
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ПОЛИТИОФЕНА НА ПСЕВДОЕМКОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОДОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2019 г. М. С. Масалович¹, *, А. Г. Иванова¹, О. А. Загребельный¹, А. Е. Баранчиков², Н. Н. Сапрыкина³, Г. П. Копица^{1, 4}, О. А. Шилова¹

¹Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН,
Россия 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова 2

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Россия 119991, Москва, Ленинский пр. 31

³Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Россия 199034, Санкт-Петербург, В.О. Большой пр. 31

⁴Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова национального
исследовательского центра “Курчатовский институт”,
Россия 188300, Ленинградская область, Гатчина, Орлова роща 1

*e-mail: mas-maria@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.11.18 г.

После доработки 29.03.19 г.

Принята к публикации 04.04.19 г.

Электрохимическим способом на подложки различных типов нанесены тонкие пленки политиофена. Рассмотрено влияние параметров синтеза политиофена на псевдоемкостные (энергонакопительные) свойства полученных электродов и подбраны оптимальные условия синтеза. Установлено, что наибольшей удельной емкостью характеризуются композитные электроды с подслоем полиакриламида, модифицированным трифторметансульфокислотой (до 550 Ф г^{-1}). Показано, что подслоем полиакриламида уменьшает деградацию первоначальной емкости электрода на основе политиофена на 19% по сравнению с электродами без подслоя. Методами СЭМ и БЭТ изучена морфология электродов со стальной сеткой в качестве подложки.

Ключевые слова: суперконденсатор, псевдоконденсатор, электродный материал, электроактивный материал, органические проводящие полимеры, политиофен, электрохимическая полимеризация, циклическая вольтамперометрия, удельная электрическая емкость электрода, полиакриламид, трифторметансульфокислота

DOI: 10.1134/S0132665119040073

ВВЕДЕНИЕ

Органические проводящие полимеры, к числу которых относятся политиофен, полипиррол, полианилин, полифенилен и др. вызывают интерес не только с точки зрения их электропроводящих свойств, но и как один из видов электроактивных материалов, способных накапливать и хранить заряд за счет протекания обратимых окислительно-восстановительных (фарадеевских) реакций. Псевдоемкость, базирующаяся на этих реакциях, дает начало целому классу устройств для хранения энергии – псевдоконденсаторам. В отличие от классических суперконденсаторов (накопителей энергии только за счет двойного электрического слоя на границе электрод–электролит) псев-

доконденсаторы перспективны как устройства, обладающие повышенной удельной емкостью и при этом сохраняющие высокие значения плотности мощности [1–5].

В связи с этим актуальной задачей является разработка различных электродных материалов на основе органических электроактивных веществ для усовершенствования таких технических параметров псевдоконденсаторов как удельная емкость, скорость и количество циклов заряда–разряда, рабочее напряжение, срок службы и др. [5–7].

На протяжении нескольких десятилетий в научном мире ведутся работы по изучению политиофена (ПТ) [8–14] и улучшению электрохимических свойств электродных материалов на его основе [5–7, 15–21]. Интерес к политиофену вызван рядом его преимуществ по сравнению с широко известными полианилином и полипирролом. Политиофен может быть допирован как по *p*-, так и *n*-типу, поэтому может работать как в положительной, так и в широкой отрицательной области потенциалов. В отличие от полианилина, политиофен не требует подкисления раствора электролита и может использоваться как в водных, так и безводных (органических) средах. В отличие от полипиррола он не имеет пространственных ограничений для внедрения допирующих ионов [6].

Тем не менее, вариативность структуры политиофена в зависимости от условий синтеза и значительная деградация емкостных показателей в результате многократной перезарядки или с течением времени, привела к поиску следующих возможных решений управления структурой и заданными свойствами: подбор оптимального метода и параметров синтеза; получение наноразмерного состояния (нанотрубки, нановолокна, наночастицы); создание композитов с веществами, способными синергетически усиливать исходные характеристики.

В основе базового разделения подходов к синтезу политиофена лежат химический и электрохимический. В работах последних лет описаны различные способы химического “растворного” синтеза политиофена в присутствии окислителей и поверхностно-активных веществ, приводящие к образованию наноразмерного волокна или частиц. Так, в [17] описан синтез нановолокон политиофена с последующей карбонизацией и термообработкой при температуре 1400°C, а также исследованы электротехнические характеристики ассиметричного псевдоконденсатора с анодом на основе карбонизированного и катодом на основе некарбонизированного ПТ, соответственно. Удельная емкость ассиметричного устройства составила 252 Ф г⁻¹ при рабочем напряжении 1.2 В. Авторами [21] предложен способ совместной полимеризации анилина и тиофена в водном растворе, приводящий к формированию композитного нановолокна $d = 30\text{--}60$ нм. В [18], были получены наночастицы ПТ, допированные винной кислотой, которые исследованы в качестве электродного материала в симметричном псевдоконденсаторе. Методом химической окислительной полимеризации [20] получен композит “графен-ПТ” с характеристикой удельной емкости 154 Ф г⁻¹.

Электрохимическая полимеризация тиофена – другой эффективный способ получения высокоемкостных нанокompозитных электродных материалов. В [19] электрохимическим методом получают уникальный композиционный материал с удельной емкостью 1052 Ф г⁻¹, представляющий собой нанотрубки оксида титана (IV) с $d \approx 200$ нм, заполненные 1D нановолокнами ПТ. В [16] электрохимически полимеризуют тиофен в присутствии многослойных углеродных нанотрубок. Удельная емкость композитного электрода на основе ПТ с включенными углеродными нанотрубками составляет 125 Ф г⁻¹.

Таким образом, основным путем улучшения емкостных характеристик электродных материалов на основе ПТ, является получение наноразмерного состояния электроактивного вещества, что обеспечивается в том числе путем создания различных композитов.

В разработках композитных систем с участием политиофена нашли применение и органические изоляционные полимеры, такие как поливинилхлорид, полистирол, поликарбонат, поливиниловый спирт, полиметилметакрилат, полиакриламид (ПАМ) и др. [9]. Эти композиционные добавки способны повысить механическую прочность и эксплуатационные характеристики материалов на основе ПТ. Такие полимеры (host polymers), отлитые в пленки, могут представлять собой гибкие матрицы или подложки для внедрения/нанесения электроактивных веществ (guest polymers). В [22] рассмотрены несколько способов приготовления композиционных систем ПТ–полиакриламид и измерена их электропроводность. Было показано, что электропроводность пленок полиакриламида с ПТ уменьшается с увеличением процентного содержания изолирующего компонента. Основываясь на данных циклической вольтамперометрии и СЭМ, авторы делают вывод о том, что в процессе электрохимического осаждения молекулы мономера диффундируют через пленку изолятора к поверхности электрода, формируя полимерные молекулы ПТ.

Эффективность использования ПАМа в составе композитов подтверждается результатами, полученными российскими исследователями [23, 24]. Авторы предлагают синтез композиционного гидрогеля на основе полианилина в “сшитой” матрице ПАМ. Удельная емкость составляет 130 Ф г^{-1} и не изменяется на протяжении нескольких циклов.

В настоящем исследовании реализован простой способ создания композитных электродов на основе ПТ с полиакриламидом, основанный на послойном нанесении изолирующего, а затем электроактивного вещества на электропроводящую подложку (стальная сетка). Для нанесения матричного слоя применялся метод окунания dip coating. ПТ осаждали на электроды электрохимическим методом, что связано с рядом преимуществ. В отличие от химического способа с использованием окислителей он позволяет получить политиофен более высокой чистоты, так как в случае химического осаждения в структуре вещества остаются сложно удаляемые примеси прекурсора и реагента. Более того, полимер, осажденный электрохимически, имеет хорошую адгезию к электроду, и практически в таком виде может быть использован для изучения важнейших электрохимических характеристик. Следовательно, отпадает необходимость применять дополнительные связующие вещества для фиксации полимера на электропроводящей подложке.

Ранее, в [25] нами было показано, что удельная емкость композитного электрода ПТ@ПАМ@стальная сетка, полученного в потенциодинамических условиях ($E = 0 \dots +2300 \text{ мВ}$), на 37% превышает значение удельной емкости пленки, нанесенной на стальную сетку без подслоя ПАМ, и составляет 217 Ф г^{-1} против 136 Ф г^{-1} . Предварительная деаэрация рабочих растворов при синтезе и проведении цикловольтамперометрических исследований увеличивает удельную емкость электродов с полимерным слоем ПТ до 350 Ф г^{-1} . Покрытие ПТ–ПАМ обнаруживает более высокую электрохимическую стабильность при многократном циклировании потенциала по сравнению с пленкой ПТ без подслоя ПАМ.

Целью настоящего исследования является подбор оптимальных условий и параметров синтеза политиофена на подложках различных типов электрохимическим способом для дальнейшего использования полученных результатов в разработке композитных электродных материалов, в т.ч. с полиакриламидом. Это позволит повысить электроактивность ПТ (удельную емкость, циклируемость и устойчивость электродов к саморазряду).

В качестве модифицирующей добавки к ПАМ в ряде экспериментов использовалась обладающая сильными кислотными свойствами трифторметансульфокислота, способная изменить ионную проводимость изолирующего слоя ПАМ, тем самым увеличив

общую электропроводность композитной системы. В то же время, соли, содержащие анионы этой кислоты, являются эффективными допантами окисленной формы ПТ и используются в качестве фоновых электролитов для электродов с ПТ [8]. Поэтому представляет интерес выявить и оценить влияние концентрации трифторметансульфокислоты в матрице ПАМ на емкость и электрохимическую стабильность композитных электродов с ПТ при длительном циклировании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Методика синтеза политиофена

Политиофен осаждали электрохимическим способом из растворов тиофена различной концентрации с содержанием 0.1 М тетрафторобората тетраэтиламония в качестве фонового электролита в ацетонитриле класса ОСЧ-3. В качестве потенциал-задающего устройства использовали потенциостат-гальваностат Р-8S “Элинс”. Осаждение осуществляли в трехэлектродной ячейке с использованием трех режимов: потенциодинамического, потенциостатического и гальваностатического. Рабочим электродом являлись платино-родиевая пластина, стеклянная пластина с напылением ИТО (где ИТО – твердый раствор оксидов индия(III) и олова(IV) (indium tin oxide) с поверхностным сопротивлением 70 Ом), отрезок стальной сетки (нержавеющая тканая сетка из стали марки 12x18Н10Т с содержанием Ni 9–11% и Cr 17–19%) или отрезок гидрофобизированной углеродной бумаги марки Toray EC-TP1-090T толщиной 280 мкм. В качестве противоиэлектрода выступала платиновая пластина, электрода сравнения – серебряная проволока.

2. Методика нанесения пленки полиакриламида на электрод

Покрытие из ПАМ на стальной сетке получали по методике [22]. Кристаллический полиакриламид был предоставлен Институтом высокомолекулярных соединений РАН. Для приготовления 1 мас. % раствора навеску ПАМа с молекулярной массой $M_w = 300\,000$ растворяли в бидистиллированной воде. Раствор выдерживали в открытом стакане в течение сут. Далее в раствор погружали образцы стальной сетки и выдерживали в нем 5 мин. Затем вынимали и сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч.

3. Методика модифицирования раствора полиакриламида трифторметансульфокислотой

К 1 мас. % раствору ПАМа по каплям добавляли трифторметансульфокислоту марки Acros Organics класса extra pure 99%, получая, соответственно, растворы с концентрацией CF_3SO_3H от 0.01 до 0.1 М.

4. Методика изучения электрохимических свойств электрода с покрытием на основе политиофена

Электрохимические исследования проводили методом циклической вольтамперометрии в 0.1 М растворе тетрафторобората тетраэтиламония ($N(C_2H_5)_4BF_4$) в ацетонитриле с использованием электродов, описанных в п. 1. Рабочими электродами являлись все перечисленные подложки, модифицированные слоем политиофена или слоем политиофена на подслое полиакриламида. Потенциал рабочего электрода изменялся в пределах от +600 до +1500 мВ со скоростью развертки 10 мВ/с на протяжении заданного количества циклов.

Емкость рабочих электродов рассчитывалась по ЦВА-граммам в соответствии с формулой [1, 13, 26]:

$$C = \frac{q_2^+ + q_2^-}{2\Delta E},$$

где q_2^+ и q_2^- – положительный и отрицательный заряды, прошедшие через электрод, вычисленные автоматическим интегрированием ЦВА-грамм с помощью программного пакета PS-Pack 2 фирмы “Элинс”. Для расчета исходной емкости электрода используется второй цикл, ΔE – выбранный диапазон изменения потенциалов.

Удельная емкость электроактивного покрытия электрода рассчитывалась по формуле:

$$C = \frac{q_2^+ + q_2^-}{2\Delta E \Delta m},$$

где Δm – масса полиптоиона.

Ошибка при расчете удельной электрической емкости составляет 10%.

Коэффициент саморазряда рассчитывали по вольтамперограммам в соответствии с методикой [27]. Ошибка вычислений составляет 10%.

Регистрацию ИК-спектра осуществляли на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 2202. Для подготовки пробы полиптоион, осажденный на электроде, соскабливали, измельчали в агатовой ступке, перемешивали с бромидом калия, полученную однородную смесь прессовали в таблетку в процессе вакуумирования при помощи пресс-формы ПФ-13.

Измерения удельной площади поверхности электродов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора Quanta Chrome Nova 1200В. Перед измерениями образцы дегазировали при 50°C в вакууме в течение 20 ч. На основании полученных данных рассчитывали удельную площадь поверхности $S_{\text{БЭТ}}$ образцов с использованием модели Брюнауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) [28]. Погрешность измерений составляет 0.01 м² г⁻¹.

Морфологию поверхности электродов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сканирующих электронных микроскопах NVision 40-38-50 (ИОНХ РАН) и IVSSupra55VP-3249 (ИВС РАН).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

1. Выбор электропроводящей подложки для электродов

Для электрохимического синтеза электроактивных веществ большое значение имеет природа материала подложки, то есть основы электрода, так как полученный композитный электрод должен обладать достаточной механической устойчивостью к внешним воздействиям. На рис. 1 представлены ЦВА-граммы, отражающие рост ПТ на подложках четырех типов: платина, стальная сетка, углеродная бумага, стеклянная пластина с тонкопленочным покрытием на основе ИТО.

Динамика осаждения ПТ на стальной сетке и углеродной бумаге схожа с динамикой осаждения на платине (рис. 1а) и свидетельствует о высокой эффективности синтеза.

При выборе в качестве подложки ИТО на стеклянной пластине диапазон потенциалов синтеза был увеличен до оптимального значения от –300 до +3200 мВ (рис. 1з). Необходимость расширения окна напряжений была обусловлена тем, что в более узкой области потенциалов эффективность синтеза падает, вероятно, из-за большого сопротивления подложки. Тем не менее, выбранный диапазон потенциалов превышает пределы инертности ацетонитрила и тетрафторобората тетраэтиламония. Поэтому возникает необходимость увеличить скорость развертки потенциала для быстрой смены процессов окисления–восстановления, приводящих к уменьшению количества моле-

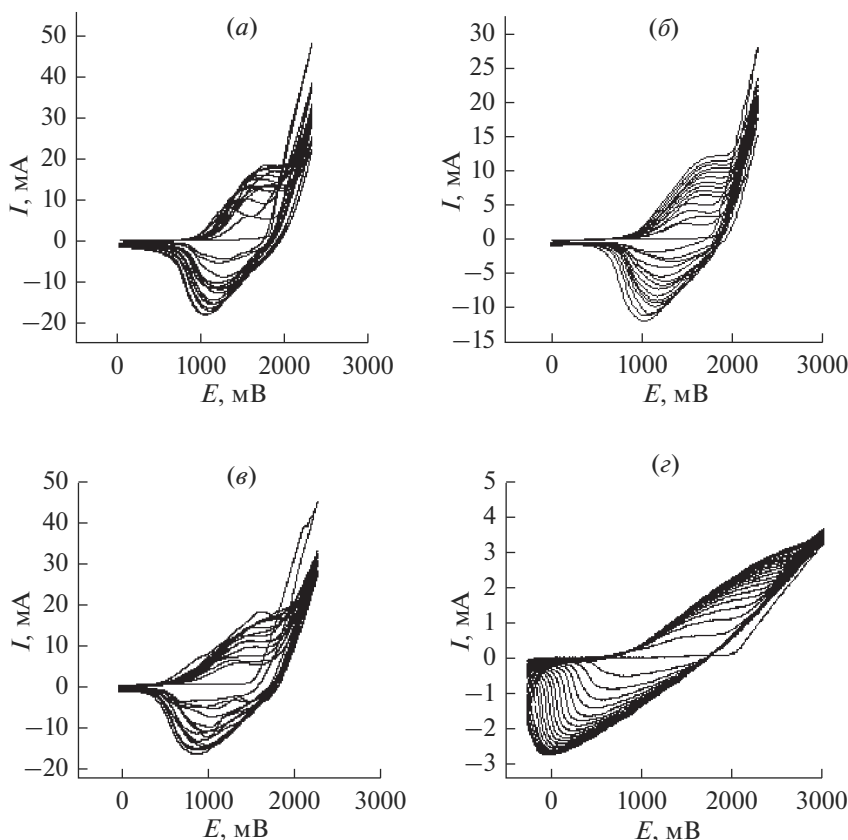


Рис. 1. Потенциодинамические кривые осаждения полианилина на различные подложки: на платиновую пластину (а) и на стальную сетку – в растворе 0.5 М тиюфена, 0.1 М фонового электролита, 100 мВ с^{-1} , 15 циклов (б); на углеродную бумагу в растворе 0.1 М тиюфена, 0.1 М фонового электролита, 100 мВ с^{-1} , 15 циклов (е), на стеклянную пластину с напылением ИТО в 0.1 М растворе тиюфена, 0.1 М фонового электролита, 300 мВ с^{-1} , 20 циклов (з).

кул растворителя и фонового электролита, подвергшихся окислительной деструкции. Увеличение скорости развертки до 300 мВ/с для электрода с покрытием ИТО в конечном счете способствует наиболее эффективному росту полианилинового слоя.

Таким образом, при сравнении ЦВА-грамм электродов с разными основами можно сделать вывод о достаточной эффективности и пригодности всех, однако для дальнейших экспериментов были отобраны платина и стальная сетка. Углеродная бумага как механически непрочный хрупкий, и к тому же дорогой материал, в дальнейшем не использовалась. Целесообразность выбора платины обусловлена постоянством равновесного потенциала и легкостью и удобством обработки методики синтеза. Нержавеющая стальная сетка выбрана как дешевая основа для композитных электродов, одним из достоинств которых является гибкость, что важно в виду их применения в псевдоконденсаторах.

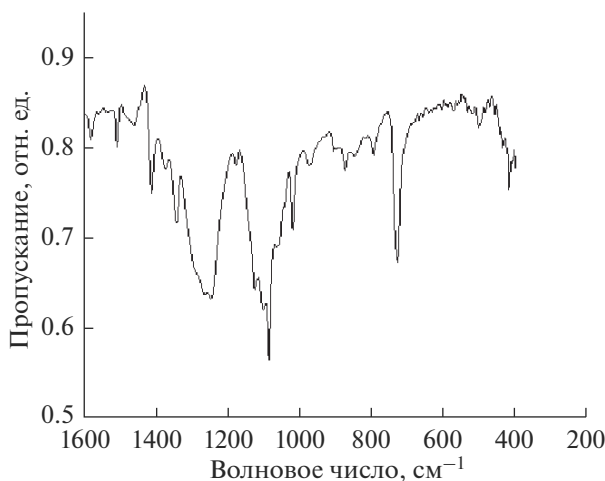


Рис. 2. ИК-спектр порошка политиофена, синтезированного электрохимическим способом.

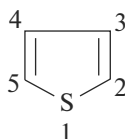


Рис. 3. Структурная формула тиофена.

2. Исследование ПТ, осажденного на платиновую пластину

2.1. ИК-спектроскопия.

На рис. 2 приведен ИК-спектр порошка ПТ, полученный электрохимическим способом. Наличие синглетного пика, при 720 см^{-1} , указывает на характерные внеплоскостные колебания С—Н связей одинакового типа, что свидетельствует о полимеризации молекул тиофена по положениям 2, 5 (рис. 3) [8–10]. Основываясь на данных ИК, можно предположить, что первичная структура политиофена преимущественно линейно-цепная, а не разветвленная.

2.2. Влияние концентрации тиофена на электроактивные свойства электродов ПТ@платина.

Зависимость изменения удельной емкости от концентрации тиофена при синтезе как в потенциодинамическом, так и гальваностатическом режиме носит экстремальный характер. На рис. 4 представлена зависимость для ПТ на платине, нанесенного при циклическом изменении потенциала. Как видно, при увеличении концентрации тиофена до значения 0.4 М , с возрастанием общей емкости электродов происходит закономерное увеличение удельной емкости, при этом масса осажденного полимера колеблется в незначительной степени. При увеличении концентрации тиофена относительно концентрации фонового электролита более чем в 4 раза, вследствие дефицита заряд-компенсирующих ионов BF_4^- в растворе, происходит обрыв полимерных цепей с образованием большого количества олигомерных растворимых продуктов. Раствор

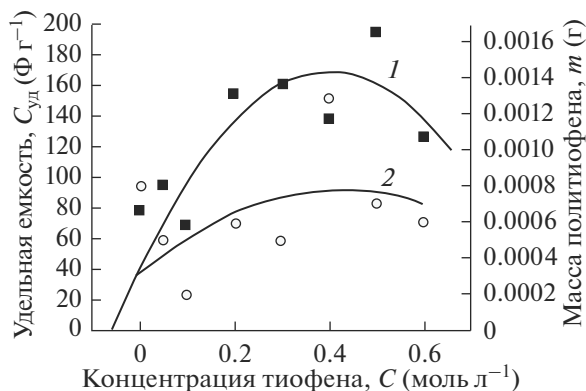


Рис. 4. Зависимость удельной емкости платинового электрода с политиофеном ■ с аппроксимацией (1) и массы политиофена ○ с аппроксимацией (2) от концентрации тиофена в растворе ацетонитрила. Концентрация NEt_4BF_4 – 0.1 М.

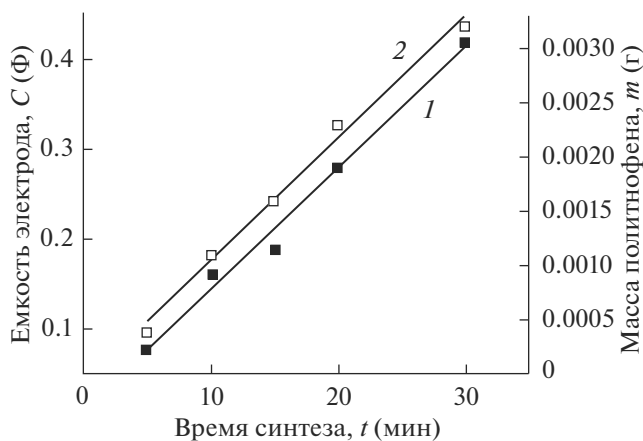


Рис. 5. Зависимость общей емкости платинового электрода с политиофеном ■ с линейной аппроксимацией (1) и массы политиофена □ с линейной аппроксимацией (2) от времени синтеза в гальваностатических условиях при плотности тока 0.7 mA cm^{-2} . Площадь покрытия платиновой пластины – 5.7 cm^2 . Концентрация тиофена – 0.5 М, фонового электролита – 0.1 М.

приобретает коричневый цвет и характерный запах. Осаждение приостанавливается. Удельная емкость электрода уменьшается, что может свидетельствовать о формировании более “рыхлых” цепей с дефектами.

2.3. Влияние времени синтеза на электроактивность ПТ в гальваностатическом режиме.

Зависимость изменения емкости электрода и массы ПТ от времени синтеза в гальваностатическом режиме представлена на рис. 5. Вид зависимостей указывает на то, что масса ПТ и общая емкость электрода с ПТ возрастают пропорционально длитель-

Таблица 1. Характеристика электродов с покрытиями ПТ, полученными в гальваностатическом режиме при одинаковом времени синтеза 5 мин из растворов тиофена в ацетонитриле с концентрацией 0.4 М

Плотность тока, mA cm^{-2}	ПТ@стальная сетка			ПТ@ПАМ@стальная сетка		
	масса ПТ, г	емкость электрода, Ф	удельная емкость электрода, Ф г^{-1}	масса ПТ, г	емкость электрода, Ф	удельная емкость электрода, Ф г^{-1}
0.50	0.0004	0.05	125	0.0003	0.05	167
0.67	0.0005	0.06	120	0.0005	0.08	160
0.83	0.0008	0.09	112	0.0003	0.09	300
1.00	0.0005	0.07	140	0.0003	0.11	367

ности синтеза, при этом в выбранном интервале времени концентрация мономера в растворе остается достаточной для сохранения скорости массопереноса. Поэтому удельная емкость электродов не изменяется, свидетельствуя об однотипности формирующейся структуры полимера. Таким образом, изменяя время синтеза, можно контролировать общую емкость электродов и массу полимерного продукта с заданными свойствами.

3. Исследование ПТ, осажденного на стальную сетку

Электрохимическое осаждение ПТ на стальной сетке было проведено в потенциодинамическом, потенциостатическом и гальваностатическом режимах.

3.1. Потенциостатический режим

Серия экспериментов синтеза ПТ на стальной сетке в потенциостатическом режиме показала возможность осуществления синтеза ПТ при постоянных значениях потенциалов от +1550 до +2100 мВ на стальной сетке из раствора с концентрацией тиофена 0.5 М и фонового электролита 0.1 М. Однако полученные результаты расчета емкости указывают на значительную степень переокисления и неэффективность данного режима формирования ПТ.

Оптимальными режимами формирования ПТ следует считать гальваностатический и потенциодинамический.

3.2. Гальваностатический режим

3.2.1. Влияние плотности тока

При оценке влияния плотности тока на массу ПТ и удельную емкость как для электродов с платиновой подложкой, так и со стальной сеткой, были обнаружены одинаковые тенденции, носящие нелинейный характер. Так называемый “политиофеновый парадокс” по мнению ряда исследователей, вызван конкуренцией между деградацией полимера и осаждением, то есть высокий анодный потенциал, задаваемый плотностью тока, требуемый для осаждения молекул тиофена, приводит к утрате электроактивности полимера [9]. Оптимальным значением плотности тока для электрохимического осаждения ПТ на стальной сетке из раствора с концентрацией тиофена 0.4 М

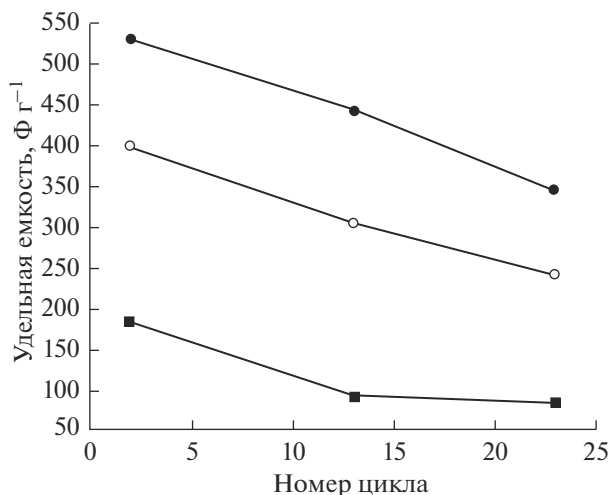


Рис. 6. Кривые изменения удельной емкости в ходе циклирования электродов в 0.1 М растворе фонового электролита в ацетонитриле: —■— для электрода “ПТ@стальная сетка”, —○— для электрода “ПТ@ПАМ@стальная сетка”, —●— для электрода “ПТ@ПАМ-0.1М_CF3SO3H@стальная сетка”. Полипиофен нанесен на электроды в потенциодинамических условиях из растворов 0.4 М тиофена, 0.1М фонового электролита, при сканировании потенциала в диапазоне от 0 до +2300 мВ и скорости 100 мВ с⁻¹ в течение максимально-возможного количества циклов (15–23), приводящих к росту пиков тока.

является 0.7–0.8 мА см⁻², что соответствует заданной силе тока +4.0...+5.0 мА для электродов с площадью покрытия 6 см².

3.2.2. Влияние модифицирующих добавок

В табл. 1 приведены значения важнейших электрохимических показателей двух типов электродов: ПТ@стальная сетка и ПТ@ПАМ@стальная сетка, где ПТ осажден в гальваностатическом режиме. В целом, удельная емкость композитных электродов выше удельной емкости электродов без ПАМ на 30 и более %, что указывает на формирование более регулярной структуры полимера вследствие ограниченного пространства, образованного матрицей ПАМ. В таких условиях можно получить электродный материал с удельной емкостью до 300–400 Ф г⁻¹.

3.3. Потенциодинамический режим накопления ПТ

3.3.1. Влияние модифицирующих добавок

Удельная емкость электродов на основе ПТ, полученного в потенциодинамическом режиме формирования, в целом незначительно выше удельной емкости электродов, полученных в гальваностатическом режиме. Синтез ПТ на стальной сетке осуществляли в условиях, найденных оптимальными, то есть при развертке потенциала от 0 до +2300 мВ со скоростью 100 мВ с⁻¹ в течение максимально-возможного количества циклов, сопровождающегося ростом анодных и катодных пиков тока.

На рис. 6 приведено сравнение значений удельной емкости для трех электродов различного типа. При этом наилучшие показатели, как первоначальной удельной ем-

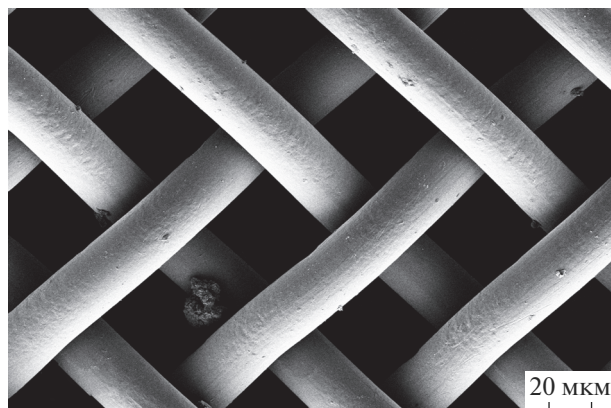


Рис. 7. СЭМ-изображение стальной сетки.

кости, так и удельной емкости после 23 циклов, демонстрирует электрод с ПТ, осажденным на подслое ПАМа, модифицированного трифторметансульфокислотой.

Для электрода типа “ПТ@стальная сетка” после 23 вольтамперометрических циклов в растворе фонового электролита со скоростью 10 мВ с^{-1} в диапазоне потенциалов $+600...+1500 \text{ мВ}$ емкость сохраняется на 46%. За один цикл утрачивается в среднем 4.3 Ф г^{-1} . Для электрода типа “ПТ@ПАМ@стальная сетка” эта величина составляет порядка 61%. При этом за каждый цикл утрачивается в среднем 6.7 Ф г^{-1} . Для электрода с модифицированным $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ слоем ПАМ исходная емкость к 23 циклу сохраняется на 65%, однако абсолютное значение удельной емкости, утрачиваемое с каждым последующим циклом, возрастает до 8.0 Ф г^{-1} .

Дополнительно к исследованиям электрохимической стабильности электродов в ходе циклирования, была проведена оценка коэффициента саморазряда, отражающего эффективность хранения заряда во времени. Для ПТ на стальной сетке она составила 66%, а для ПТ на подслое ПАМ на стальной сетке – 39%.

Морфология поверхности электродов на основе стальной сетки в качестве подложки была исследована методами растровой электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота.

3.4. Анализ СЭМ для электродов различного типа

На рис. 7 представлено СЭМ изображение стальной сетки, используемой как основа модифицированных электродов. Средний диаметр стального прута составляет 31 мкм.

На рис. 8 хорошо визуализируется полиакриламид (ПАМ), тонким (порядка нескольких сотен нанометров) равномерным слоем заполняющий пустоты между стальными прутьями. При этом выступающие части стальной сетки остаются не покрытыми изолятором, и соответственно, могут обеспечить эффективный электрический контакт этой модифицированной подложки с электрохимически осаждаемым веществом.

На рис. 9 представлены изображения стальной сетки, покрытой слоем электрохимически осажденного вещества политиофена (ПТ). Толщина пленки политиофена составляет в среднем 500 нм, как видно на сколе (рис. 9б). Обратная сторона покрытия (повернутая к стальному пруту), менее рельефная.

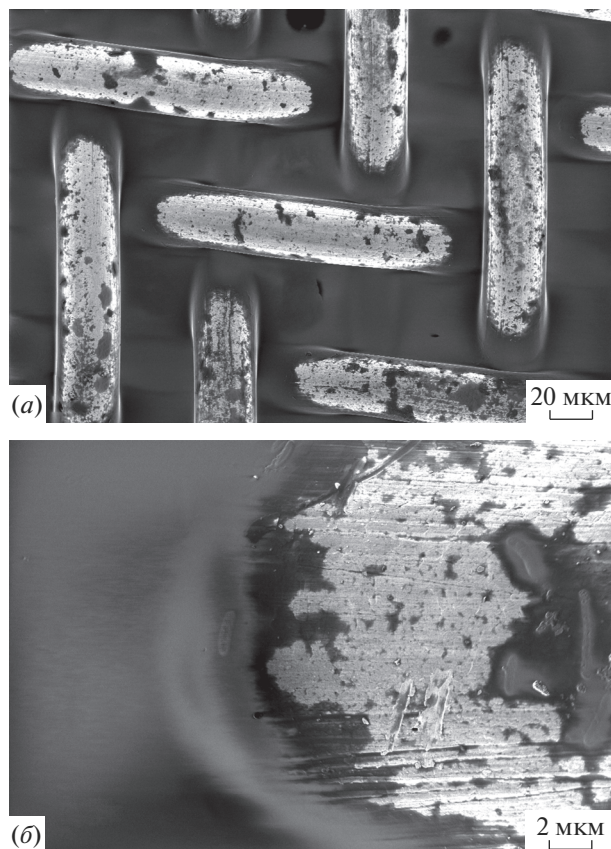


Рис. 8. СЭМ-изображения стальной сетки со слоем ПАМ.

При большем увеличении (до 1 мкм) четко видна морфология поверхности полииофена, напоминающей цветную капусту (рис. 9в), что соответствует третичной структуре полииофена [10]. Авторы отмечают, что аморфное состояние полииофена возникает из-за неконтролируемой полимеризации, приводящей к пространственно неупорядоченным полимерным цепям, которые содержат большое количество сегментов, “сшитых” друг с другом через дефекты. Наблюдаемая морфология поверхности полииофена также согласуется с предположением о том, что первоначально на поверхности электрода возникают многочисленные зоны роста, так называемые нуклеаты, которые впоследствии перекрываются, образуя сплошное покрытие. Вероятно, “соцветия” на СЭМ-изображении соответствуют этим зонам роста.

На последних трех микрофотографиях показаны СЭМ-изображения композита полиакриламида с полииофеном на стальной сетке (рис. 10).

По данным изображениям можно сделать вывод, что полииофен осаждается преимущественно на выступающие области стальных прутьев, не покрытых пленкой полиакриламида. Толщина пленки ПТ на сколе составляет порядка 1 мкм.

Анализ морфологии поверхности композитов “сетка–ПАМ”, “сетка–ПТ”, “сетка–ПАМ–ПТ” позволяет предположить, что более высокая удельная электрическая емкость (217 Ф г^{-1} против 136 Ф г^{-1} , соответственно), а также большая электрохимиче-

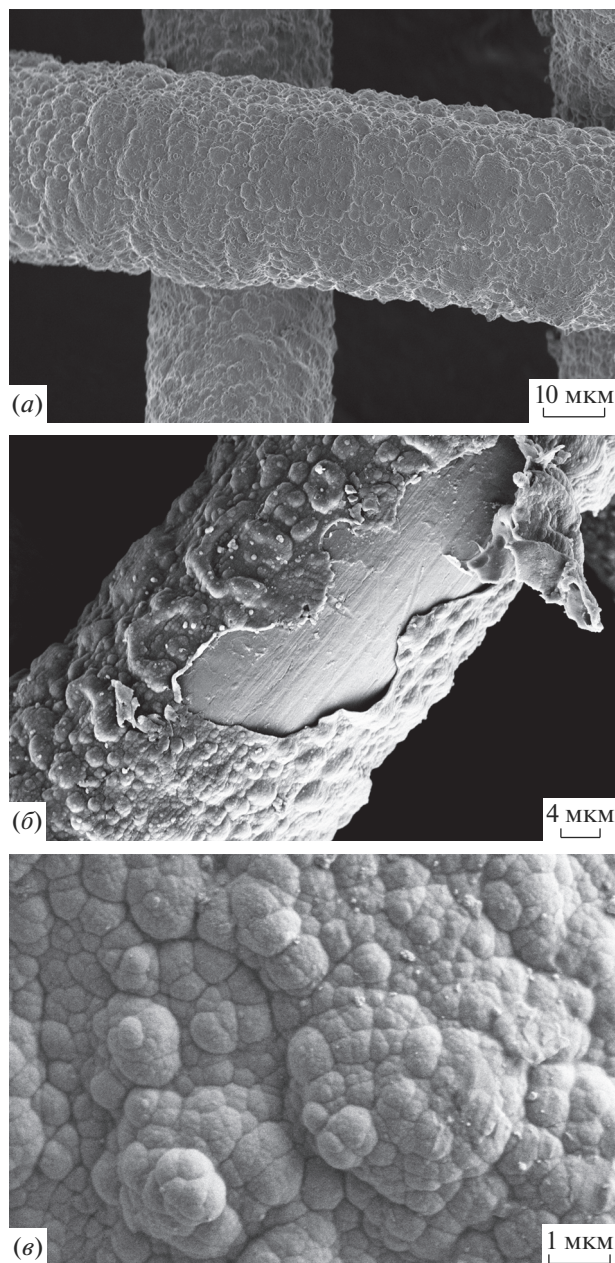


Рис. 9. СЭМ-изображения ПТ на стальной сетке.

ская устойчивость при многократных процессах заряда–разряда композитного электрода “сетка–ПАМ–ПТ” по сравнению с электродом “сетка–ПТ” могут быть связаны со стабилизирующей функцией матрицы полиакриламида. Полиакриламид как изолирующий материал препятствует самопроизвольной “утечке” накопленных зарядов из структуры политиофена, тем самым предотвращая протекание побочных электрохимических процессов и сохраняя редокс-активность политиофена.

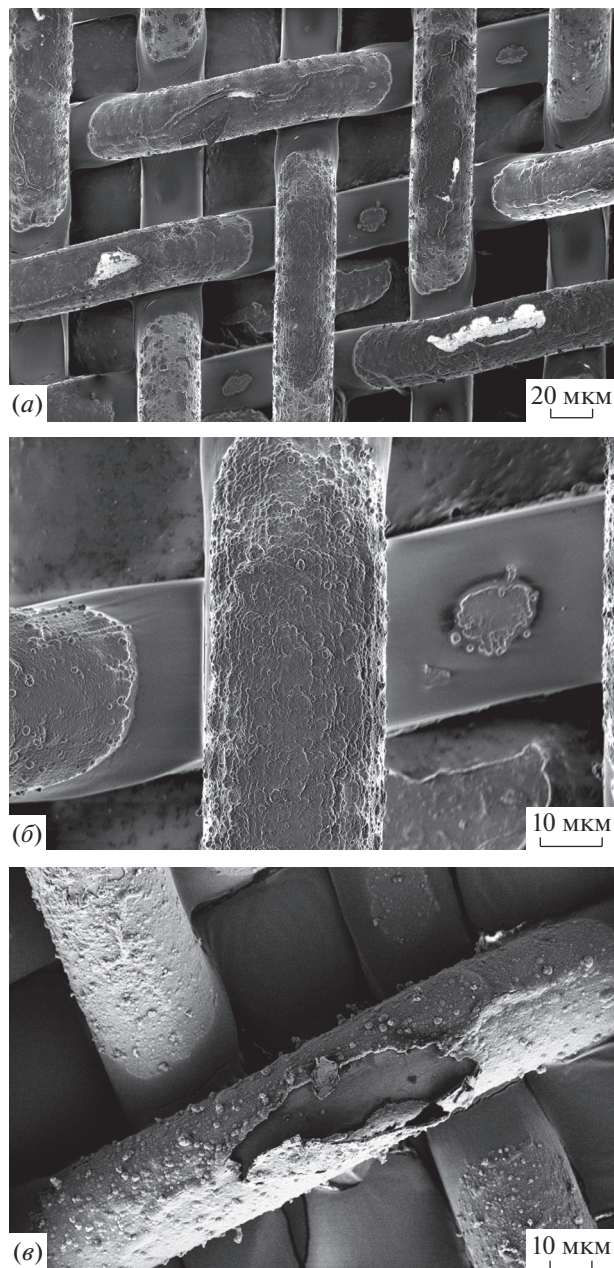


Рис. 10. СЭМ-изображения композитного электрода “ПТ@ПАМ@стальная сетка”.

3.5. Исследование электродов методом низкотемпературной адсорбции азота

Исследование образцов стальной сетки, модифицированной ПАМ, методом низкотемпературной адсорбции азота выявило отсутствие цилиндрических пор. Удельная площадь поверхности, рассчитанная по методу БЭТ, данного композитного материала

составила $S_{\text{БЭТ}} \approx 40 \text{ м}^2/\text{г}$, в то время как у чистой стальной сетки развитой поверхности обнаружено не было $S_{\text{БЭТ}} \approx 0 \text{ м}^2/\text{г}$ (в пределах погрешности прибора).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Органические проводящие полимеры, такие как политиофен, а также композитные системы типа “политиофен–полиакриламид” являются перспективной основой электродных материалов с псевдоемкостными свойствами для применения в псевдоконденсаторах. Для создания электродов были использованы следующие электропроводящие подложки: платиновая пластина, стальная сетка, углеродная бумага и стекло с напылением ИТО. Из перечисленных материалов стальная сетка является оптимальной основой для электродов благодаря сочетанию ряда свойств: хорошая адгезия полимерных продуктов при электрохимическом осаждении политиофена (на поверхности стальных прутьев), возможность нанесения пленки полиакриламида методом окутывания *dip coating* (ПАМ преимущественно заполняет перекрытия между стальными прутьями), дешевизна, механическая гибкость и прочность, высокая электрическая проводимость, инертность в среде ацетонитрила.

По данным циклической вольтамперометрии было установлено, что оптимальными режимами электрохимического осаждения ПТ на платине и стальной сетке являются гальваностатический (плотность тока $0.7\text{--}0.8 \text{ мА см}^{-2}$) и потенциодинамический (сканирование потенциала от 0 до $+2300 \text{ мВ}$ со скоростью 100 мВ с^{-1} , $15\text{--}20$ циклов).

Оптимальной концентрацией молекулярного тиофена в растворе ацетонитрила, при которой на электропроводящей подложке формируется слой политиофена с максимальной электроактивностью, является концентрация $0.4\text{--}0.5 \text{ М}$.

Создание композитов ПТ с ПАМ позволяет увеличить емкость электродов на 30 и более процентов, увеличить электрохимическую устойчивость к циклированию (деградация исходной емкости после серии цикловольтамперометрических циклов уменьшается на $35\text{--}39\%$ против 54% для электродов без ПАМ), а также снизить саморазряд на 30% .

Добавление сульфокислоты в матрицу ПАМ повышает удельную емкость электрода до 550 Ф г^{-1} , при этом устойчивость к циклированию остается на уровне электрода “ПТ@ПАМ”.

Исследование морфологии поверхности методами РЭМ и низкотемпературной адсорбции азота позволяет сделать вывод о том, что ПТ в ходе электрохимического осаждения покрывает преимущественно поверхность стальных прутьев, не занятую ПАМ. Толщина ПТ на сколе составляет $500\text{--}1000 \text{ нм}$.

Авторский коллектив выражает благодарность д. ф.-м. н., проф. Ельяшевич Г.К. и к. х. н. Смирнову М.А. (Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Conway B.E. Transition from “supercapacitor” to “battery” behavior in electrochemical energy storage // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. № 6. P. 1539–1548.
2. Conway B.E. Electrochemical supercapacitors: Scientific fundamentals and technological applications. N.Y.: Kluwer, 1999. 700 p.
3. Brousse T., Belanger D., Long J.W. To be or not to be pseudocapacitive? // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162. № 5. P. A5185–A5189.
4. Gurunathan K., Murugan A.V., Marimuthu R., Mulik U.P., Amalnerkar D.P. Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, opto-

- electronics and energy storage devices // *Materials Chemistry and Physics*. 1999. V. 61. № 3. P. 173–191.
5. *Mastragostino M., Arbizzani C., Soavi F.* Polymer-based supercapacitors // *J. Power Sourc.* 2001. V. 97–98. P. 812–815.
 6. *Snook G.A., Kao P., Best A.S.* Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes // *J. Power Sourc.* 2011. V. 196. P. 1–12.
 7. *Arbizzani C., Mastragostino M., Soavi F.* New trends in electrochemical supercapacitors // *J. Power Sourc.* 2001. V. 100. P. 164–170.
 8. *Tourillon G.* Polythiophene and its derivatives // *Handbook of conducting polymers* / Ed. Skotheim T.A. NY: Marcel Dekker, 1986. P. 293–350.
 9. *Roncali J.* Conjugated polythiophenes: Synthesis, functionalization and applications // *Chem. Reviews*. 1992. V. 92. P. 711–738.
 10. *Schopf G., Koßmehl G.* Polythiophenes – electrically conductive polymers. In *Adv. Polym. Sci. New York – Berlin – Heidelberg: Springer*, 1997. 153 p.
 11. *Plieth W.J., Zerbino J., Lahmann C.* Examination of electrically conducting films of poly (2,5-thiophenediyl) by cyclic voltammetry and ellipsometry. Part II // *J. Electroanal. Chem.* 1989. V. 214. P. 213–224.
 12. *Visy C., Kankare J.* Polythiophene puzzle – a plausible solution // *J. Electroanal. Chem.* 1998. V. 442. P. 175–188.
 13. *Senthilkumar B., Thenamirtham P., Selvan R.K.* Structural and electrochemical properties of polythiophene // *Applied Surface Science*. 2011. V. 257. P. 9063–9067.
 14. *Алпатова Н.М., Овсянникова Е.В.* Электрохимия и спектроскопия электропроводящих политиофенов // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2005. Т. XLIX. № 5. С. 93–106.
 15. *Gnanakan S.R.P., Rajasekhar M., Subramania A.* Synthesis of polythiophene nanoparticles by surfactant -assisted dilute polymerization method for high performance redox supercapacitors // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2009. V. 4. P. 1289–1301.
 16. *Thakur A.K., Majumder M., Choudhary R.B., Pipalkar S.N.* Supercapacitor based on electropolymerized polythiophene and multiwalled carbon nanotubes composites // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2016. V. 149. № 012166. P. 1–9. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/149/1/012166>.
 17. *Balakrishnan K., Kumar M., Angaiyah S.* Synthesis of polythiophene and its carbonaceous nanofibers as electrode materials for asymmetric supercapacitors // *Advanced Materials Research*. 2014. V. 938. P. 151–157.
 18. *Gnanakan S.R.P., Muruganantham N., Subramania A.* Organic acid doped polythiophene nanoparticles as electrode material for redox supercapacitors // *Polym. Adv. Technol.* 2011. V. 22. P. 788–793.
 19. *Ambade R.B., Ambade S.B., Shrestha N.K., Salunkhe R.R., Lee W., Bagde S.S., Kim J.H., Stadler F.J., Yamauchi Y., Lee S.-H.* Controlled growth of polythiophene nanofibers in TiO₂ nanotube arrays for supercapacitor applications // *J. Materials Chemistry A*. 2016. V. 5. № 1. P. 172–180.
 20. *Alvi F., Basnayaka P.A., Ram M.K., Gomez H., Stefanako E., Goswami Y., Kumar A.* Graphene-polythiophene nanocomposite as novel supercapacitor electrode material // *J. New Materials for Electrochemical Systems*. 2012. V. 15. № 2. P. 89–95.
 21. *Male U., Singu B.S., Srinivasan P.* Aqueous, interfacial, and electrochemical polymerization pathways of aniline with thiophene: Nano size materials for supercapacitor // *J. Applied Polymer Science*. 2015. V. 132. № 22. 42013. P. 1–8.
 22. *Corbacioglu B., Ismail O., Altyn Z., Keyf S., Erturan S.* Conducting polymer composites of polythiophene and polyacrylamide // *International J. Polymeric Materials*. 2005. V. 54. P. 607–617.
 23. *Smirnov M.A., Sokolova M.P., Bobrova N.V., Kasatkina I.A., Lahderanta E., Elyashevich G.K.* Capacitance properties and structure of electroconducting hydrogels based on copoly (aniline – p-phenylenediamine) and polyacrylamide // *J. Power Sourc.* 2016. V. 304. P. 102–110.
 24. *Ельяшевич Г.К., Смирнов М.А.* Новые рН-чувствительные и электроактивные композиционные системы, содержащие гидрогели и проводящие полимеры на пористой матрице // *Высокомолекулярные соединения, Серия А*. 2012. Т. 54. № 11. С. 1675–1684. [*Elyashevich G.K., Smirnov M.A.* New pH-responsive and electroactive composite systems containing hydrogels and conducting polymers on a porous matrix // *Polymer Science Series A*. 2012. V. 54. № 11. P. 900–908.]
 25. *Масалович М.С., Шевцова Ю.А., Иванова А.Г., Загребельный О.А., Кручинина И.Ю., Шилова О.А.* Электрохимический синтез пленок политиофена на стальной сетке с покрытием полиа-

- криламида для использования в псевдоконденсаторах // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 6. С. 824–826. [*Masalovich M.S., Shevtsova Yu.A., Ivanova A.G., Zagrebelnyy O.A., Kruchinina I.Yu., Shilova O.A.* Electrochemical synthesis of polythiophene – polyacrylamide composite coatings used for pseudocapacitors // *Glass Physics and Chemistry*. 2016. V. 42. № 6. P. 635–636.].
26. *Aradilla D., Azambuja D., Estrany F., Casas M.T., Ferreira C.A., Aleman C.* Hybrid polythiophene-clay exfoliated nanocomposites for ultracapacitor devices // *J. Mater. Chem.* 2012. № 22. P. 13110–13122
27. *Загребельный О.А., Иванова А.Г., Масалович М.С., Шилова О.А., Кручинина И.Ю.* Методика оценки саморазряда электрохимического псевдоконденсатора по циклической вольтамперограмме электрода // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 3. С. 317–324. [*Zagrebelnyy O.A., Ivanova A.G., Masalovich M.S., Kruchinina I.Yu., Shilova O.A.* Electrochemical pseudocapacitor self-discharge estimation procedure based on the electrode cyclic voltammograms // *Glass Physics and Chemistry*. 2017. V. 43. № 3. P. 267–271].
28. *Иванов В.К., Баранчиков А.Е., Копица Г.П.* Электронная микроскопия и адсорбционные методы исследования поверхности // Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине / Под общ. ред. Шевченко В.Я., Киселева О.И., Соколова В.Н. Санкт-Петербург: Химиздат, 2015. С. 314–360.