

УДК 544.032.4

DOI: 10.15372/ChUR2024614

EDN: KWBKRA

Оценка параметров термической деструкции нанокompозитов теллурида висмута на основе полианилина

А. В. ЖМУРОВА¹, Б. А. ЛОГИНОВ², М. В. ЗВЕРЕВА¹¹Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН,
Иркутск, Россия

E-mail: anna-zhmurova@irioch.irk.ru

²Национальный исследовательский университет “Московский институт электронной техники”,
Москва, Россия

(Поступила 02.09.2024; принята к печати 25.09.2024)

Аннотация

Исследовано влияние наночастиц теллурида висмута (Bi_2Te_3) и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) на термическую деструкцию и морфологию поверхности их нанокompозитов с полианилином (ПАНИ) при различном содержании нанofазы (Bi_2Te_3 – 7.3 мас. %, МУНТ – 1.5 мас. %), впервые полученных с использованием механохимического подхода. На основе данных синхронного термического анализа и сканирующей туннельной микроскопии показано, что введение неорганической нанofазы ключевым образом влияет на термические свойства синтезированных композитов ПАНИ– Bi_2Te_3 и ПАНИ– Bi_2Te_3 –МУНТ, а также на их структуру. При этом термостойкость нанокompозитов и исходной полимерной матрицы, оцениваемая по температуре начала второй стадии потери массы образца, совпадает и составляет 166 °С.

Ключевые слова: полианилин, теллурид висмута, углеродные нанотрубки, наночастицы, нанокompозиты, термическая деструкция

ВВЕДЕНИЕ

Концепция разумного потребления энергоресурсов находит свое отражение в энергосберегающих системах, в частности, в устройствах, комбинирующих функции термоэлектрических генераторов и термоэлектрических охладителей [1]. Преобразование тепловой энергии, выделенной при работе электропотребляющих устройств (лазеров, конденсаторов, процессоров и т. д.), в электрическую позволяет накапливать последнюю в аккумуляторах и использовать ее затем для электропитания этих же устройств. Большой интерес представляет разработка компонентов экономного использования электроэнергии в автономных технических системах. В качестве примера таких компонентов можно приве-

сти устройства, содержащие термоэлектрические генераторы и используемые в системах нательной электроники [2, 3]. Такие генераторы и входящие в их состав термоэлектрики нередко обладают определенной гибкостью, что может обеспечиваться как специально подобранной подложкой [4], так и спецификой матрицы термоэлектриков, как правило, полимерной природы [5]. В связи с этим особый интерес представляют полимер-неорганические системы [6], в том числе нанокompозиты с нанofазным теллуридом висмута (Bi_2Te_3) [7]. Использование известных своей отличной способностью к преобразованию энергии неорганических термоэлектриков в качестве наноразмерной составляющей органо-неорганических термоэлектриков позволяет получать композиты с довольно большим

для класса подобных структур значением термоэлектрической добротности. [8]. При этом важно применять проводящие полимеры в качестве матрицы в составе термоэлектриков [9]. Представителем группы таких полимеров является полианилин (ПАНИ) [10]. Проводящие полимеры способны обеспечить необходимую электропроводность материала, поэтому активно используются как компонент многофазных наноконпозиционных систем [11]. С этой целью также могут применяться углеродные материалы [12], например, многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ). Последние используются как в качестве самостоятельного допанта в наноконпозициях [13, 14], так и в составе сложных полимер-неорганических систем [12].

Ранее нами успешно синтезированы наноконпозиции ПАНИ- Bi_2Te_3 и ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ с использованием экологичного и доступного механосинтеза, исследована их электрическая проводимость в зависимости от температуры [15]. Для материалов, применение которых предполагается в условиях нагрева на воздухе, важной характеристикой является термостойкость – устойчивость к термической деструкции, поскольку потеря структурной целостности влечет за собой изменение физических свойств, присущих данным материалам. В научных работах можно встретить сведения о термической деструкции ПАНИ [16–18], его наноконпозиций с наночастицами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [16], $\text{Ag-Cu}_2\text{O}$ [19], Ni [20], Ag [18] и другими частицами, однако термическая деструкция наноконпозиций ПАНИ- Bi_2Te_3 и ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ ранее не исследовалась.

Для выявления морфологических особенностей нанофазы традиционно используют метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), ставший “золотым стандартом” характеристики наноматериалов, а также сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Кроме того, важную информацию о поверхностных свойствах материалов можно получить методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [21]. Полученные с помощью СТМ сведения представляют интерес также с практической точки зрения, поскольку, например, твердофазные полимер-неорганические наноконпозиции нередко используют в спрессованной или литой форме. Эти материалы применяют в качестве компонентов технических устройств, которым необходимо сопрягаться между собой, а для этого важно определить структурные особенности полученной поверхности. Данный метод активно применяют для анализа структуры углеродных наноматериалов [22, 23], а

также многофазных полимер-неорганических наноконпозиций, содержащих МУНТ [24].

Цель данной работы – исследование влияния неорганической нанофазы на термическую деструкцию наноконпозиций ПАНИ- Bi_2Te_3 и ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ, синтезированных механохимическим способом, а также изучение особенностей морфологии поверхности спрессованных образцов в зависимости от их состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Анилин (РМ-Инжиниринг, Россия) перед использованием перегоняли в вакууме в инертной атмосфере. Персульфат натрия (Реахим, Россия), HCl квалификации “ос. ч.” (Сигма-Тек, Россия), полиэтиленгликоль (ПЭГ-400, Merck, Германия), порошковый теллур (Alfa Aesar, США), пентагидрат нитрата висмута (НПФ Невский химик, Россия), этанол (Константа-Фарм, Россия), NaOH (Реахим, Россия), гидразингидрат (Вектон, Россия) и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ, Suzhou Tanfeng Graphene Technology Co., Китай) использовали без дополнительной очистки. Для диализа применяли диализный мешок (Scienova GmbH, Германия) с диаметром пор 3.5 кДа.

Методы исследования

Инфракрасные спектры (ИК-спектры) образцов-таблеток с KBr регистрировали в диапазоне частот $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с помощью ИК-Фурье-спектрометра 3100 FT IR (Varian, США) по методике, подробно описанной в [15]. Порошковый рентгенофазовый анализ (РФА) проводили, используя дифрактометр D8 ADVANCE (Bruker, Германия), оснащенный зеркалом Гебеля, с CuK_α -излучением в режиме Locked Coupled, с экспозицией 1 с. Элементный состав определяли методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа с применением сканирующего электронного микроскопа TM 3000 (Hitachi, Япония) с рентгеновским детектором SDD XFlash 430-4 и с помощью CHNS-анализатора Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific, США).

Синхронный термический анализ (СТА) образцов выполняли, используя термоанализатор STA449F1 Jupiter (Netzsch, Германия), при скорости нагрева 10 °C/мин в воздушной среде. Нагрев осуществляли в диапазоне температур $27\text{--}1000\text{ °C}$ в корундовых тиглях для диффе-

ренциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Летучие продукты реакций, протекающих при термической деструкции образцов, фиксировали при помощи масс-спектрометра QMS403C Aeolos (Netzsch, Германия), подсоединенного к термоанализатору посредством кварцевого капилляра диаметром 75 мкм, заключенного в оболочку из нержавеющей стали. Линия передачи была хорошо изолирована и нагрета до 200 °С для предотвращения конденсации газов. Напряжение источника ионизации электронов в масс-спектрометре – 70 эВ, ионы регистрировали вторичным множителем электронов. Эксперименты проводили многократно для проверки воспроизводимости полученных экспериментальных значений. Данные, представленные в работе, являются усредненными. Метод СТА объединяет в себе термогравиметрию (ТГ), ДСК и масс-спектрометрию летучих продуктов. Потерю массы (%) рассчитывали по кривым ТГ, принимая за 100 % исходную массу образца. Производную зависимости изменения массы от температуры обозначили как кривую дифференциальной термогравиметрии (ДТГ).

Для исследования морфологии поверхности образцы ПАНИ и нанокомпозитов ПАНИ– Bi_2Te_3 , ПАНИ– Bi_2Te_3 –МУНТ прессовали в таблетки диаметром 11 мм толщиной 1 мм. Изображения поверхности таблеток в режиме СТМ получали с помощью сканирующего зондового микроскопа СММ-2000 (АО “Завод ПРОТОН”, Россия, № 46918 в Государственном реестре средств измерений Российской Федерации). В ходе сканирования поверхности таблеток получали СТМ-кадры размером 1.117 × 1.117 мкм и 558.3 × 558.3 нм.

Методика синтеза ПАНИ в виде эмеральдиновой соли

Синтез ПАНИ в его электропроводящей форме осуществляли в соответствии с методикой, подробно описанной в [15] с незначительными изменениями. К 50 мл 1 М раствора HCl добавляли 4.56 мл свежеперегнанного анилина. После 30 мин термостатирования реакционной смеси при 5 °С медленно по каплям и при постоянном перемешивании добавили 20 мл 2.4 М водного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Реакцию проводили при 3–5 °С в течение 6 ч. По истечении указанного времени реакционную смесь темно-зеленого цвета подвергали диализу относительно дистиллированной воды в течение 12 ч для удаления остатков неорганических реагентов и продуктов их реакции. Далее полученный полимер отделяли фильтро-

ванием на фильтре Шотта с последующей многократной промывкой водой и спиртом, высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход: 93.2 %. Продукт содержит, мас. %: С 55.61; Н 4.20; N 9.33. Зола отсутствует.

Синтез стабилизированных полиэтиленгликолем (ПЭГ-400) наночастиц Bi_2Te_3

В трехгорлой колбе к 2.5 г NaOH добавили 6.2 мл $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и при постоянном перемешивании нагрели реакционную среду до 70 °С. Затем реакционную смесь продули аргоном, добавили 4 г порошкового теллура и выдержали данную смесь в течение 30 мин при интенсивном перемешивании в инертной атмосфере до полного растворения теллура. Полученная смесь сине-фиолетового цвета содержала ионы Te^{2-} . Далее эту реакционную смесь прилили к раствору $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в этиленгликоле (ЭГ) (10.43 г в 30 мл ЭГ) с последующим внесением в образовавшуюся реакционную смесь черного цвета 9.38 мл полиэтиленгликоля (ПЭГ-400). Полученные пегилированные наночастицы Bi_2Te_3 термостатировали при 30 °С в атмосфере аргона в течение 20 мин с последующим отделением сформировавшихся наночастиц Bi_2Te_3 центрифугированием (3000 об/мин, 15 °С, 7 мин) и многократной отмывкой осадка водой до нейтрального pH. Выход наночастиц Bi_2Te_3 составил 41.2 %. Данные анализа, мас. %: С 1.00; Н 2.32; зола 96.68.

Методика механохимического синтеза нанокомпозита ПАНИ– Bi_2Te_3

Смесь порошков ПАНИ (4.8 г) и наночастиц Bi_2Te_3 (1.2 г) подвергали обработке в течение 60 мин в шаровой мельнице МЛ-1 (НПЭФ “Экон”, Россия) с титановой рабочей камерой. После механохимической обработки выгрузили 5.65 г композита ПАНИ– Bi_2Te_3 , что соответствует выходу, равному 94 %. Данные анализа, мас. %: С 42.28; Н 3.63; N 7.83; зола 20.55.

Методика получения нанокомпозита ПАНИ– Bi_2Te_3 –МУНТ

Смесь ПАНИ (4.8 г), наночастиц Bi_2Te_3 (1.2 г) и МУНТ (0.09 г) помещали в шаровую мельницу МЛ-1 и подвергали обработке в течение 60 мин. Выход ПАНИ– Bi_2Te_3 –МУНТ составляет 96–98 %. Данные анализа, мас. %: С 41.40; Н 3.47; N 7.55; зола 20.40.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Подробное описание процесса синтеза и строения исходной электропроводящей соли ПАНИ, а также Bi_2Te_3 -содержащего композита на его основе представлено в [15]. В данном исследовании нами изучены особенности термической деструкции в атмосфере воздуха, параметры термостойкости полученных нанокompозитов ПАНИ- Bi_2Te_3 и ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ, а также влияние наноразмерной фазы Bi_2Te_3 и МУНТ на специфику структуры поверхности спрессованных ПАНИ, ПАНИ- Bi_2Te_3 и ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ. В качестве объекта исследования выбран образец ПАНИ в его электропроводящей форме – эмеральдиновой соли. Согласно данным ИК-спектроскопии (рис. 1, а), спектр исходного ПАНИ характеризуется набором полос поглощения (п. п.) в области $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. В спектре определены п. п., относящиеся к валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$ хинондииминных фрагментов при 1577 см^{-1} и $\text{C}-\text{C}$ фенилендиаминных фрагментов при 1492 см^{-1} ; к колебаниям связи $\text{C}_{\text{бензол}}-\text{N}=\text{C}_{\text{хиноид}}$ и деформационным колебаниям связи $\text{C}-\text{N}$ в области 1374 и 1299 см^{-1} соответственно; к валентным колебаниям $\text{C}-\text{N}^+$ поляронных структур при 1243 и 1134 см^{-1} ; к плоскостным деформационным колебаниям связи $\text{C}-\text{H}$ бензоидных колец в виде плеча при 1043 см^{-1} и внеплоскостным деформационным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ связи бензоидных колец в области 818 см^{-1} [15]. Интенсивная п. п. при $3422\text{--}3424\text{ см}^{-1}$, наиболее вероятно, обусловлена присутствием в составе KBr , используемого в процессе пробоподготовки, адсорбированных молекул воды. Введение наночастиц Bi_2Te_3 в состав полимерной матрицы ПАНИ в результате ме-

ханохимической активации сопровождается сохранением наблюдаемых для полианилина п. п. в спектрах нанокompозитов.

Согласно данным РФА (см. рис. 1, б), средний размер кристаллов нанofазы в синтезированном композите ПАНИ- Bi_2Te_3 , рассчитанный по формуле Шеррера, составляет 17.0 нм . Дифрактограмма нанокompозита ПАНИ- Bi_2Te_3 характеризуется наличием ряда рефлексов различной интенсивности, соответствующих (101) , (015) , (1010) , (110) , (0015) , (205) , (0210) и (1115) плоскостям ромбоэдрической кристаллической решетки теллурида висмута, что, в свою очередь, хорошо соотносится с дифракционной картиной стандартных образцов теллурида висмута (JCPDS 15-0863).

Термический анализ образцов ПАНИ достаточно полно представлен в [16–18]. Согласно результатам данных работ, термическая деструкция ПАНИ может протекать в две или три стадии. В [17] наблюдали трехстадийную термическую деструкцию солевой системы ПАНИ- HCl : потеря массы ($5\text{--}6\%$) вплоть до $110\text{ }^\circ\text{C}$ соответствует первой стадии декомпозиции, обусловленной испарением воды; снижение массы (4%) в области $110\text{--}310\text{ }^\circ\text{C}$ на второй стадии обусловлено одновременно испарением связанной воды и процессом дедопирования (удаления HCl); наибольшая потеря массы на третьей (основной) стадии относится к окислительной деструкции допированного полимера. Деструкция ПАНИ может завершаться в области $600\text{ }^\circ\text{C}$ [17]. В [16] наблюдали двухстадийную деструкцию ПАНИ- HCl . Первая стадия термической деструкции, связанная с испарением воды и приводящая к 8% потери массы ПАНИ, наблюдалась при $90\text{ }^\circ\text{C}$, а массивная деструкция полиме-

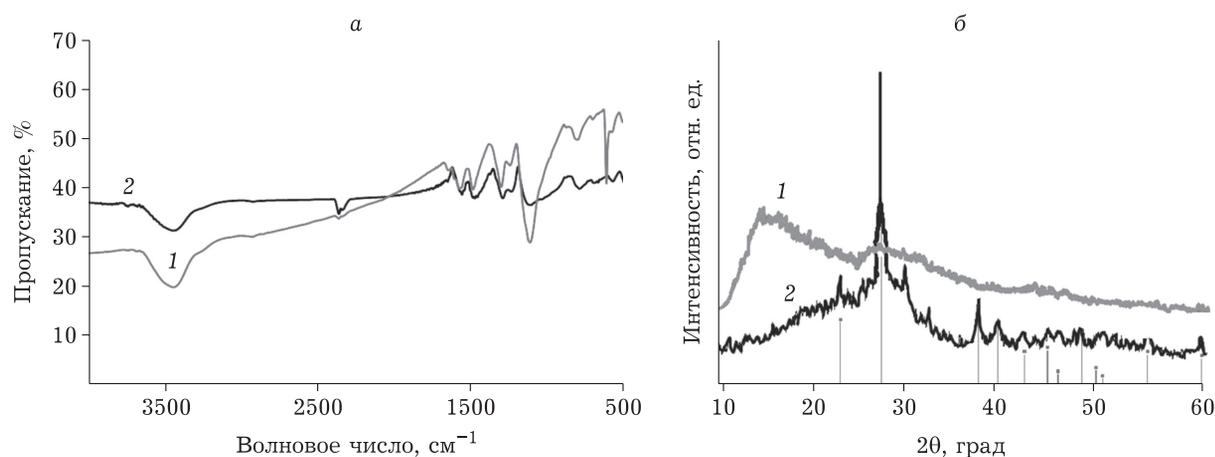


Рис. 1. ИК-спектры (а) и дифрактограммы (б) полианилина (ПАНИ) (1) и нанокompозита ПАНИ- Bi_2Te_3 (2).

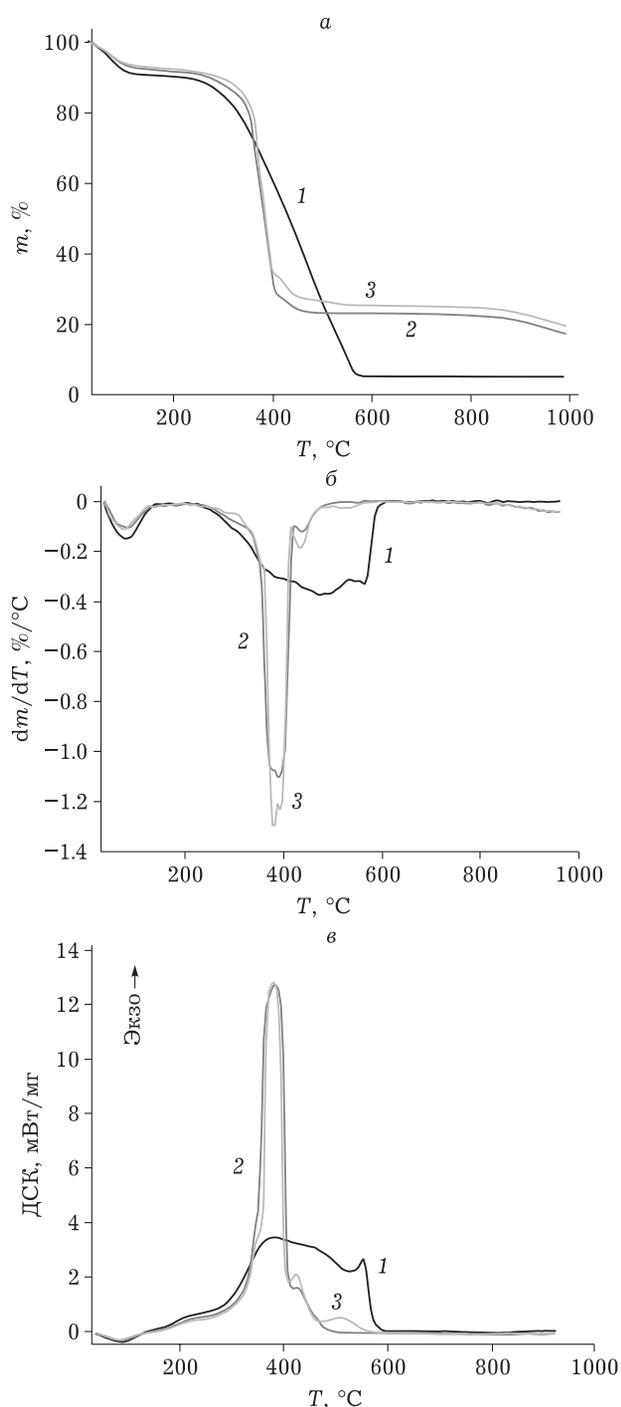


Рис. 2. Результаты исследований образцов ПАНИ (1), ПАНИ-Bi₂Te₃ (2) и ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ (3) методами: а – термогравиметрии (ТГ), б – дифференциальной термогравиметрии (ДТГ), в – дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Здесь и на рис. 3: ПАНИ – полианилин; МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки; m – масса, %; T – температура, °C.

ра – в области 200–620 °C с минимумом на кривой ДТГ при 400 °C. После завершения деструкции полимера при 620 °C масса образца оставалась неизменной и составляла 2.3 % от исходного зна-

чения. В [18] наблюдали трехстадийную деструкцию ПАНИ. Согласно данным ДСК, представленным в [18], удаление воды из ПАНИ происходило при 100 °C. Следующая ступень термического разложения, обусловленная разрушением мономеров малой молекулярной массы и процессом дедопирования, наблюдалась в виде плеча на кривой ДСК в температурном диапазоне 250–300 °C. Основная деструкция ПАНИ с последующим его плавлением отображалась на кривой ДСК экзотермическим пиком при 380.3 °C и эндотермическим пиком при 495.7 °C соответственно.

Полученные в данном исследовании основные закономерности термической деструкции ПАНИ хорошо согласуются с ранее опубликованными данными [18].

На рис. 2 показаны термограммы и кривые ДТГ и ДСК образцов ПАНИ, ПАНИ-Bi₂Te₃ и ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ. Так, согласно данным СТА, термическая деструкция синтезированного образца ПАНИ в форме его эмеральдиновой соли протекает в три стадии. Удаление воды, зафиксированное в области температур 27–141 °C с минимумом на кривой ДТГ при 79.5 °C, привело к потере 9 % массы. Вторая стадия деструкции представлена на кривой ДСК экзотермическим плечом при 166–219 °C и на кривой ДТГ – едва заметным минимумом в отмеченном диапазоне температур. Потеря массы составила 0.6 %. На масс-спектрах второй стадии деструкции зафиксировано преимущественное испускание веществ с массовыми числами 28–38, соответствующих, вероятно, продуктам дедопирования полимера и его частичной деполимеризации (удаление HCl и низкомолекулярных мономеров). Третья стадия термической деструкции ПАНИ, соответствующая наибольшей потере массы образца, начинается при 219 °C и завершается при 577 °C. После ее окончания остаточная масса сохраняется на уровне 5 %, несмотря на дальнейший нагрев (см. рис. 2, а). Данная стадия деструкции полимера является следствием протекания сложных процессов деструкции, представленных на ДТГ-кривой перекрывающимися полосами с плечами при 287, 371 °C и минимумами при 470, 547 °C (см. рис. 2, б). На ДСК-кривой (см. рис. 2, в) данные термические процессы наблюдаются в виде экзотермических максимумов при 377, 460 °C и эндотермического минимума при 530 °C. Плечо при 287 °C на ДТГ-кривой соответствует испусканию веществ преимущественно с массовыми числами 35 (Cl⁻), 41 (C₂H₃N из ароматических N-метил-гетероциклов). Экзотермический эффект при 460 °C соотносится с испусканием про-

дуктов термического распада ПАНИ, характеризующихся набором максимумов с массовыми числами 30–32. Потеря массы на третьей стадии деструкции полимера составила 84.7 %.

Введение наночастиц Bi_2Te_3 в ПАНИ принципиально влияет на характер протекающих термических деструкционных процессов. Первая стадия декомпозиции – испарение воды – идентифицируется в области температур 27–121 °С с минимумом на кривой ДТГ при 78 °С и эндотермическим эффектом при 87 °С на ДСК-кривой. Завершение процесса удаления воды из нанокompозита наблюдается при меньшей температуре по сравнению с матрицей, что может быть связано с более интенсивным испарением воды вследствие различия в теплоемкости нанофазы и матрицы. Потеря массы образца нанокompозита (7.1 %) меньше по сравнению с ПАНИ (9 %). Уменьшение данного показателя при добавлении наночастиц наблюдалось ранее в некоторых полимер-неорганических нанокompозитах [25, 26]. Вероятно, этот эффект связан с меньшей гигроскопичностью нанокompозита по сравнению с полимерной матрицей. Вторая стадия деструкции фиксируется на кривых ТГ и ДТГ в области 166–230 °С, на кривой ДСК она представлена экзотермическим плечом при 220 °С. Потеря массы составила 0.8 %. Третья стадия деструкции, соответствующая наибольшей потере массы нанокompозита ПАНИ- Bi_2Te_3 (68 %), начинается немного позже (230 °С), чем для полимерной матрицы, и заканчивается при 487 °С. При этом деструкция нанокompозита, по-видимому, протекает в четыре этапа: на ДТГ-кривой можно отметить наличие плеча при 289 °С, двух перекрывающихся минимумов при 364 и 379 °С, потерю массы при 426 °С. Данным термическим процессам на ДСК-кривой соответствуют: плечо при 345 °С, два экзотермических эффекта при 368 и 385 °С, а также экзотермический эффект при 428 °С. Согласно масс-спектрам, на третьей стадии деструкции наблюдается испускание летучих продуктов реакции с массовыми числами 15–35. Введение наночастиц в ПАНИ приводит к возникновению четвертой стадии термической деструкции, начинающейся при 779.3 °С и завершающейся за пределами области измерения (>977 °С), с явным минимумом при 937.4 °С на ДТГ-кривой. Слабый экзотермический эффект фиксируется на ДСК-кривой при 937 °С. Данная стадия связана, вероятно, с процессами плавления нанофазного Bi_2Te_3 . Наблюдаемая в условиях данного эксперимента потеря массы нанокompозита на последней стадии составила 6.4 %.

Первая стадия декомпозиции нанокompозита ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ установлена в области температур 27–122 °С с минимумом на кривой ДТГ при 73.4 °С. На кривой ДСК данная стадия проявляется эндотермическим пиком при 80 °С. Потеря массы для первой стадии декомпозиции – 6.4 %. Вторая стадия декомпозиции наблюдается в диапазоне температур 166–240 °С в виде плеча на кривой ДСК при 206 °С. Потеря массы – 1.1 %. Третья основная стадия деструкции нанокompозита, зафиксированная в интервале 240–572 °С, свидетельствует о протекании ряда деструкционных процессов: на ДТГ-кривой – плечо при 347 °С; перекрывающиеся минимумы при 369.2 и 382.1 °С, а также эффекты, наблюдаемые при 422 и при 509.8 °С. Данные процессы представлены также на ДСК-кривой в виде экзотермического плеча при 347 °С, перекрывающихся экзотермических эффектов при 372.2 и 381.3 °С, максимумов при 424.5 и 509.0 °С. Следует отметить, что наличие МУНТ в нанокompозите привело к появлению экзотермического эффекта при 509.0 °С, отсутствующего в данных СТА нанокompозита ПАНИ- Bi_2Te_3 . В соответствии с данными масс-спектров, на третьей стадии деструкции наблюдается испускание веществ с массовыми числами 15–41. Потеря массы на третьей стадии – 66.4 %. Четвертая стадия декомпозиции ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ протекает так же, как для ПАНИ- Bi_2Te_3 – в температурном диапазоне 779.3–977.0 °С. Однако на ДТГ-кривой (см. рис. 2, б) соответствующий минимум, очевидно, находится при температуре более высокой, чем 977.0 °С (вне диапазона температур данного эксперимента). Потеря массы на данной стадии составила 6.3 %.

Как показано в работе [27], термограммы ПАНИ и ПАНИ-МУНТ по длительности основной стадии деструкции и по форме различаются незначительно. В этом смысле логично предположить, что добавление МУНТ к ПАНИ- Bi_2Te_3 не могло бы привести к значительным различиям в их термограммах. Вероятно, поэтому термограммы ПАНИ- Bi_2Te_3 и ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ практически аналогичны и значительно отличаются от данных СТА для ПАНИ. Однако необходимо отметить, что введение МУНТ в состав нанокompозита ПАНИ- Bi_2Te_3 приводит к более стремительной деструкции нанокompозита в области 369 °С; появлению деструкционного процесса при 509 °С; изменению четвертой стадии деструкции; увеличению остаточной массы, что также характерно для нанокompозитов, содержащих в качестве нанофазы только МУНТ [28, 29].

Данные ТГ дают информацию о параметрах, характеризующих термостойкость образцов. Как правило, термостойкость определяется как температура, соответствующая началу стадии деструкции, последующей за стадией, связанной с удалением воды ($T_{\text{оп}}$). Также удобным параметром термостойкости образца является температура, соответствующая его наибольшей скорости потери массы (T_m). В то же время, термостойкость рассчитывают как температуру определенной степени потери массы при деструкции, главным образом, 5, 10, 30, 50 % (T_5 , T_{10} , T_{30} , T_{50} соответственно) [30]. Еще информацию о термостойкости можно получить из таких параметров, определенных по данным ТГ, как остаточная масса, а также посредством вычисления индекса термостойкости (T_{HRI}) по формуле [31]:

$$T_{\text{HRI}} = 0.49(T_5 + 0.6(T_{30} - T_5))$$

Вычисленные значения параметров термостойкости ПАНИ приведены в табл. 1. Видно, что начальная деструкция ПАНИ и нанокмполитов происходит после 166.0 °С вне зависимости от наличия и типа наночастиц. В то же время, температура, соответствующая наибольшей потере массы, снижается при введении в ПАНИ наночастиц с 470.0 до 379.0 °С, а при добавлении МУНТ падает до 368.7 °С. Значения параметров T_5 и T_{10} с добавлением наночастиц Bi_2Te_3 увеличиваются с 81.0 до 88.0 °С и с 228.2 до 272.3 °С соответственно. Введение МУНТ в нанокмполит также приводит к дальнейшему увеличению параметров T_5 и T_{10} до 91.5 и 292.9 °С соответственно. Другая картина наблюдается для параметров T_{30} и T_{50} . Наличие наночастиц Bi_2Te_3 снижает значение параметра T_{30} с 370.0 (для ПАНИ) до 360.1 °С, а параметра T_{50} – с 433.4 до 379.3 °С. Присутствие в системе МУНТ немного увеличивает величины данных параметров, однако значений, соответствующих ПАНИ, они не достигают: T_{30} повышается до 366.0 °С, а T_{50} – до 381.5 °С. Также при наличии наночастиц Bi_2Te_3

показательно снижение T_{HRI} с 124.7 до 123.1 °С, а с добавлением МУНТ этот параметр становится больше (125.5 °С), чем было определено для ПАНИ. При этом остаточная масса увеличивается при введении Bi_2Te_3 (и также добавлении МУНТ), достигая 18.6 %. Наблюдаемые изменения параметров термостойкости происходят вследствие разного характера и скорости протекания деструкционных процессов ПАНИ и нанокмполитов, что связано с их составом.

На рис. 3 представлены СТМ-изображения ПАНИ и нанокмполитов (ПАНИ- Bi_2Te_3 и ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ). Структура поверхности образцов напрямую зависит от их состава (см. рис. 3, а, г). Так, структура поверхности ПАНИ представляет собой случайным образом распределенные молекулы полимера. Структура довольно однородна, значимых впадин и возвышенностей нет. Перепад высот между самой глубокой впадиной и наибольшей возвышенностью невелик, он составляет 31.7 нм. Структура поверхности нанокмполита ПАНИ- Bi_2Te_3 имеет принципиально иной характер (см. рис. 3, б, д). Перепад высот между самой глубокой впадиной и наибольшей возвышенностью значителен (58.2 нм). Особенностью структуры поверхности этого образца является наличие отчетливо визуализирующихся возвышенностей двух типов. Первый тип возвышенностей высотой 37.0 нм обладает большей площадью и произвольной формой. Данные возвышенности представляют собой наклонные поверхности с перепадом высот между крайними точками поверхности наклона 23.0 нм. По-видимому, на данных участках СТМ-кадра зафиксирована поверхность, под которой на протяжении некоторого расстояния отсутствует наночастица, а ближе к поверхности расположен непосредственно ПАНИ. Второй тип возвышенностей обладает меньшей площадью и формой, близкой к сферической. Диаметр таких зерен варьирует от 40.0 до 476.0 нм, тогда как высота – от 19.0 до 58.2 нм. Возвы-

ТАБЛИЦА 1

Параметры термостойкости образцов ПАНИ и нанокмполитов ПАНИ- Bi_2Te_3 и ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ

Образец	$T_{\text{оп}}$, °С	T_m , °С	T_5 , °С	T_{10} , °С	T_{30} , °С	T_{50} , °С	T_{HRI} , °С	m_r , %
ПАНИ	166.0	470.0	81.0	228.2	370.0	433.4	124.7	5.0
ПАНИ- Bi_2Te_3	166.0	379.0	88.0	272.3	360.1	379.3	123.1	17.1
ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ	166.0	368.7	91.5	292.9	366.0	381.5	125.5	18.6

Примечания. 1. $T_{\text{оп}}$ – температура начала второй стадии деструкции; T_m – температура, соответствующая минимуму кривой ДТГ; T_5 , T_{10} , T_{30} , T_{50} – температуры потери 5, 10, 30, 50 % массы образца; T_{HRI} – индекс термостойкости; m_r – остаточная масса образца после эксперимента. 2. ПАНИ – полианилин; МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки.

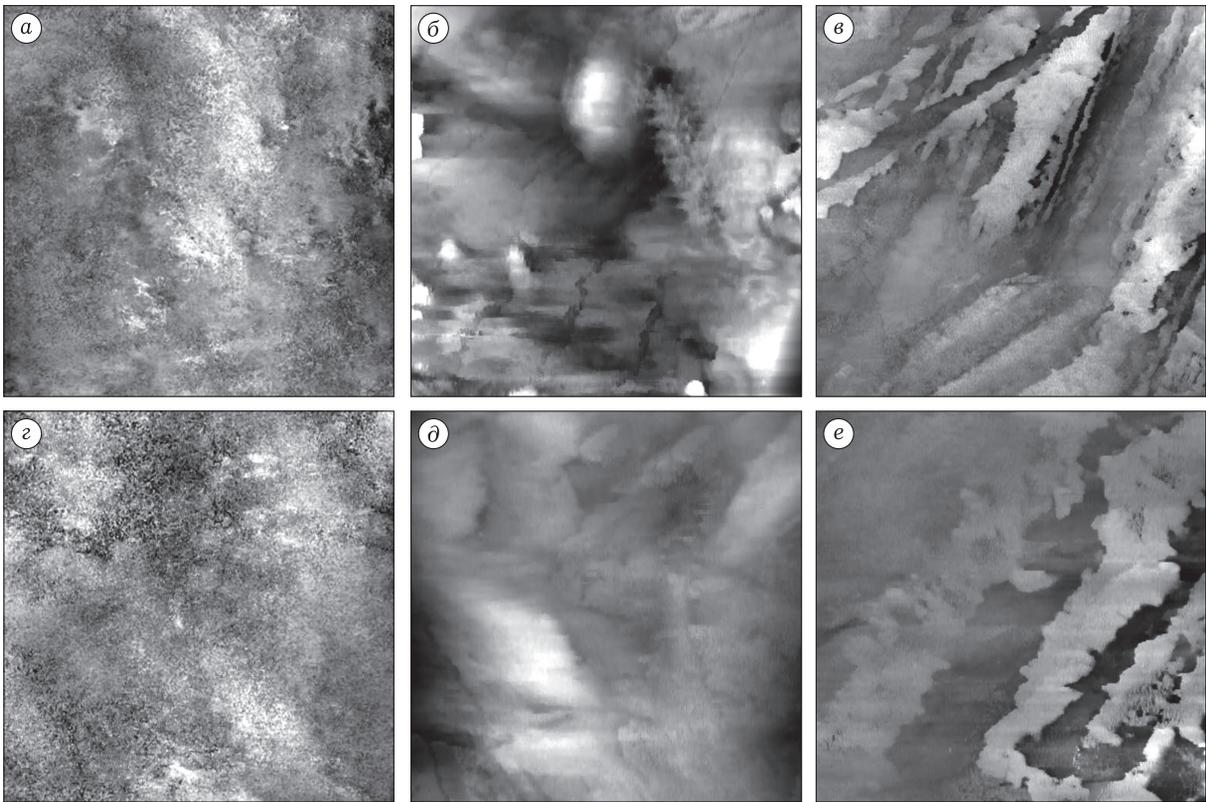


Рис. 3. Изображения сканирующей туннельной микроскопии (СТМ-кадры) размером 1.117×1.117 мкм (*а-в*), 558.3×558.3 нм (*з-е*) поверхности образцов с перепадом высот: ПАНИ – 31.7 нм (*а, з*), ПАНИ- Bi_2Te_3 – 58.2 нм (*б, д*), ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ – 44.8 нм (*в, е*). Обозн. см. рис. 2.

шенности второго типа могут представлять собой наночастицы Bi_2Te_3 -ПАНИ структуры “ядро-оболочка”, расположенные либо вблизи поверхности, либо пребывающие на некоторой глубине, но явно проявляющиеся сквозь слой ПАНИ. Структура поверхности нанокompозитов ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ значительно отличается от других образцов (рис. 3, *в, е*). Максимальный перепад высот поверхности составил 44.8 нм. На СТМ-кадре отчетливо проявляются три квазирегулярные системы различной направленности (см. рис. 3, *в*). Каждая система представлена практически параллельными протяженными возвышенностями различной толщины. Зафиксированная в нижней части кадра система – это три похожие по высоте (10.0–12.0 нм), длине (443.0 нм) и ширине (121.0–173.0 нм) возвышенности, представляющие собой наклонные плоскости. Данные структуры берут начало от левого нижнего угла, поднимаются к правому верхнему и резко обрываются в своей верхней части. По-видимому, данная система представляет собой достаточно заглубленную группу МУНТ, в результате чего морфологические особенности МУНТ в ее окружении уже не видны, а наблю-

дается рельеф поверхности, свойственный ПАНИ. Система, расположенная ближе к поверхности и показанная в левом верхнем углу СТМ-кадра, состоит из трех прерывающихся возвышенностей высотой 12.0 нм. Ширина каждой возвышенности значительно меняется (37.0–121.0 нм), а сами они обладают сложной индивидуальной, нерегулярной формой. Края возвышенностей частично образуют полуокружности диаметром 24.0–40.0 нм (см. рис. 3, *в, е*), немного выступающие за плоскость возвышенности (на 12.0–15.0 нм). Форма возвышенностей данной системы указывает на наличие сферических частиц, вероятно, представляющих собой наночастицы Bi_2Te_3 , покрытые ПАНИ, при этом частицы локализуются в непосредственной близости к протяженным структурам ПАНИ-МУНТ. Третья система возвышенностей, представленная в верхнем правом углу СТМ-кадра, расположена близко к поверхности и характеризуется высотой в среднем 41.0 нм. Эта система включает в себя две широких (средняя ширина составляет 130.0 и 106.0 нм) возвышенности длиной 772.7 и 600.0 нм, группу из двух близко расположенных узких (48.0 и 35.0 нм) и протяженных (533.0 нм) возвы-

шенностей высотой 31.7 и 23.2 нм, а также три параллельных гряды малой высоты (10.0 нм). Данные неровности обусловлены сильно заглубленными ПАНИ-МУНТ, близкими к поверхности сложными слоистыми структурами, возможно, ПАНИ-МУНТ с находящимися вблизи частицами ПАНИ-Bi₂Te₃. Таким образом, образец ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ представляет собой интеркалированный наноккомпозит: полимер присутствует вокруг каждой из представленных в композите нанофаз, и при этом наблюдаются группы однонаправленных возвышенностей, по-видимому, представляющих собой взаимосвязанные посредством ПАНИ компоненты наноккомпозита – МУНТ и Bi₂Te₃.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе методами СТА и СТМ проведено исследование влияния нанофазы на термическую деструкцию наноккомпозитов ПАНИ-Bi₂Te₃, ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ и специфику поверхности спрессованных из них таблеток. Данные СТА для обоих типов наноккомпозитов во многом похожи, но значительно отличаются от данных для матрицы (ПАНИ). Установлено, что введение нанофазного Bi₂Te₃ значительно влияет на все деструкционные процессы композита, что особенно явно проявляется на кривых ТГ, ДТГ в температурной области основной (третьей) стадии деструкции наноккомпозитов (230–487 °С): стремительно ускоряется потеря массы образца в диапазоне 326–402 °С, тогда как деструкция ПАНИ протекает медленнее в широком интервале температур (219–577 °С). Введение МУНТ приводит к более стремительной деструкции наноккомпозита в области 369 °С и появлению деструкционного процесса в конце третьей стадии. Отличительной особенностью термостимулированных процессов в наноккомпозитах обоих типов является наличие четвертой стадии деструкции, протекающей в области высоких температур (при 779–977 °С), в то время как в ПАНИ все процессы разложения заканчиваются при 577 °С. Введение нанофазы приводит к сокращению потери массы на первой и третьей стадиях термической деструкции. На третьей стадии этот показатель составляет 84.7, 68.0 и 66.4 % для ПАНИ, ПАНИ-Bi₂Te₃ и ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ соответственно.

Установлено, что структура поверхности наноккомпозитов напрямую зависит от их состава. Анализ СТМ-кадров показал, что рельеф по-

верхности наноккомпозита ПАНИ-Bi₂Te₃ характеризуется случайным образом локализованными областями резко выделяющихся возвышенностей сферической формы различной высоты, отсутствующих на изображениях поверхности ПАНИ. Сопоставление размеров наночастиц, определенных с применением метода РФА, с наблюдаемыми структурами СТМ-кадров позволяет предположить, что наночастицы обладают структурой “ядро-оболочка”, внешний слой которых представлен ПАНИ, а внутренний – Bi₂Te₃. Поверхность наноккомпозита ПАНИ-Bi₂Te₃-МУНТ обладает принципиально иной структурой: на СТМ-изображениях наблюдается комплекс систем квазирегулярных протяженных возвышенностей различной направленности, по-видимому, представляющих собой взаимосвязанную посредством ПАНИ неорганическую нанофазу – МУНТ и Bi₂Te₃.

Авторы выражают благодарность Байкальскому аналитическому центру ИрИХ СО РАН, Центру коллективного пользования “Высокотемпературный контур” ИСЭМ СО РАН и лично к т. н. А. Н. Козлову за предоставление данных синхронного термического анализа наших образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Kwan T. H., Wu X., Yao Q. Complete implementation of the combined TEG-TEC temperature control and energy harvesting system // *Control Eng. Pract.* 2020. Vol. 95. Art. 104224.
- 2 Khan S., Kim J., Acharya S., Kim W. Review on the operation of wearable sensors through body heat harvesting based on thermoelectric devices // *Appl. Phys. Lett.* 2021. Vol. 118, No. 20. Art. 200501.
- 3 Nozariasmarz A., Collins H., Dsouza K., Polash M. H., Hosseini M., Hyland M., Liu J., Malhotra A., Ortiz F. M., Mahades F., Ramesh V. P., Sargolzaeiaval Y., Snouwaert N., Öztürk M. C., Vashae D. Review of wearable thermoelectric energy harvesting: from body temperature to electronic systems // *Appl. Energy.* 2020. Vol. 258. Art. 114069.
- 4 Hou Y., Yang Y., Wang Z., Li Z., Zhang X., Bethers B., Xiong R., Guo H., Yu H. Whole fabric-assisted thermoelectric devices for wearable electronics // *Adv. Sci.* 2022. Vol. 9, No. 1. Art. 2103574.
- 5 Zhang P., Deng B., Sun W., Zheng Z., Liu W. Fiber-based thermoelectric materials and devices for wearable electronics // *Micromachines.* 2021. Vol. 12, No. 8. Art. 869.
- 6 Mata-Padilla J. M., Ávila-Orta C. A., Cruz-Delgado V. J., Martínez-Colunga J. G. Nanostructured polymers for thermoelectric conversion // *Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications* / O. V. Kharissova, L. M. Torres-Martínez, B. I. Kharisov (Eds.). Cham: Springer, 2021. P. 3393–3419.
- 7 Na Y., Kim S., Mallem S. P. R., Yi S., Kim K. T., Park K. I. Energy harvesting from human body heat using highly flexible thermoelectric generator based on Bi₂Te₃ particles and polymer composite // *J. Alloys Compd.* 2022. Vol. 924. Art. 166575.

- 8 Jin H., Li J., Iocozzia J., Zeng X., Wei P.-C., Yang C., Li N., Liu Z., He H., Zhu T., Wang J., Lin Z., Wang S. Hybrid organic-inorganic thermoelectric materials and devices // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. Vol. 58, No. 43. P. 15206–15226.
- 9 Idumah C. I. Novel trends in conductive polymeric nanocomposites, and bionanocomposites // *Synth. Met.* 2021. Vol. 273. Art. 116674.
- 10 Liu S., Li H., Li P., Liu Y., He C. Recent advances in polyaniline-based thermoelectric composites // *CCS Chem.* 2021. Vol. 3, No. 10. P. 2547–2560.
- 11 Khan J. S., Akram R., Hussain M., Rafique S., Kayani F. B., Rehman A. U. Thermoelectric properties of polyvinylpyrrolidone/polyaniline-mixed Bi_2Te_3 composites prepared by electrospinning // *Polym. Compos.* 2023. Vol. 44, No. 5. P. 2745–2756.
- 12 Wang Y., Yu C., Sheng M., Song S., Deng Y. Individual adjustment of electrical conductivity and thermopower enabled by multiple interfaces in polyaniline-based ternary hybrid nanomaterials for high thermoelectric performances // *Adv. Mater. Interfaces.* 2018. Vol. 5, No. 10. Art. 1701168.
- 13 Blackburn J. L., Ferguson A. J., Cho C., Grunlan J. C. Carbon-nanotube-based thermoelectric materials and devices // *Adv. Mater.* 2018. Vol. 30, No. 11. Art. 1704386.
- 14 Zhang C., Li H., Liu Y., Li P., Liu S., He C. Advancement of polyaniline/carbon nanotubes based thermoelectric composites // *Materials.* 2022. Vol. 15, No. 23. Art. 8644.
- 15 Zhmurova A. V., Prozorova G. F., Zvereva M. V. Mechanochemical synthesis and DC electrical conductivity of PANI-based MWCNT containing nanocomposites with Te^0 and Bi_2Te_3 thermoelectric nanophase // *Powders.* 2023. Vol. 2, No. 3. P. 540–561.
- 16 Qi Y.-N., Xu F., Ma H.-J., Sun L.-X., Zhang J., Jiang T. Thermal stability and glass transition behavior of PANI/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. Vol. 91, No. 1. P. 219–223.
- 17 Palaniappan S., Narayana B. H. Temperature effect on conducting polyaniline salts: thermal and spectral studies // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1994. Vol. 32, No. 13. P. 2431–2436.
- 18 Mota M. L., Carrillo A., Verdugo A. J., Olivas A., Guerrero J. M., de la Cruz E. C., Noriega Ramirez N. Synthesis and novel purification process of PANI and PANI/AgNPs composite // *Molecules.* 2019. Vol. 24, No. 8. Art. 1621.
- 19 Ma C., Yang Z., Wang W., Zhang M., Hao X., Zhu S., Chen S. Fabrication of Ag– Cu_2O /PANI nanocomposites for visible-light photocatalysis triggering super antibacterial activity // *J. Mater. Chem. C.* 2020. Vol. 8, No. 8. P. 2888–2898.
- 20 Rashid M., Islam M. M., Minami H., Aftabuzzaman M., Rahman M. A., Hossain M. M., Hoque S. M., Alam M. A., Ahmad H. Nickel decorated melamine-formaldehyde resin/polyaniline composites for high specific capacitance // *Mater. Chem. Phys.* 2020. Vol. 249. Art. 122957.
- 21 Venkateshaiah A., Padil V. V. T., Nagalakshmaiah M., Wacławek S., Černík M., Varma R. S. Microscopic techniques for the analysis of micro and nanostructures of biopolymers and their derivatives // *Polymers.* 2020. Vol. 12, No. 3. Art. 512.
- 22 Zhang C., Yi Z., Xu W. Scanning probe microscopy in probing low-dimensional carbon-based nanostructures and nanomaterials // *Materials Futures.* 2022. Vol. 1, No. 3. Art. 032301.
- 23 Hong J., Bekyarova E., Liang P., de Heer W. A., Haddon R. C., Khizroev S. Room-temperature magnetic ordering in functionalized graphene // *Sci. Rep.* 2012. Vol. 2, No. 1. Art. 624.
- 24 Bahramnia H., Semnani H. M., Habibolahzadeh A., Abdoos H. Epoxy/polyurethane hybrid nanocomposite coatings reinforced with MWCNTs and SiO_2 nanoparticles: processing, mechanical properties and wear behavior // *Surf. Coat. Technol.* 2021. Vol. 415. Art. 127121.
- 25 Namazi H., Dadkhah A., Mosadegh M. New biopolymer nanocomposite of starch-graft polystyrene/montmorillonite clay prepared through emulsion polymerization method // *J. Polym. Environ.* 2012. Vol. 20, No. 3. P. 794–800.
- 26 Mallakpour S., Khadem E. A green route for the synthesis of novel optically active poly(amide-imide) nanocomposites containing *N*-trimellitylimido-*L*-phenylalanine segments and modified alumina nanoparticles // *High Perform. Polym.* 2014. Vol. 26, No. 4. P. 392–400.
- 27 Qi Y.-N., Xu F., Sun L.-X. Thermal stability and glass transition behavior of PANI/MWNT composites // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. Vol. 94, No. 1. P. 137–141.
- 28 Kumar A. M., Gasem Z. M. Effect of functionalization of carbon nanotubes on mechanical and electrochemical behavior of polyaniline nanocomposite coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 276. P. 416–423.
- 29 Rostami A., Masoomi M., Fayazi M. J., Vahdati M. Role of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) on rheological, thermal and electrical properties of PC/ABS blend // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5, No. 41. P. 32880–32890.
- 30 Энциклопедия полимеров. Т. 3. Полиоксадиазолы – Я. М.: Сов. энцикл., 1977. 1150 стр.
- 31 Guo Y., Xu G., Yang X., Ruan K., Ma T., Zhang Q., Gu J., Wu Y., Liu H., Guo Z. Significantly enhanced and precisely modeled thermal conductivity in polyimide nanocomposites with chemically modified graphene via *in situ* polymerization and electrospinning-hot press technology // *J. Mater. Chem. C.* 2018. Vol. 6, No. 12. P. 3004–3015.