УДК 541(64+13):539.2

# ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ЭЛЕКТРОД НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНОГО ПОЛИТРИФЕНИЛАМИНА НА ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГЕ

© 2019 г. Л. И. Ткаченко<sup>а,</sup> \*, Г. В. Николаева<sup>а</sup>, Е. Н. Кабачков<sup>а</sup>, О. Н. Ефимов<sup>а,</sup> \*\*, С. Г. Ионов<sup>b</sup>

<sup>а</sup> Институт проблем химической физики РАН ул. акад. Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия <sup>b</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия \*e-mail: bineva@icp.ac.ru \*\*e-mail: efimov@icp.ac.ru Поступила в редакцию 16.05.2018 г. После доработки 27.09.2018 г.

Принята к публикации 22.10.2018 г.

В настоящей работе исследованы электрохимические свойства полимерного покрытия на основе производного трифениламина 4,4',4"-трис (N,N-дифениламино) трифениламин (TDATA) и композитного материала, полученного *in situ* окислительной полимеризацией TDATA в присутствии одностенных углеродных нанотрубок (OУHT) – ПТДАТА–15 вес. % ОУHT, нанесенных на графитовую фольгу (ГФ). Показано, что предварительная анодная обработка исходной ГФ значительно улучшает адгезию полимерной и композитной пленок к поверхности подложки и позволяет создавать на ней электроактивные полимерные покрытия поливом устойчивых дисперсий полимера и композита в муравьиной кислоте. Результаты исследований методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и зарядно-разрядных кривых электродов ПТДАТА и ПТДАТА–15 вес. % ОУНТ на активированной графитовой фольге (ГФА) сравнивали с данными для электродов Ni/ПТДАТА и Ni/ПТДАТА–15 вес. % ОУНТ для оценки влияния подложек на емкостные характеристики полимерной и композитной пленок в органическом (1 M LiClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате) электролите. Использование модифицированной графитовой фольги в качестве токоотвода приводит к значительному повышению электрохимической емкости и стабильности покрытий.

*Ключевые слова*: графитовая фольга, политрифениламин производное, одностенные углеродные нанотрубки, нанокомпозит, литиевый апротонный электролит

DOI: 10.1134/S0424857019020142

# введение

Проводящие полимеры применяются при создании химически модифицированных электродов в электрохимических системах для запасания и преобразования энергии (аккумуляторы, суперконденсаторы) в электрокаталитических системах (сенсоры) [1, 2]. Обычно такие покрытия наносят на высокопроволяшие токоотволы: металлы, проводящее стекло ( $In_2O_3 \cdot SnO_2$ ), а также углеродные материалы, например стеклоуглерод и высокоориентированный графит. Достоинством последних является коррозионная стойкость. Однако эти материалы не в полной мере удовлетворяют требованиям, предъявляемым к электродам в таких источниках тока, как суперконденсаторы. Прежде всего это хорошая адгезия покрытия к токоотводу, которая обеспечивает проведение большого числа зарядно-разрядных циклов при повышенных плотностях тока, возможность использования в гибких конструкциях и, наконец, доступность материалов. С учетом этих требований мы обратили внимание на углеродный материал на основе терморасширенного графита (ТРГ) – графитовую фольгу. Образцы ГФ были предоставлены ООО Унихимтек, МГУ. ТРГ получали термической деструкцией гидролизованных интеркалированных соединений графита с азотной кислотой второй ступени при температуре 1200 К [3, 4]. Гибкая графитовая фольга получалась холодной прокаткой без связующего терморасширенного графита на лабораторной установке, в которой соблюдены все технологические особенности обычной промышленной линии по выпуску графитовой фольги – Графлекс. Установка подробно описана в работе [5].

С точки зрения возможности использования  $\Gamma \Phi$  в электрохимии, обращают на себя внимание хорошая электропроводность, низкая плотность

1 г/см<sup>3</sup>, развитая поверхность (до 90 м<sup>2</sup>/г) и однородная пористая структура, образованная щелевидными мезопорами с характеристическим радиусом около 20 Å [6]. ГФ содержит незначительное количество примесей тяжелых металлов, преимущественно в окклюдированном состоянии, что не должно заметно сказываться на электрохимической активности.

Целью данной работы явилось исследование электрохимического поведения полимерных покрытий производного трифениламина с высокой плотностью свободных радикалов – 4,4',4"-трис (N,N-дифениламино) трифениламин (**TDATA**) – **ПТДАТА** и композитного материала, полученного *in situ* окислительной полимеризацией TDATA в присутствии одностенных углеродных нанотрубок (**OYHT**) – **ПТДАТА**–15 вес. % **ОУНТ** на графитовой фольге.



### ПТДАТА

В литературе мы не нашли сведений о химически модифицированных электродах на основе гибкой графитовой фольги.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Анодирование графитовой фольги

С целью разрыхления и функционализации поверхности полоски исходной ГФ толщиной 0.6 мм и  $S = 5 \times 0.5$  см подвергали анодной обработке в 0.1 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> водном электролите в двухэлектродной ячейке в течение 4 мин при V = 3.0 В и I = 0.3 А. Противоэлектродом была пластина из нержавеющей стали.

При выбранных нами условиях происходит незначительное отслаивание от поверхности ГФ графитовых чешуек и переход их в электролит. После этого полоски активированной графитовой фольги (ГФА) отмывали от электролита несколько раз дистиллированной водой и сушили при  $60^{\circ}$ С в течение 6 ч до постоянного веса.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 3 2019

### Электрохимические исследования покрытий на электродах

Синтез и исследование редокс-радикального полимера производного трифениламина с высокой плотностью свободных радикалов -4,4',4"-трис(N,N-дифениламино)трифениламин -ПТДАТА и композитного материала, полученного in situ окислительной полимеризацией TDATA в присутствии одностенных углеродных нанотрубок ПТДАТА-15 вес. % ОУНТ, приведены в предыдущей работе [7]. Окислительная полимеризация ТДАТА в муравьиной кислоте (МК) перекисью бензоила как в присутствии ОУНТ так и без позволила нам в одну стадию (in one pot) получить устойчивые дисперсии электропроводящих полимера и композита в МК-кислоте, удобные для полива на ГФА-электрод. При этом удается избежать стадии очистки дисперсии от побочных продуктов, так как бензойная кислота, образующаяся в процессе синтеза, допирует и стабилизирует дисперсию полимера и композита.

Рабочими электродами были полоски ГФА, политые дисперсией полимера ПТДАТА и композита ПТДАТА-15 вес. % ОУНТ в МК (S нанесения ≈1 см<sup>2</sup>). Изготовленные таким образом электроды сушили для удаления МК в течение 10 ч при 60°С до постоянного веса. ШВА и кривые гальваностатического заряда-разряда снимали в герметичной трехэлектродной ячейке в атмосфере аргона. Вспомогательным электродом была Ptпластина (1 см<sup>2</sup>). Все потенциалы, приведенные в тексте, даны относительно хлоридсеребряного электрода сравнения (калиброван относительно редокс-пары ферроцен/феррициний). ЦВА и зарядно-разрядные кривые снимали на компьютеризированном потенциостате IPC-Compact P-8 (ООО "Элинс", Россия). Было приготовлено и исследовано 2 электрода: ГФА/ПТДАТА и ГФА/ПТДАТА-15 вес. % ОУНТ. Массы электроактивных пленок, нанесенных на полоски ГФА, составляли 0.35 и 0.40 мг соответственно. Электрохимические свойства электродов исследовались в 1 М растворе LiClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате. Удельная емкость исследуемых электродов рассчитывалась по формуле  $Cm = I\Delta t / \Delta V$ , где I - paзрядная плотность тока, рассчитанная из массы полимера (A/г),  $\Delta t$  – время разряда (с),  $\Delta V$  – область потенциалов (В), в которой происходит разряд [8].

Для анализа количественного и качественного состава поверхностных слоев ГФ и ГФА была использована рентгенофотоэлектронная (РФЭ) спектроскопия. Условия съемки РФЭ-спектров: прибор – электронный спектрометр для химического анализа Specs PHOIBOS 150 MCD, рентгеновская трубка с магниевым анодом (Mg $K_{\alpha}$ -излу-



Рис. 1. Обзорные РЭ-спектры ГФ(а) и ГФА (б).

чение 1253.6 эВ). При съемке спектров вакуум в камере спектрометра не превышал  $3 \times 10^{-9}$  мбар. Мощность источника составляла 225 Вт. Спектры регистрировались в режиме постоянной энергии пропускания (40 эВ для обзорного спектра и 10 эВ для отдельных линий). Обзорный спектр записывался с шагом 1 эВ, спектры отдельных линий – с шагом 0.05 эВ.

Таблица 1. Результат элементного анализа поверхностей ГФ и ГФА

| Образец | С1 <i>s</i> ,<br>ат. % | О1 <i>s</i> ,<br>ат. % | N1s,<br>ат. % | S2p,<br>ат. % |
|---------|------------------------|------------------------|---------------|---------------|
| ΓФ      | 98.44                  | 1.56                   | _             | _             |
| ΓΦΑ     | 92.78                  | 6.12                   | 0.34          | 0.76          |

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

# РЭ-спектры ГФ исходной и после анодной обработки

На рис. 1 представлены обзорные спектры низкого разрешения в диапазоне 0-1000 эВ для ГФ исходной и ГФ после анодной обработки с рассчитанным поверхностным содержанием элементов.

Из представленных в табл. 1 данных следует, что в ГФ после анодной обработки в 0.1 М  $(NH_4)_2SO_4$ -электролите (рис. 1б) появляются следы S и N, и содержание кислорода на поверхности ГФА увеличивается почти в 4 раза и достигает 6 ат. %.

РЭ-спектры высокого разрешения C1*s* исходной ГФ и ГФА представлены на рис. 2. Спектр C1*s* ГФ хорошо аппроксимируется двумя Гауссианами. Согласно литературным данным [9, 10, 11], пик с  $E_{cB} = 284.5$  эВ обусловлен атомами углерода, в ближайшем окружении которого находятся только другие атомы углерода. Второй пик с  $E_{cB} = 285.7$  эВ большинство авторов связывают с атомами углерода, имеющими одну связь с атомом кислорода, т.е. с эпоксидными (>C–O–C<) и/или гидроксильными (>C–OH) группами. При сравнении спектров C1*s* ГФ (рис. 2а) и ГФА (рис. 26) содержание кислородсодержащих групп значительно увеличилось.

О-атомы могут быть ясно идентифицированы при выделении в спектре O1s двух компонент при 532 и 534 эВ, что подтверждает наличие С–OH- и O–C=O-групп на поверхности ГФА.

Таким образом, в результате предварительной анодной обработки полосок ГФ смачиваемость поверхности при нанесении дисперсий полимера ПТДАТА и композита ПТДАТА–15 вес. % ОУНТ резко увеличивается. Ранее отмечалось, что при анодной обработке углеродного волокна в водных аммоний- и фосфатсодержащих растворах происходит деструкция и развитие поверхности волокна с образованием кислородсодержащих групп (–СООН, С– ОН, –ОН), способных образовывать дополнительные химические связи с полимерным покрытием. Как следствие – увеличивается адгезия полимерного покрытия к развитой поверхности волокна [12].

При изготовлении электродов ГФА/ПТДАТА и ГФА/ПТДАТА–15 вес. % ОУНТ при пропитке полимер и композит не только образуют качественное покрытие, прочно адгезированное на поверхности ГФА, но и проникают внутрь подложки, что может обеспечить эффективный транспорт электронов при сохранении хорошей ионной проводимости.





**Рис. 2.** РЭ-спектры электронов С1*s* исходной Г $\Phi$  (а) и Г $\Phi$  после анодной обработки (б).

### Исследование электрохимических свойств ГФ и ГФА в органическом электролите

На рис. 3 приведены ЦВА ГФ (а) и ГФА (б) в 1 М LiClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате. Видно, что форма ЦВА обусловлена заряжением двойнослойной емкости.

Согласно ЦВА, двойнослойная емкость ГФА с разрыхленной поверхностью увеличивается в сравнении с емкостью исходной ГФ (для исходной ГФ  $C = 0.034 \text{ Ф/см}^2$ ) и составляет 0.050 Ф/см<sup>2</sup> с кулоновской эффективностью, близкой к 100%. В течение 2 сут в ЦВА не наблюдаются изменения. Отдельно электрод ГФА был исследован методом снятия зарядно-разрядные кривых при токах 0.62, 1.5, 3.0 мА (рис. 4).

Емкостные характеристики ГФА (d = 0.6 мм, S = 1.1 см) в 1 М LiClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате составляют 0.13; 0.08; 0.05 Ф/см<sup>2</sup> видимой поверх-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 3 2019



Рис. 3. ЦВА ГФ исходной ( $S = 1.2 \text{ см}^2$ ) (а) и ГФ после анодной обработки ( $S = 1.1 \text{ см}^2$ ) (б), снятые в 1 М LiClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате при скорости развертки потенциала 20 мВ/с.

ности электрода при  $I_{\text{зар-разр}} = 0.60, 1.36, 2.73 \text{ мА/см}^2$  соответственно.

# Исследование электрохимических свойств полимера ПТДАТА и композита ПТДАТА— 15 вес. % ОУНТ на ГФА и Ni-подложках в органическом электролите

Как можно видеть из ЦВА электродов ГФА/ПТДАТА и ГФА/ПТДАТА—15 вес. % ОУНТ, снятых при скоростях развертки потенциала от 5 до 100 мВ/с в 1 М LiClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате (рис. 5а, 5в), влияние ГФА проявляется в большем вкладе двойнослойной емкости. Фарадеевские пики окисления и восстановления очень размыты и только при малой скорости развертки потенциала 5 мВ/с (рис. 56, 5г) можно наблюдать 4 одноэлектронных редокс-перехода в области



**Рис. 4.** Зарядно-разрядные кривые ГФА, снятые в 1 М LiClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате при разных токах заряда–разряда.

потенциалов от -0.2 до 1.5 В. Как ранее сообщалось [13], данные переходы обусловлены присутствием четырех свободнорадикальных центров в мономерном звене полимера и сопровождаются

интеркаляцией/деинтеркаляцией  $Li^+$  и  $ClO_4^-$ . Процессы окисления и восстановления показывают хорошую обратимость при многократном циклировании без изменения редокс-потенциалов и токов (50 и более циклов).

Разности между потенциалами катодных и анодных пиков ( $\Delta E$ ) в 4-электронном редокс-

процессе полимера и композита на ГФА и Niподложках (рис. 56, 5г и 5е) при скорости развертки потенциала 5 мB/с представлены в табл. 2. Электрохимические характеристики полимерной пленки на Ni-токоотводе снять не удалось из-за ее растворения в электролите при циклировании. Вклад двойнослойной емкости, согласно ЦВА электрода Ni/ПТДАТА-15 вес. % ОУНТ, невелик в сравнении с фарадеевской псевдоемкостью в отличие от редокс-процессов, происходящих в пленках полимера и композита на ГФА.

Следует отметить высокую адгезию электродных материалов при использовании ГФА по сравнению с Ni-токоотводом. Если на Ni-токоотводе емкость для полимерной пленки уменьшается изза перехода активной массы в электролит, то на ГФА полимер за счет связывания с кислородсодержащими группами и  $\pi$ - $\pi$ -стекинга прочно адгезирован. ЦВА электрода ГФА/ПТДАТА при длительном циклировании стабильна. Сравнение  $\Delta E$  для полимерного и композитного покрытий на ГФА свидетельствует об улучшении обратимости электрохимических реакций для композитной пленки в связи с более высокой электронной проводимостью ОУНТ.

Для оценки влияния токоотводов ГФА и Ni на емкостные характеристики полимерного и композитного покрытий мы сравнили результаты электрохимических исследований методом зарядноразрядных кривых электродов ГФА/ПТДАТА– 15 вес. % ОУНТ и ГФА/ПТДАТА с данными для электрода Ni/ПТДАТА–15% ОУНТ, полученными в предыдущей работе [7]. Оказалось, что электрохимические емкости композитной пленки на ГФА почти в 8 раз выше емкости композитной

| Электрод                  | <i>v</i> , мВ/с | $E_{\text{анод}}, \mathbf{B}$ | $E_{\rm катод},{ m B}$ | $\Delta E, \mathbf{B}$ |  |  |  |
|---------------------------|-----------------|-------------------------------|------------------------|------------------------|--|--|--|
| Ni/ПТДАТА-15 вес. % ОУНТ  | 5               | 0.400                         | 0.328                  | 0.072                  |  |  |  |
|                           |                 | 0.659                         | 0.569                  | 0.090                  |  |  |  |
|                           |                 | 1.065                         | 1.003                  | 0.062                  |  |  |  |
|                           |                 | 1.280                         | 1.208                  | 0.072                  |  |  |  |
| ΓΦΑ/ΠΤДΑΤΑ                |                 | 0.366                         | 0.261                  | 0.105                  |  |  |  |
|                           | 5               | 0.695                         | 0.525                  | 0.170                  |  |  |  |
|                           |                 | 1.100                         | 0.957                  | 0.143                  |  |  |  |
|                           |                 | 1.300                         | 1.173                  | 0.127                  |  |  |  |
| ГФА/ПТДАТА-15 вес. % ОУНТ | 5               | 0.376                         | 0.292                  | 0.084                  |  |  |  |
|                           |                 | 0.689                         | 0.564                  | 0.125                  |  |  |  |
|                           |                 | 1.074                         | 0.990                  | 0.084                  |  |  |  |
|                           |                 | 1.318                         | 1.185                  | 0.133                  |  |  |  |

**Таблица 2.** Электрохимические характеристики электродов Ni/ПТДАТА-15 вес. % ОУНТ ГФА/ПТДАТА-15 вес. % ОУНТ и ГФА/ПТДАТА



**Рис. 5.** ЦВА электродов ГФА/ПТДАТА (0.35 мг) (а), (б); ГФА/ПТДАТА–15 вес. % ОУНТ (0.40 мг) (в), (г); Ni/ПТДАТА–15 вес. % ОУНТ (0.35 мг) (д), (е) при разных скоростях развертки потенциала.

пленки, нанесенной на Ni, при более высоких токах заряда–разряда (табл. 3).

Электрохимические емкости полимерной и композитной пленок на ГФА примерно одинаковы и составляют 334 Ф/г при  $I_{3ap-pa3p} = 5 \text{ А/г}$ для ПТДАТА и 325 Ф/г при  $I_{3ap-pa3p} = 3.75 \text{ А/г}$ для ПТДАТА— 15 вес. % ОУНТ. При увеличении токов зарядаразряда удельные емкости полимерного покрытия превышают емкости композитного покрытия. По-видимому, это происходит из-за того, что меньшая по весу полимерная пленка распределена на большей видимой поверхности ГФА. Влияние ОУНТ в композитной пленке проявляется в начале заряда и разряда уменьшением падения потенциала в сравнении с полимерной пленкой при одинаковых токах заряда—разряда. Электроды, представленные в табл. 3, отличаются стабильностью при многократном заряде—разряде и высокой кулоновской эффективностью (97—

| Электрод                                   | <i>I</i> <sub>зар-разр</sub><br>электрода, мА | <i>I</i> <sub>зар-разр</sub> , А/г<br>(рассчитано на вес<br>полимерного и<br>композитного<br>покрытий на<br>электроде) | Время<br>разряда, с | С <sub>разр</sub> , Ф/см <sup>2</sup><br>(покрытие вместе<br>с токоотводом) | С <sub>разр</sub> , Ф/г<br>(рассчитано на<br>вес полимерного<br>и композитного<br>покрытий) |
|--|---|--|---------------------|---|---|
| ГФА/ПТДАТА-                                | 0.2   | 0.5  | 3026                | 0.378   | —   |
| 15 вес. % ОУНТ                             | 0.62  | 1.5  | 791                 | 0.253   | 348   |
| $(S = 1.14 \text{ см}^2, 0.40 \text{ мг})$ | 1.5   | 3.75   | 249                 | 0.193   | 325   |
|  | 3.0   | 7.5  | 75                  | 0.117   | 188   |
| ГФА/ПТДАТА                                 | 0.62  | 2.1  | 755                 | 0.21  | 300   |
| $(S = 1.32 \text{ см}^2, 0.35 \text{ мг})$ | 1.5   | 5  | 246                 | 0.16  | 334   |
|  | 3.0   | 10   | 89                  | 0.12  | 260   |
| Ni/ПТДАТА-                                 | 0.175   | 0.5  | 199                 | 0.02  | 57.3  |
| 15 вес. % ОУНТ                             | 0.5   | 1.43   | 64                  | 0.018   | 50.5  |
| $(S = 1 \text{ cm}^2, 0.35 \text{ mg})$    | 1.5   | 4.29   | 16                  | 0.014   | 40.4  |
| $\Gamma \Phi A (d = 0.6 \text{ мм};$       | 0.62  | _  | 425                 | 0.13  | _   |
| $S = 1.1 \text{ cm}^2$ )                   | 1.5   | _  | 110                 | 0.08  | _   |
|  | 3.0   | —  | 36                  | 0.05  | —   |

**Таблица 3.** Емкостные характеристики ГФА, полимерного и композитного покрытий на ГФА, композитного покрытия на Ni при разных токах заряда—разряда

100%). При проведении 50 циклов при всех токах заряда—разряда для Ni/ПТДАТА—15 вес. % ОУНТ, ГФА/ПТДАТА—15 вес. % ОУНТ и ГФА/ПТДАТА не наблюдается потерь электрохимической емкости.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, основные свойства токоотводов из ГФА, а именно высокая электропроводность, развитая поверхность и присутствие кислородсодержащих групп, способных к взаимодействию с полимером и композитом, обеспечивают хорошую адгезию полимерных покрытий к токоотводам. В то же время пропитка ГФА суспензией полимера приводит к образованию объемной фазовой границы между полимерной матрицей и графитовыми наностопками в токоотводе. Благоларя этому улучшается транспорт электронов и противоионов. Соответственно, это приводит к улучшению обратимости электродных реакций и увеличению электрохимической емкости полимерного и композитного покрытий (в 8 раз) в сравнении с Ni-токоотводом при длительном циклировании.

Пористая анодированная графитовая фольга является универсальным эффективным токоотводом для электроактивных полимерных и композитных покрытий. Способ нанесения покрытий поливом дисперсий в МК значительно проще в сравнении с традиционными способами, которые включают смешение компонентов, намазывание пасты и прессование.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ФАНО № 0089-2014-0024. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы".

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Huang, X., Qi, X., Boey, F., and Zhang, H., Graphene-based composites, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, vol. 41, p. 666.
- Song, Z. and Zhou, H., Towards sustainable and versatile energy storage devices: an overview of organic electrode materials, *Energy Environ. Sci.*, 2013, vol. 6, p. 2280.
- 3. Сорокина, Н.Е., Никольская, И.В., Ионов, С.Г., Авдеев, В.В. Интеркалированные соединения графита акцепторного типа и новые углеродные материалы на их основе. *Изв. АН, Сер. хим.* 2005. Т. 54. № 8. С. 1699. [Sorokina, N.E., Nikol'skaya, I.V., Ionov, S.G., and Avdeev, V.V., Acceptor-type graphite intercalation compounds and new carbon materials based on them, *Russ. Chem. Bull.*, 2005, vol. 54, no. 8, p. 1749.]

357

- 4. Savchenko, D.V. and Ionov, S.G., Physical properties of carbon composite materials with low percolation threshold, *J. Phys. Chem. Solids.*, 2010, vol. 71, p. 548.
- Savchenko, D.V., Serdan, A.A., Morozov, V.A., Van Tendeloo, G., and Ionov, S.G., Improvement of the oxidation stability and the mechanical properties of flexible graphite foil by boron oxide impregnation, *New carbon materials*, 2012, vol. 27, no. 1, p. 12.
- 6. Шорникова, О.Н., Коган, Е.В., Сорокина, Н.Е., Авдеев, В.В. *ЖФХ*. 2009. Т. 83. № 6. С. 1161. [Shornikova, O.N., Kogan, E.V., Sorokina, N.E., and Avdeev, V.V., The Specific Surface Area and Porous Structure of Graphite Materials, *Russ. J. Ph. Chem. A.*, 2009, vol. 83, no. 6, p. 1022.]
- Ткаченко, Л.И., Николаева, Г.В., Рябенко, А.Г., Дремова, Н.Н., Якущенко, И.К., Юданова, Е.Н., Ефимов, О.Н. Электрохимические свойства нанокомпозита производного политрифениламина – одностенные углеродные трубки. Электрохимия. 2018 (в печати)
- Zhou, Y.-k., He, B.-l., Zhou, W.-j., et al., Electrochemical capacitance of well coated single-walled carbon nanotube with polyaniline composites, *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, no. 2, p. 257.

- Szabo, T., Berkesi, O., Forgo, P., et al., Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides, *Chem. Mater.*, 2006, vol. 18, p. 2740.
- Lomeda, J.R., Doyle, C.D., Kosynkin, D.V., et al., Diazonium functionalization of surfactant wrapped chemically converted graphene sheets, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, vol. 130, p. 16201.
- 11. Paredes, J.I., Villar-Rodil, S., Solis-Fernandez, P., et al., Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide, *Langmuir*, 2009, vol. 25, p. 5957.
- Григорян, Н.С., Губанов, А.А., Ваграмян, Т.А., Коршак, Ю.В. Электрохимическая модификация поверхности углеродного волокна. *Жур. прикл. химии.* 2015. Т. 88. Вып. 7. С. 1059. [Grigoryan, N.S., Gubanov, A.A., Vagramyan, T.A., and Korshak, Ju.V., Electrochemical modification of the carbon fiber surface, Russ. J. Appl. Chem., 2015, vol. 88, no. 7, p. 1150.]
- 13. Su, C., He, H., Xu, L., Zhao, K., Zheng, C. and Zhang, C., A mesoporous conjugated polymer based on a high free radical density polytriphenylamine derivative:its preparation and electrochemical performance as a cathode material for Li-ion batteries, *J. Mater. Chem. A.*, 2017, vol. 5, p. 2701.