАни с 15 % содержанием ЭПП (LFP@ПАни_{0,15}). Важно отметить следующее [15]: во-первых, номинальная удельная емкость LFP@ПАни_{0,15} при скорости заряда-разряда C/5 составляет 163 А·ч/кг и превосходит аналогичный показатель индивидуального LFP; во-вторых, не наблюдается снижения емкости нанокompозита после 200 циклов полного заряда-разряда; в-третьих, полученный нанокompозит характеризуется высокими скоростными характеристиками (рис. 1,

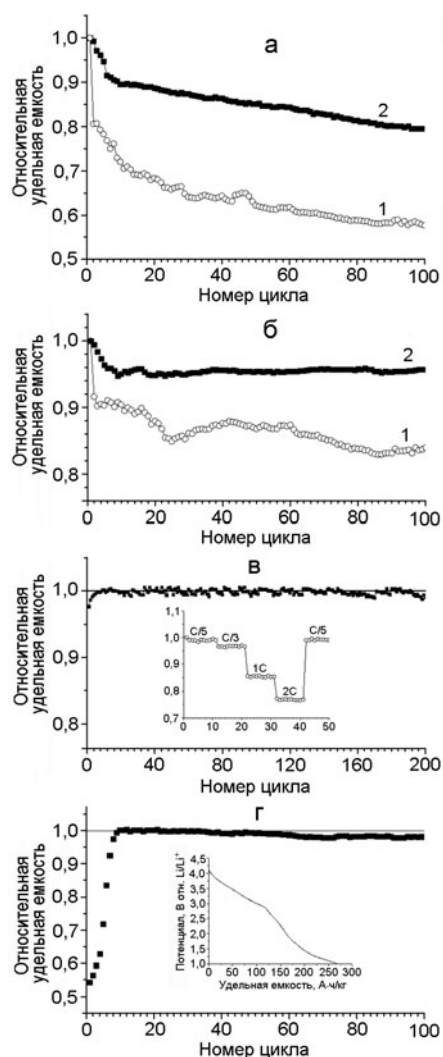


Рис. 1. Циклирование заряда-разряда различных мх-ГНК: *a* — $\text{PPI}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$ (1) и $\text{PPI}_{0,1}\text{PEO}_{0,15}\text{V}_2\text{O}_5$ (2) [13]; *б* — $\text{PPI}_{0,05}\text{V}_2\text{O}_5$ до (1) и после (2) термообработки [14]; *в* — $\text{LFP@PANI}_{0,15}$; *г* — $\text{MoS}_2@\text{PANI}$.

в, вставка), которые не уступают различным образцам нанокompозитов на основе LFP и углерода [35].

Если в случае нанокompозитов LFP@PANI наблюдалось соответствие областей потенциала электрохимической активности обеих компонент, то для нанокompозитов на основе PANI и MoS_2 ($\text{MoS}_2@\text{PANI}$), которые получены нами механохимическим способом [16], эти области почти не перекрываются (MoS_2 может обратимо интеркалировать-деинтеркалировать ионы Li^+ в интервале потенциала 1,0—3,0 В отн. Li/Li^+ с удельной емкостью ~ 140 А·ч/кг, а областью основной электрохимической активности PANI с теоретической емкостью ~ 145 А·ч/кг является диапазон 2,7—4,2 В отн. Li/Li^+). Это послужило основой для нашего предположения о возможности создания электродного материала с широким окном

редокс-активности и соответственно большой удельной емкостью [16]. Следует отметить, для получения нанокompозита мы использовали MoS_2 , наноструктурированный при помощи механохимической обработки массивного MoS_2 в присутствии твердого расслаивающего агента без растворителя, так что нанокompозит имеет структуру ядро-оболочка, но в отличие от нанокompозитов LFP@PANI , рассмотренных выше, толщина оболочки существенно больше. При создании нанокompозитов также предполагалось, что 2D-природа наночастиц неорганической компоненты окажет положительное влияние на электрохимическую активность ЭПП. На рис. 1, *г* приведены результаты длительного циклирования заряда-разряда нанокompозита $\text{MoS}_2@\text{PANI}$ с одинаковым содержанием компонент. Из рисунка следует, что емкость нанокompозита $\text{MoS}_2@\text{PANI}$ при скорости заряда-разряда C/10 достигает 263 А·ч/кг, т. е. почти в два раза превышает суммарную емкость индивидуальных компонент (с учетом вклада компонент в состав нанокompозита). Это подразумевает, что нами впервые достигнута удельная емкость PANI в нанокompозите, которая примерно в два раза превышает его теоретическую емкость (см. выше), соответствующую степени допирования 0,5 на одно мономерное звено.

Гибридные нанокompозиты на основе ЭПП для оптоэлектронных устройств

Гибридные нанокompозиты ЭПП с окисленным графеном. Одним из путей повышения функциональности ЭПП является использование полимерных допантов. Классическим примером этому может служить полиэтилендиокситиофен : полистиролсульфонат (ПЭДОТ : ПСС), который коммерчески доступен в виде водных дисперсий и широко применяется в качестве материала функциональных слоев различных оптоэлектронных устройств. Существенным недостатком ПЭДОТ : ПСС является нестабильность его водных дисперсий во времени, что обуславливает актуальность создания альтернативных полимерных материалов. Среди таких материалов наше внимание привлек PANI (более дешевый и доступный, чем ПЭДОТ), допированный поли(2-акриламид-2-метил-1-пропансульфоновой кислотой) (PANI-ПАМПСК), а также нанокompозиты на его основе с механохимически полученным частично окисленным графеном (oGr), степень окисления которого невелика, что обуславливает его достаточно высокую электропроводность и способность формировать стабильные дисперсии в воде. Как показали результаты проведенных исследований, эти новые нанокompозитные материалы могут быть перспективной заменой ПЭДОТ : ПСС в оптоэлектронных устройствах [17].

На рис. 2, а, б приведены характеристики токовой и световой эффективности образцов светоизлучающих диодов (СИД), созданных с использованием полупроводникового ЭПП поли(2-метокси,5-этил-2-гексилокси-*n*-фениленвинилена) в качестве материала излучающего слоя и указанных выше материалов на основе ПАни — ПАни-ПАМПСК и ПАни-ПАМПСК/оГр в качестве слоя транспорта дырок. Характеристики СИД были нормированы относительно показателей образцов СИД на основе ПЭДОТ : ПСС. Представленные данные свидетельствуют о том, что применение нанокompозитов ПАни-ПАМПСК и ПАни-ПАМПСК/оГр в качестве материала транспортного слоя позволяет создавать светоизлучающие гетероструктуры, которые по своей эффективности лишь немного уступают характеристикам СИД с ПЭДОТ : ПСС. Поскольку содержание оГр в нанокompозите всего лишь 1 %, что ниже порога перколяции, наблюдаемые более высокие функциональные характеристики СИД с ПАни-ПАМПСК/оГр в сравнении с ПАни-ПАМПСК могут быть связаны не с увеличением электропроводности нанокompозита, а с тем, что оГр способствует увеличению работы выхода электрона в нанокompозите в сравнении с индивидуальным полимерным материалом.

Выше отмечалось, что водные дисперсии оГр для создания нанокompозитов ПАни-ПАМПСК/оГр получены с использованием механохимического окисления графита [18]. Как показали проведенные нами исследования, механохимический синтез позволяет весьма эффективно получать с высоким выходом однослойных частиц не только оксид графена, стабильные водные дисперсии которого способны формироваться без применения ультразвука [19, 20] благодаря составу фракций, который отличается от получаемого по методу Хаммерса [21], но и графен [22], а также ряд других графеноподобных материалов — дихалькогениды переходных металлов [23], нитрид бора [24] и т. п., перспективных как в индивидуальном виде, так и в нанокompозитах на их основе, в том числе с ЭПП, для создания устройств различного функционального назначения. В частности, применение нанокompозита ПАни-ПАМПСК/оГр в качестве материала транспортного слоя полимерных солнечных элементов на основе ЭПП, рассмотренное в работе [25], показало, что добавление оГр в ЭПП может почти в 1,5 раза увеличивать эффективность устройства за счет улучшения переноса заряда.

Фотолюминесцентные гибридные нанокompозиты ЭПП. Исследование влияния степени упорядоченности ЭПП на эффективность оптоэлектронных устройств на их основе представляет важную задачу в связи с тем, что морфология ЭПП может непосредственно влиять на энергию электронных зон,

транспорт носителей заряда и энергии, люминесцентные характеристики материала. Одним из известных подходов для достижения увеличения квантовой эффективности фотолюминесценции (ФЛ) ЭПП является создание условий, в которых взаимодействие между макромолекулами будет ограничено вследствие их внедрения в каналы мезопористой диэлектрической (например, кремнеземной) матрицы. Однако этот путь является достаточно сложным, поскольку требует предварительного синтеза мезопористых неорганических матриц, а содержание ЭПП в таких ГНК часто невелико или же только часть макромолекул находится в условиях пространственного ограничения.

С учетом этого нами изучена возможность создания нового подхода, основанного на использовании в качестве указанных каналов пор, которые формируются при самосборке наночастиц кремнезема в процессе удаления растворителя [26, 27]. В таких системах могут формироваться ГНК со структурой ядро-оболочка, ядро которых состоит из непористого диэлектрика, а оболочка образована тонким слоем макромолекул ЭПП. В качестве ЭПП для получения таких нанокompозитов исследованы, в частности, полимеры на основе замещенного полипарафениленвинилена (МЕН-PPV) [26].

В результате проведенных исследований впервые показана возможность достижения пространственного ограничения ЭПП в нанокompозитных пленках на основе МЕН-PPV и непористых наночастиц пирогенного кремнезема (О300) [26]. Подтверждением этому является наличие значительных изменений в спектрах ГНК (рис. 2, в) — увеличение ширины оптической щели, синий сдвиг положения максимума ФЛ, ослабление вибронной структуры и рост интегральной интенсивности — в сравнении со спектрами индивидуального ЭПП (рис. 2, в, вставка). По сравнению с ранее известными ГНК на основе мезопористых неорганических матриц полученные нанокompозиты характеризуются не только простотой получения, но и существенно большими спектральными изменениями [26]. Показано, что основная эмиссия ЭПП в нанокompозитах О300@МЕН-PPV обусловлена вибронными 0—0-переходами, тогда как 0—1-переходы, связанные с агрегатными состояниями макромолекул, подавлены вследствие эффекта пространственного ограничения. Установлено значительное уменьшение в таких нанокompозитах величины фактора Хуанга — Риса, который описывает силу электронно-фононного взаимодействия, что позволило сделать вывод о том, что наблюдаемые спектральные изменения являются следствием фиксирования торсионных мод из-за про-

пространственного ограничения цепей ЭПП в полученных материалах [26].

Недостатком нанокompозитных пленок O300@МЕН-PPV, рассмотренных в работе [26], является их неоднородность, которая может быть вызвана плохой диспергируемостью используемого наноразмерного кремнезема в органических растворителях и слабым взаимодействием ЭПП с его поверхностью, что затрудняет их применение для создания оптоэлектронных устройств. В работе [27] показано, что одним из возможных путей решения этой проблемы является использование кремнезема, поверхность наночастиц которого функционализирована гидрофобными органическими группами, которые способствуют диспергированию кремнезема в неполярных органических растворителях, а также могут участвовать в π – π -взаимодействии с макромолекулами ЭПП (сопряженного кополимера SuperYellow). Как свидетельствуют результаты изучения пленок полученного нанокompозита, они характеризуются существенно большей однородностью, а эффект пространственного ограничения макромолекул ЭПП в них сохраняется (рис. 2, з): при переходе от индивидуального SuperYellow к нанокompозиту на его основе наблюдается гипсохромный сдвиг положения максимума ФЛ, а также возрастание интегральной интенсивности ФЛ в 4 раза, что в 1,5 раза больше в сравнении с эффектом, который имеет место в случае аналогичного нанокompозита на основе немодифицированного кремнезема.

Обнаруженные отличия спектров ФЛ, очевидно, обусловлены изменением конформации макромолекул SuperYellow вследствие их пространственного ограничения между соседними наночастицами модифицированного кремнезема, которая в сравнении с пленкой индивидуального кополимера характеризуется длиной сопряжения в относительно более коротких участках цепи, что обуславливает наблюдаемый синий сдвиг спектров, а также значительный рост интенсивности ФЛ.

Величина гипсохромного сдвига спектра ФЛ нанокompозита относительно спектра исходного SuperYellow аналогична установленному для материалов на основе МЕН-PPV в работе [26], что может быть связано с подобием химического строения кополимера SuperYellow и МЕН-PPV, которые являются замещенными полипарафениленвиниленами.

Иным способом повышения эффективности ФЛ полупроводниковых ЭПП является реализация механизма металл-усиленной флуоресценции. В работе [28] такой эффект нами был использован для усиления ФЛ нанокompозитов на основе сопряженного кополимера SuperYellow и наночастиц золота (нч-Au), полученных различными способами. При

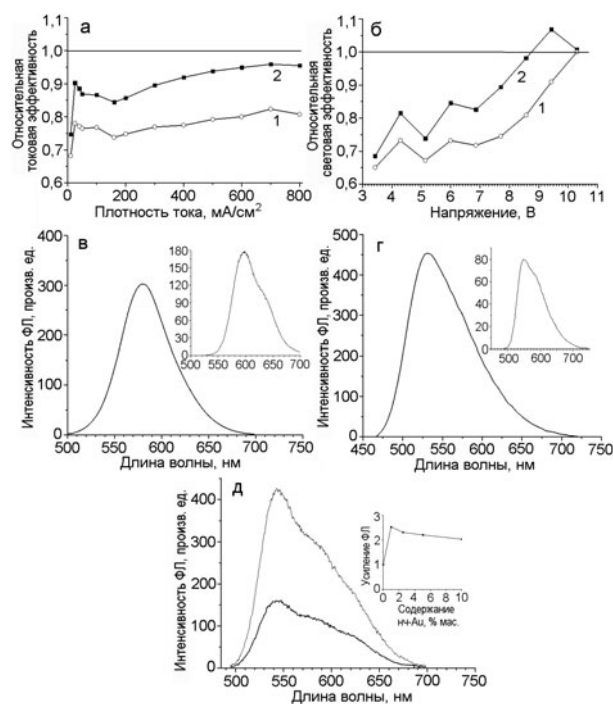


Рис. 2. Токовая (а) и световая (б) эффективность светодиодов на основе ПАни-ПАМПСК (1) и ПАни-ПАМПСК/оГр (2); ФЛ-спектры ГНК на основе непористого кремнезема и МЕН-PPV (в) или SuperYellow (г) (вставки — ФЛ-спектры индивидуальных полимеров); ФЛ-спектры ГНК на основе SuperYellow и нч-Au (д) (вставка — зависимость коэффициента усиления ФЛ от количества нч-Au в ГНК).

этом показано, что введение нч-Au в полимерную матрицу не приводит к изменению формы спектра ФЛ SuperYellow, как это имело место в случае пространственного ограничения, рассмотренного выше. Вместе с тем в зависимости от содержания нч-Au в нанокompозите интенсивность ФЛ можно повысить в 2,5 раза (рис. 2, д, вставка).

Электрохимически полученные графеновые материалы и композиты ЭПП — восстановленный оксид графена для электрохимического детектирования биомаркеров

Наряду с механохимическим [19—22], одним из перспективных подходов, позволяющих получать графеновые материалы достаточно просто, в экологически благоприятных условиях и с возможностью управления их характеристиками, является электрохимический синтез [36, 37]. В частности, анодную эксфолиацию графитового электрода, имеющую ряд преимуществ перед катодной, наиболее часто проводят в водных электролитах на основе серной кислоты или неорганических сульфатов [36]. Мы

предположили, что более эффективную электрохимическую эксфолиацию графита можно осуществить в растворах ароматических карбоновых кислот или их солей, поскольку их использование в качестве фоновых электролитов может обеспечивать более эффективную интеркаляцию соответствующих анионов в межслоевое пространство графита вследствие нековалентного π — π -взаимодействия с участием ароматических фрагментов таких кислот (солей) и, как следствие, облегчать расслоение графитового электрода. Не менее важно и то, что при высоких анодных потенциалах карбоксилат-анионы способны претерпевать декарбоксилирование, а выделяющийся при этом CO_2 может не только способствовать разделению графеновых слоев, но и влиять на природу и количество кислородсодержащих дефектов в графеновых листах.

Перспективность указанного подхода показана в работе [29], где изучена возможность эксфолиации графитового электрода в водных растворах бензоата натрия (в присутствии и в отсутствие Na_2SO_4) в условиях электролиза с импульсным изменением потенциала поляризации электрода (+3 и -1,5 В отн. Ag/AgCl), обеспечивающего быстрый переход от процесса интеркаляции к деинтеркаляции анионов. Проведение такого процесса позволило получить многослойные графены (MLG) с латеральным размером частиц до нескольких микрометров (рис. 3, а, вставка), содержащих преимущественно 11—13 единичных графеновых слоев (MLG1, при использовании электролита 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$) и ~18—21 (MLG2, 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ + 0,1 М Na_2SO_4). Важной особенностью MLG является незначительное содержание в них кислородсодержащих дефектов, причем варьирование состава электролита дает возможность изменять соотношение C/O от 9 в MLG1 (близком для химически или электрохимически восстановленного оксида графена (ОГ) [37]) до 25 в MLG2. Благодаря невысокой степени окисления MLG их использование как электродных материалов может обеспечивать достаточно быстрый гетерогенный перенос электрона без необходимости восстановления кислородсодержащих групп, как это имеет место в случае ОГ [37]. В частности, как показано нами в работе [29], полученные графеновые материалы могут представлять значительный интерес при их применении для детектирования различных электрохимически активных веществ-биомаркеров (индикаторов физиологических и патологических биологических процессов), что важно в том числе для диагностики биологического состояния организма. Модифицирование золотого электрода MLG по сравнению с электрохимически восстановленным ОГ (ЭВОГ) позволяет обеспечить существенное сниже-

ние перенапряжения в процессе электрохимического окисления таких важных биомаркеров, как аскорбиновая кислота (АК) (MLG1 и MLG2) (рис. 3, а) и β -никотинамидадениндинуклеотид (NADH) (MLG2) [29]. Это может быть связано с меньшим общим количеством кислородсодержащих групп в MLG, что обеспечивает достаточно высокую электропроводность пленки MLG и, как следствие, скорость гетерогенного переноса электрона. Кроме того, как показали проведенные нами исследования [29], MLG содержит эпоксидные, альдегидные и карбонильные группы, которые могут выступать каталитически активными центрами, в отличие от ЭВОГ, в котором доминируют гидроксильные и карбоксильные группы, а большинство остальных кислородсодержащих фрагментов удаляется во время его получения из ОГ путем электрохимического восстановления [37].

Учитывая, что не только графеновые материалы, но и некоторые ЭПП способны выступать в качестве электрокатализаторов окисления различных биомаркеров, мы предположили, что за счет совместного каталитического действия полимера и углеродного материала наноконкомпозиты ЭПП/графеновый материал смогут проявлять большую каталитическую активность в процессах окисления биомаркеров по сравнению с отдельными компонентами. Такой эффект нами наблюдался в работе [30], где в качестве электрокатализаторов реакций окисления NADH и АК использованы гибридные композиты на основе ЭВОГ и сопряженных полимеров на основе *o*-аминофенола (ПОАФ) и *o*-фенилендиамина (ПОФДА). Установлено, что окисление АК и NADH на Au-электродах, модифицированных ЭВОГ/ПОАФ и ЭВОГ/ПОФДА, проходит при меньшем перенапряжении по сравнению с электродами, модифицированными индивидуальными компонентами, что может быть следствием синергетического действия полимера и ЭВОГ в гибридной пленке. При этом полимер обеспечивает эффективное взаимодействие между активными центрами ПОАФ (или ПОФДА) и адсорбированными молекулами NADH и АК, а ЭВОГ — быстрый гетерогенный перенос электрона и высокую электрохимически активную площадь поверхности.

Как известно, модифицирование однослойных или многослойных графенов различными гетероатомами, в частности азотом, позволяет целенаправленно изменять их электронное строение и, как следствие, функциональные свойства [36, 37], что обуславливает актуальность разработки новых эффективных способов получения таких 2D-материалов. В работе [31] нами показана возможность осуществления одностадийного электрохимического получения многослойного (преимущественно 7—9 слоев) графена, модифицированного атомами азота (N-MLG) с

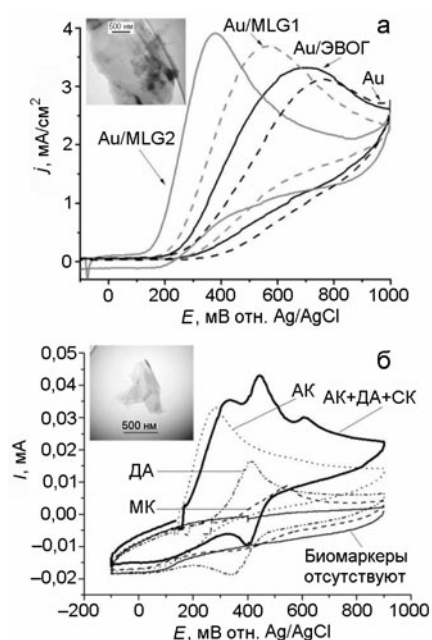


Рис. 3. *а* — Циклические вольтамперограммы (ЦВА) немодифицированного Au-электрода и модифицированного графеновыми материалами в электролите 1 М КСl + 20 мМ АК [29] (вставка — ТЭМ-изображение частиц MLG2); воспроизведен с разрешения The Royal Society of Chemistry; *б* — ЦВА GC-электрода, модифицированного N-MLG в присутствии и в отсутствие соответствующих биомаркеров (1 мМ ДА, 5 мМ АК, 8 мМ МК) или их смеси в 0,1 М КСl [31] (вставка — ТЭМ-изображение частиц N-MLG).

небольшим количеством кислородсодержащих дефектов ($C/O \approx 17$). Для успешной реализации данного подхода, в отличие от эксфолиации графита в присутствии карбоновых кислот или их солей [29], нами использован новый электролит — водный раствор NaN_3 с корректировкой режима электролиза с импульсным изменением потенциала поляризации электрода (+4 и 0 В отн. Ag/AgCl). Использование в данном процессе азид-ионов обеспечивало не только эффективную эксфолиацию графита за счет анодного их разряда с выделением азота (рис. 3, *б*, вставка), но и одновременную функционализацию графеновых листов атомами азота в результате частичного катодного разложения N_3^- с образованием аммиака — источника азота для допирования графена *in situ* [36]. Привлекательностью разработанного способа N-модификации графена может быть не только его простота, но и возможность целенаправленного регулирования содержания азота путем изменения концентрации электролита. Так, увеличение концентрации электролита от 0,1 до 2,0 М позволяет повысить содержание азота в N-MLG от 0,2 до 0,9 %. Одним из доказательств успешной функционализации атомами азота является установленная для

N-MLG, в отличие от MLG, активность в процессе электрохимического восстановления кислорода, сопоставимая с установленной для N-модифицированных графенов, полученных другими методами [38]. Использование N-MLG для модифицирования стеклографитовых (GC) электродов позволяет эффективно детектировать такие биомаркеры, как допамин (ДА), АК и мочевую кислоту (МК), причем значительная разница в величине потенциалов окисления данных аналитов при одновременном присутствии их в электролите (рис. 3, *б*) указывает на возможность применения N-MLG в электрохимическом анализе ДА, АК и МК в их смесях, например в биологических жидкостях [31].

Наноконпозиты на основе ЭПП в качестве электрокатализаторов восстановления кислорода и выделения водорода

Реакция восстановления кислорода (РВК) является важным электрохимическим процессом, при реализации которого, в частности в низкотемпературных топливных ячейках и металл-воздушных источниках тока, необходимым условием является использование электрокатализаторов, обычно на основе платины [3, 38, 39]. С учетом высокой стоимости платины и ограниченности ее ресурсов привлекательным является получение высокоактивных электрокатализаторов РВК, не содержащих благородных металлов [38]. Следует выделить два класса таких электрокатализаторов, для создания которых в последнее десятилетие успешно используются ЭПП (в подавляющем большинстве ПАни и ППи). Это металл-полимерные наноконпозиты на основе азотсодержащих ЭПП, кобальта и углеродной подложки (ЭПП-Со/С) — миметики Со-содержащих порфиринов (впервые предложенные в работе [40]), а также так называемые Me-N-C-катализаторы (Me = Fe и/или Со), получаемые высокотемпературной обработкой азотсодержащих ЭПП в качестве доноров азота, а часто и углерода, солей Со и/или Fe и наноразмерных углеродных материалов [38, 39].

С учетом этого нами изучена возможность замены ПАни и ППи в металл-полимерных наноконпозитных электрокатализаторах ЭПП-Со/С на их структурные аналоги — ПОФДА и поли-*m*-фенилендиамин (ПМФДА) [32], обладающие высоким содержанием ненасыщенных атомов азота, а также полииндол (ПИИ) [33], характеризующийся высокой электрохимической стабильностью и устойчивостью к гидролитической деградации, что могло бы обеспечить функциональные преимущества таких ЭПП-Со/С-электрокатализаторов.

Наноконпозиты ПОФДА-Со/С и особенно ПМФДА-Со/С (рис. 4, а) проявляют достаточно высокую электрокаталитическую активность в РВК в 0,05 М H_2SO_4 (потенциал появления каталитического тока $E_{\text{onset}} \approx 430\text{--}530$ мВ; потенциал максимума каталитического тока $E_{\text{max}} \approx 115\text{--}325$ мВ, отн. обратимого водородного электрода (RHE) [32]) и стабильны в процессе функционирования. Следует отметить, что активность таких металл-полимерных электрокатализаторов превышает установленную в работе [41] для аналога на основе ПАни ($E_{\text{onset}} \approx 420$ мВ; $E_{\text{max}} \approx -10$ мВ, отн. RHE), что может быть следствием более эффективного формирования и/или увеличения количества в них C/CoN_x - или CoN_x -центров (на которых происходит адсорбция, активация O_2 и его каталитические превращения [40]) за счет наличия в поли(фенилендиамин) дополнительных атомов азота. При этом отличия в строении ПОФДА и ПМФДА, вызванные положением аминогрупп в ароматическом ядре исходных мономеров, а также условиями их получения, могут влиять на окружение кобальта в активных центрах ПМФДА-Со/С и ПОФДА-Со/С, что, как следствие, приводит к различиям в функциональных свойствах последних в РВК.

Наноконпозит ПИИ-Со/С как электрокатализатор РВК характеризуется невысокими значениями E_{onset} (280 мВ, отн. RHE) и E_{max} (0 мВ) [33]. Одной из причин этого может быть то, что при формировании ПИИ-Со/С как минимум часть из «захваченного» кобальта присутствует в композите не в составе C/CoN_x -центров, а в виде малоактивного в РВК (в кислых электролитах) Co_3O_4 . В то же время термообработка ПИИ-Со/С в токе аргона при 800 °С (или совместный пиролиз составляющих его компонент) приводит к электрокатализаторам Со-N-С, высокие функциональные характеристики которых ($E_{\text{onset}} \approx 710\text{--}750$ мВ; $E_{\text{max}} \approx 420\text{--}530$ мВ, отн. RHE) (рис. 4, б) обусловлены иным типом активных центров в композитах.

Помимо РВК, нами обнаружена способность некоторых N-содержащих ЭПП проявлять электрокаталитическую активность в еще одном широко востребованном электрохимическом процессе — реакции выделения водорода (РВВ) из воды в кислых средах, что, несомненно, является важным фактором при выборе таких полимеров для потенциального применения в качестве компонент гибридных наноэлектрокатализаторов такого процесса. Установлено [34], что модифицирование GC-электрода пленками поли-5-аминоиндола (ПАИИ), поли-8-аминохинолина (ПАХ) или ПОФДА повышает эффективность электролитического выделения водорода в 0,05 М H_2SO_4 и приводит к уменьшению величины тафелевского наклона (на 27—92 мВ/порядок), снижению

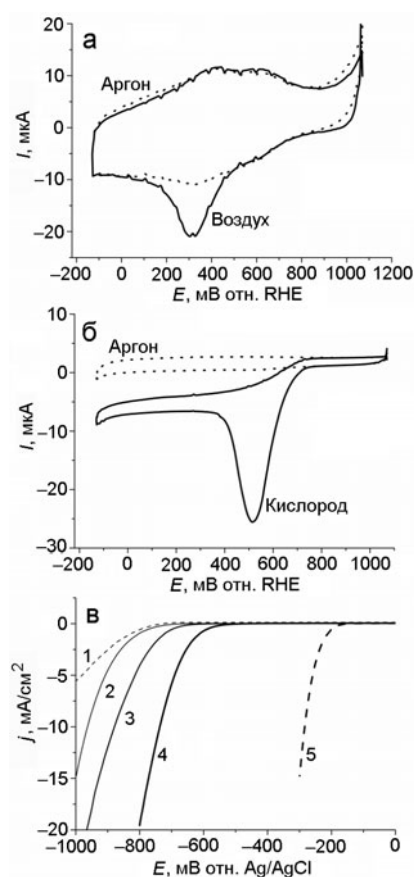


Рис. 4. ЦВА для GC-электрода, модифицированного ПМФДА-Со/С [32] (а) и Со-N-С-электрокатализатором на основе ПИИ [33] (б); в — поляризационные кривые выделения водорода (0,5 М H_2SO_4 ; $\nu = 5$ мВ/с) на электродах GC (1), ПОФДА/GC (2), ПАХ/GC (3), ПАИИ/GC (4) и Pt (5) [34].

потенциала начала процесса (рис. 4, в) и перенапряжения при заданной плотности тока (на 70—291 мВ при 5 mA/cm^2), в то время как ПАни, ППИ, ПМФДА, ПИИ, ПОАФ и поли-2-аминопиридин ингибируют протекание РВВ. Наряду с различиями в морфологии полимерных покрытий, возможная причина проявления активности в РВВ ПАХ, ПОФДА и ПАИИ может быть связана с их молекулярным строением, особенности которого обеспечивают более эффективную электрохимическую десорбцию адсорбированного на поверхности модифицированного электрода атомарного водорода по сравнению с немодифицированным GC-электродом [34].

Как следует из краткого рассмотрения приведенных данных, наноконпозитные материалы на основе электропроводящих полимеров в зависимости от их состава и строения могут проявлять различные новые весьма привлекательные свойства за счет синергизма взаимодействия составляющих компонент, что открывает широкие перспективы их исполь-

зования в различных областях (химические источники тока, суперконденсаторы, оптоэлектроника, электрокатализ и др.) для создания устройств нового поколения, что предопределяет расширение исследований в этом быстро развивающемся направлении. Среди многих путей его развития одним из особенно привлекательных, на наш взгляд, может являться создание нанокompозитов на основе ЭПП и различных 2D-материалов благодаря особенностям их электронного строения и проявлению многих уникальных свойств.

Авторы выражают благодарность О. А. Козаренко, Н. В. Коношук, А. А. Хазеевой, В. С. Дядюну, М. С. Папакину, Е. А. Уставицкой и Д. О. Мазуру, принимавшим активное участие в выполнении работ, представленных в настоящем кратком обобщении.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы создания новых наноматериалов и нанотехнологий», а также целевых комплексных программ научных исследований НАН Украины «Новые функциональные вещества и материалы химического производства» и «Фундаментальные аспекты возобновляемо-водородной энергетики и топливно-ячеечных технологий».

Литература

- Inzelt G. // J. Solid State Electrochem. — 2011. — **15**, N 7/8. — P. 1711—1718.
- Ghosh S., Maiyalagan T., Basu R. N. // Nanoscale. — 2016. — **8**, N 13. — P. 6921—6947.
- Shi Y., Yu G. // Chem. Mater. — 2016. — **28**, N 8. — P. 2466—2477.
- Shi Y., Peng L., Ding Y. et al. // Chem. Soc. Rev. — 2015. — **44**, N 19. — P. 6684—6696.
- Sajedi-Moghaddam A., Saievar-Iranizad E., Pumera M. // Nanoscale. — 2017. — **9**, N 24. — P. 8052—8065.
- Zhan C., Yu G., Lu Y. et al. // J. Mater. Chem. C. — 2017. — **5**, N 7. — P. 1569—1585.
- Kim J., Lee J., You J. et al. // Mater. Horiz. — 2016. — **3**, N 6. — P. 517—535.
- Sengodu P., Deshmukh A. // RSC Adv. — 2015. — **5**, N 52. — P. 42109—42130.
- Wang L., Lu X., Lei S., Song Y. // J. Mater. Chem. A. — 2014. — **2**, N 13. — P. 4491—4509.
- Yang C., Wei H., Guan L. et al. // J. Mater. Chem. A. — 2015. — **3**, N 29. — P. 14929—14941.
- Hangarter C. M., Chartuprayoon N., Hernández S. C. et al. // Nano Today. — 2013. — **8**, N 1. — P. 39—55.
- Posudievsky O. Yu., Kozarenko O. A., Dyadyun V. S. et al. // J. Power Sources. — 2011. — **196**, N 6. — P. 3331—3341.
- Posudievsky O. Yu., Kozarenko O. A., Dyadyun V. S. et al. // Electrochim. acta. — 2013. — **109**. — P. 866—873.
- Посудиевский О. Ю., Козаренко О. А., Дядюн В. С. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2015. — **51**, № 3. — С. 156—162. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — **51**, N 3. — P. 163—169 (Engl. Transl.)].
- Posudievsky O. Yu., Kozarenko O. A., Dyadyun V. S. et al. // J. Solid State Electrochem. — 2015. — **19**, N 9. — P. 2733—2740.
- Козаренко О. А., Хазеева А. А., Дядюн В. С. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2015. — **51**, № 5. — С. 284—290. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — **51**, N 5. — P. 293—300 (Engl. Transl.)].
- Посудиевский О. Ю., Лытенко Д. А., Хазеева А. А. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2014. — **50**, № 2. — С. 94—100. — [Theor. Exp. Chem. — 2014. — **50**, N 2. — P. 96—102 (Engl. Transl.)].
- Posudievsky O. Yu., Khazieieva O. A., Koshechko V. G., Pokhodenko V. D. // J. Mater. Chem. — 2012. — **22**, N 25. — P. 12465—12467.
- Posudievsky O. Yu., Kozarenko O. A., Khazieieva O. A. et al. // J. Mater. Chem. A. — 2013. — **1**, N 22. — P. 6658—6663.
- Посудиевский О. Ю., Хазеева А. А., Козаренко О. А. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2016. — **52**, № 1. — С. 3—8. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 1. — P. 3—9 (Engl. Transl.)].
- Посудиевский О. Ю., Хазеева А. А., Козаренко О. А. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2017. — **53**, № 2. — С. 88—93. — [Theor. Exp. Chem. — 2017. — **53**, N 2. — P. 93—99 (Engl. Transl.)].
- Posudievsky O. Yu., Khazieieva O. A., Cherepanov V. V. et al. // J. Nanopart. Res. — 2013. — **15**, N 10. — 2046.
- Posudievsky O. Yu., Khazieieva O. A., Cherepanov V. V. et al. // J. Mater. Chem. C. — 2013. — **1**, N 39. — P. 6411—6415.
- Posudievsky O. Yu., Khazieieva O. A., Cherepanov V. V. et al. // RSC Adv. — 2016. — **6**, N 52. — P. 47112—47119.
- Грибкова О. Л., Омельченко О. Д., Тамеев А. Р. и др. // Химия высоких энергий. — 2016. — **50**, № 2. — С. 139—143.
- Posudievsky O. Yu., Papakin M. S., Boiko O. P. et al. // Nanoscale Res. Lett. — 2015. — **10**. — 118.
- Посудиевский О. Ю., Папакин М. С., Кошечко В. Г., Походенко В. Д. // Теорет. и эксперим. химия. — 2016. — **52**, № 1. — С. 19—23. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 1. — P. 21—26 (Engl. Transl.)].
- Коношук Н. В., Посудиевский О. Ю., Кошечко В. Г., Походенко В. Д. // Теорет. и эксперим. химия. — 2016. — **52**, № 2. — С. 67—74. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 2. — P. 67—74 (Engl. Transl.)].
- Kuryts Ya. I., Ustavytska O. O., Koshechko V. G., Pokhodenko V. D. // RSC Adv. — 2016. — **6**, N 42. — P. 36050—36057.
- Ustavytska O., Kuryts Ya. // Mater. Today: Proceedings. — 2015. — **2**, N 2. — P. 3874—3878.
- Ustavytska O., Kuryts Ya., Koshechko V., Pokhodenko V. // Nanoscale Res. Lett. — 2017. — **12**. — 175.
- Kuryts Ya. I., Ustavytska O. O., Koshechko V. G., Pokhodenko V. D. // Electrocatalysis. — 2014. — **6**, N 1. — P. 117—125.
- Курьсь Я. И., Уставицкая Е. А., Мазур Д. О. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2014. — **50**, № 6. — С.

- 367—374. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — **50**, N 6. — P. 371—377 (Engl. Transl.)].
34. Курьсь Я. И., Мазур Д. О., Кошечко В. Г., Походенко В. Д. // Теорет. и эксперим. химия. — 2016. — **52**, № 3. — С. 163—169. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 3. — P. 163—169 (Engl. Transl.)].
35. Gong C., Xue Z., Wen S. // J. Power Sources. — 2016. — **318**. — P. 93—112.
36. Paredes J. I., Munuera J. M. // J. Mater. Chem. A. — 2017. — **5**, N 16. — P. 7228—7242.
37. Ambrosi A., Chua C. K., Bonanni A., Pumera M. // Chem. Rev. — 2014. — **114**, N 14. — P. 7150—7188.
38. Dai L., Xue Y., Qu L. et al. // Chem. Rev. — 2015. — **115**, N 11. — P. 4823—4892.
39. Shao M., Chang Q., Dodelet J.-P., Chenitz R. // Chem. Rev. — 2016. — **116**, N 6. — P. 3594—3657.
40. Bashyam R., Zelenay P. // Nature Lett. — 2006. — **443**, N 7. — С. 63—66.
41. Millan W. M., Thompson T. T., Arriaga L. G., Smit M. A. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2009. — **34**, N 2. — P. 694—702.

Поступила в редакцию 19 сентября 2017 г.
В окончательном варианте 22 сентября 2017 г.

Нанокompозитні матеріали на основі електропровідних полімерів різного функціонального призначення

В. Г. Кошечко, О. Ю. Посудієвський, Я. І. Курьсь, В. Д. Походенко

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: kurys@inphyschem-nas.kiev.ua

Узагальнено результати досліджень зі створення, вивчення будови, фізико-хімічних та функціональних характеристик гібридних нанокompозиційних матеріалів на основі органічних спряжених електропровідних полімерів — ЕПП (поліаніліну, поліпіролу, політіофену та ін.). Показано, що за рахунок взаємодії складових компонент такі нанокompозити можуть проявляти нові функціональні властивості, що відкриває широкі перспективи їхнього використання у різних областях (хімічні джерела струму, оптоелектроніка, електрокаталіз та ін.) для створення пристроїв нового покоління. Значну увагу приділено нанокompозитам на основі ЕПП і різних 2D-матеріалів, одержаних механохімічним та електрохімічним методами.

Ключові слова: органічні електропровідні полімери, гібридні нанокompозити, 2D-матеріали, фізико-хімічні властивості, функціональні характеристики.

Conducting Polymer Based Nanocomposite Materials for Various Functional Application

V. G. Koshechko, O. Yu. Posudievsky, Ya. I. Kurys, V. D. Pokhodenko

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: kurys@inphyschem-nas.kiev.ua

Researches devoted to the creation, study of the structure, physicochemical and functional characteristics of hybrid nanocomposite materials based on organic conjugated conducting polymers – CP (polyaniline, polypyrrole, polythiophene, etc.) are summarized. It is shown that due to interaction between the components, such nanocomposites could exhibit new functional properties, which offer wide prospects for their use in various fields (chemical sources of current, optoelectronics, electrocatalysis, etc.) for creating new generation of devices. Considerable attention is paid to the nanocomposites based on CP and various 2D materials prepared by mechanochemical and electrochemical methods.

Key words: organic conducting polymers, hybrid nanocomposites, 2D materials, physicochemical properties, functional characteristics.