

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНОГО КОМПОНЕНТА НА ТЕКСТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАНИЛИН-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ

© М. В. Лебедева, П. М. Елецкий, Д. В. Козлов

Институт катализа СО РАН им. Г. К. Борескова
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5
E-mail: lebedeva@catalysis.ru

Поступила в Редакцию 15 октября 2019 г.

После доработки 15 октября 2019 г.

Принята к публикации 15 октября 2019 г.

Представлены результаты исследования текстурных и электрохимических свойств полианилин-углеродных композитов, используемых в качестве электродов суперконденсаторов. Композиты готовили путем полимеризации анилина в присутствии углеродных материалов с разными текстурными характеристиками и содержанием мономера. Показано, что текстурные характеристики и электрохимические свойства полученных композитных материалов углерод/полианилин определяются пористой структурой исходного углеродного материала и содержанием полимера. Максимальная удельная емкость была получена для композитного материала на основе углеродного материала с удельной площадью поверхности $2290 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и содержанием полианилина 61 мас% и составила $465 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$.

Ключевые слова: активированный уголь; полианилин; композитный материал; полимеризация; емкость; суперконденсатор

DOI: 10.1134/S0044461819130097

Суперконденсаторы, устройства хранения электрической энергии, обладают уникальными характеристиками, такими как высокая удельная мощность, высокая скорость заряжения/разряжения, длительный срок службы и низкие эксплуатационные расходы. Суперконденсаторы в настоящее время находят применение в гибридных электромобилях, мобильных электронных устройствах, системах резервного питания и т. д. [1].

В зависимости от характеристик материалов, используемых в электродах, суперконденсаторы можно разделить на конденсаторы с двойным электрическим слоем и псевдоконденсаторы. В первых накопление энергии происходит на границе раздела электрод|электролит за счет образования двойного электрического слоя. Зависимость емкости двойного электрического слоя от площади поверхности используемого материала электрода существенно ограничивает значения получаемых характеристик. В таких устройствах в электродах используют углеродные материалы различной природы: пористые аморфные углеродные материалы, углеродные на-

нотрубки, материалы на основе графена и т. д. [2–4]. Псевдоконденсаторы накапливают энергию за счет быстрых, обратимых реакций переноса электрона, происходящих на поверхности электродов. В псевдоконденсаторах используют оксиды переходных металлов (RuO_2 , MnO_x , NiO и др.), проводящие полимеры (полианилин, полипиррол, политиофен и др.).

Одним из путей создания материалов электродов, обладающих высокой удельной емкостью и стабильностью, является разработка композитов на основе материалов, способных накапливать энергию по разным механизмам. Например, углеродные материалы могут служить стабильной проводящей матрицей, а второй компонент обеспечивать высокие значения удельной емкости.

Проводящий полимер полианилин обладает емкостью до тысячи фарад на грамм, но в процессе заряжения/разряжения претерпевает циклические изменения структуры, при длительном использовании приводящие к деградации, сопровождающейся ростом сопротивления, снижением удельной емко-

сти и постепенным разрушением электрода [5, 6]. Углеродный материал в композитном материале полианилин/углерод задает пористую структуру, способствует замедлению деградации полимера и увеличению емкостных характеристик электрода. В качестве углеродного компонента используют углеродные нанотрубки [7, 8], активированные угли [9–11], графен [12] и упорядоченные структуры [13, 14].

Целью работы являлось изучение влияния текстурных характеристик углеродного материала на свойства композита полианилин/углерод, в том числе его структуру и электрохимические и емкостные характеристики.

Экспериментальная часть

Методика синтеза углеродных материалов подробно описана в работах [15, 16]. На первой стадии рисовая шелуха была карбонизирована в реакторе с кипящим слоем катализатора [17, 18]. Полученный на первой стадии продукт карбонизации углерод-кремнеземный композит C/SiO₂ активировали смешением с активирующим агентом и нагревали до температуры активации. Для получения углеродного материала с удельной площадью поверхности 890 м²·г⁻¹ в качестве активирующего агента использовали карбонат калия, $T_{\text{акт}} = 950^{\circ}\text{C}$; для получения углеродного материала с площадью поверхности 1740 и 2290 м²·г⁻¹ использовали активацию гидроксидом Na и K, $T_{\text{акт}} = 850$ и 700°C соответственно. Полученный углеродный материал промывали до нейтральной среды и сушили при температуре 120°C до постоянной массы. Образцы обозначены в соответствии с их удельной площадью поверхности.

Полианилин-углеродные материалы получали методом окислительной полимеризации анилина в присутствии углеродного материала. Анилин и углерод предварительно перемешивали в 0.1 М HCl в течение 0.5 ч, затем охлаждали до 5°C на ледяной бане и при интенсивном перемешивании по каплям добавляли раствор окислителя, (NH₄)₂S₂O₈, в 0.1 М HCl. Концентрации анилина и окислителя 0.2 и 0.25 моль·л⁻¹ соответственно. Получившийся материал промывали раствором 0.1 М HCl, ацетоном и деионизированной водой для удаления непрореагировавших компонентов и олигомеров, затем сушили в печи при температуре 70°C в течение 6 ч. Для сравнения был синтезирован чистый полианилин по той же методике. Образцы обозначены в соответствии с используемым углеродным материалом и количеством полианилина, определенного на основании элементного анализа. Например, образец

S890-Пани22 состоит из углеродного материала с удельной площадью 890 м²·г⁻¹ и содержит 22 мас% полианилина.

Текстурные характеристики образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием автоматизированной адсорбционной установки ASAP-2400 (Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA, USA). Удельная площадь поверхности была рассчитана стандартным методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) в соответствии с рекомендациями IUPAC [19] и прямым методом БЭТ [20], позволяющим избежать ошибки вследствие капиллярной конденсации в мезопорах диаметром до 3 нм. ИК-спектры записывали при комнатной температуре на спектрометре Varian 640 с ZnSe-кристаллом.

Для изготовления рабочего электрода для электрохимических измерений использовали смесь исследуемого материала, проводящей добавки (углеродная сажа, Vulcan XC72) и связующей добавки (политетрафторэтилен, Sigma-Aldrich) в массовом соотношении 0.85:0.1:0.05 соответственно. Смесь обрабатывали в ультразвуковой ванне 20 мин в растворе вода/изопропанол в объемном соотношении 0.9:0.1. Образец сушили при 70°C в течение 5 ч. Рабочий электрод в форме таблетки диаметром 1 см и массой 6–7 мг получали прессованием электродной смеси. Эксперименты проводили в трехэлектродной ячейке в 1 М H₂SO₄ в качестве электролита. В качестве противоиэлектрода использовали преслованную таблетку углеродного материала с удельной площадью поверхности 2290 м²·г⁻¹, Hg/HgSO₄ электрод использовали как электрод сравнения. Все значения потенциалов, указанные в статье, приведены относительно обратимого водородного электрода (о.в.э.). Электрохимические измерения проводили с использованием потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT30. Электрохимические характеристики электродов исследовали методами циклической вольтамперометрии со скоростью развертки 1 мВ·с⁻¹ и хронопотенциометрии при плотности тока 0.2 А·г⁻¹.

Емкость рассчитывали из кривых разрядки по формуле

$$C = \frac{idt}{dEm},$$

где C — удельная емкость (Ф·г⁻¹), i — плотность тока разрядки (А), t — время разрядки (с), E — окно потенциалов (В), m — масса электрода (г).

Обсуждение результатов

Синтезированные образцы по текстурным характеристикам, рассчитанным на основании изотерм адсорбции азота (табл. 1), можно условно разделить на близкие к исходному углеродному материалу и близкие к полианилину. Для первых, имеющих в составе относительно низкое количество полимера (до 30 мас%), наблюдается постепенное снижение удельной площади поверхности и небольшое изменение доли микропор с сохранением основных особенностей пористой структуры исходного углеродного материала. Вторые имеют низкую удельную площадь поверхности $10\text{--}50\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ и долю микропор

$10\text{--}15\%$, что характерно для полианилина. Переход от «углеродной» к «полианилиновой» структуре характеризуется резким падением удельной площади поверхности и объема микропор и, видимо, соответствует полному покрытию поверхности углеродного материала полимером. Отдельно нужно выделить образцы на углеродном материале С2290, для которых в отличие от С890 и С1740 наблюдается рост доли микропор с увеличением содержания полимера, и даже для образца, содержащего 78 мас% полианилина, их доля мало отличается от чистого углеродного материала и составляет 0.42, в то время как площадь поверхности уменьшилась более чем в 20 раз до значения $112\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$.

Таблица 1

Характеристика пористой структуры углеродных материалов, полианилина и композитных материалов

Образец	Удельная поверхность, $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$		Объем пор (QSDFT), $\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$		Доля микропор
	БЭТ [19]	прямая оценка БЭТ [20]	$D < 2\text{ нм}$	$D < 35\text{ нм}$	
Полианилин	30	30	0.0071	0.080	0.09
Серия полианилин/С890					
С890	890	890	0.26	1	0.26
С890-Пани6	860	785	0.255	0.922	0.27
С890-Пани11	616	540	0.166	0.759	0.22
С890-Пани22	340	290	0.071	0.518	0.13
С890-Пани51	24	22	0.007	0.065	0.10
Серия полианилин/С1740					
С1740	2320	1740	0.89	1.34	0.66
С1740-Пани8	1976	1500	0.748	1.169	0.64
С1740-Пани21	1300	1015	0.487	0.818	0.59
С1740-Пани28	830	644	0.316	0.599	0.52
С1740-Пани38	54	56	0.021	0.140	0.15
С1740-Пани51	14	14	0.004	0.038	0.10
Серия полианилин/С2290					
С2290	3430	2290	0.95	2.08	0.45
С2290-Пани18	2410	1610	0.67	1.41	0.47
С2290-Пани37	1265	847	0.36	0.73	0.49
С2290-Пани48	192	152	0.073	0.12	0.61
С2290-Пани61	172	142	0.059	0.14	0.42
С2290-Пани78	112	105	0.053	0.124	0.42

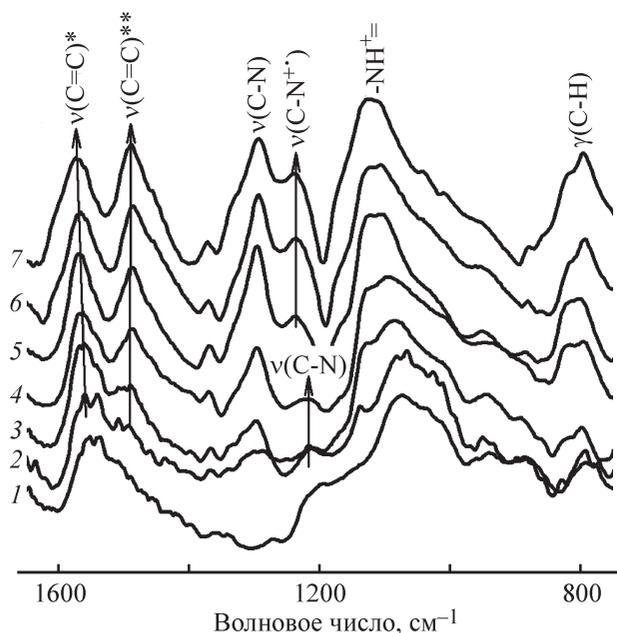


Рис. 1. ИК-спектры полианилина, С1740 и композитных материалов С1740-ПаниХ.

1 — С1740, 2 — С1740-Пани8, 3 — С1740-Пани21, 4 — С1740-Пани28, 5 — С1740-Пани38, 6 — С1740-Пани51, 7 — полианилин.

* Колебания в хиноидных кольцах.
** Колебания в бензоидных кольцах.

На рис. 1 представлены ИК-спектры полианилина, С1740 и С1740-ПаниХ. Спектры композитных материалов на основе С890 и С2290 имеют сходный вид.

На спектрах композитных материалов и полианилина (рис. 1) присутствуют основные характерные для полианилина пики. Полосы 1573–1555 и 1497–1488 см^{-1} относятся к валентным $\nu(\text{C}-\text{C})$ колебаниям хиноидных ($\text{N}=\text{Q}=\text{N}$) и бензоидных ($\text{N}-\text{B}-\text{N}$) колец в структуре полианилина. Полосы 1240–1237 см^{-1} , присутствующие на спектрах полианилина и композитных материалов, содержащих более 30 мас% полимера, связаны с $\text{C}-\text{N}^{+\bullet}$ валентными колебаниями полярной структуры полианилина, являющейся характерной для протяженных полимерных цепей протонированной формы полимера. На спектрах образцов с меньшим содержанием полимера полосы в этой области отсутствуют, но наблюдаются полосы 1220–1213 см^{-1} , которые, вероятно, относятся к валентным $\nu(\text{C}-\text{N})$ колебаниям во вторичных и третичных ароматических аминах или к $(\text{C}-\text{H})$ плоскостным колебаниям в 1,4-двухзамещенных феназиновых кольцах [21]. Это свидетельствует в пользу того, что в образцах преобладают полимерные цепи с низкой молекулярной массой.

Полосы в интервале 1138–1124 см^{-1} ассоциируются с колебаниями в $\text{NH}^{+\bullet}$ структуре, соответствующей

шей $\text{Q}=\text{N}^{+\bullet}\text{B}$ и $\text{B}-\text{NH}^{+\bullet}$ -В полимерным фрагментам, что свидетельствует о формировании полианилина в форме эмералдина [22, 23]. Практически все полосы в спектрах композитных материалов смещены по сравнению со спектром полианилина, что является следствием взаимодействия полимера с углеродным материалом. Величина сдвига зависит от количества полимера, и его увеличение приводит к уменьшению разницы между положением полос композитного материала и полимера, что объясняется уменьшением влияния углерода [24, 25].

Электрохимические свойства углеродных и композитных материалов исследовались в трехэлектродной ячейке в водном электролите, 1 М H_2SO_4 . Циклические вольт-амперные кривые (ЦВА-кривые) полученные для образцов, представлены на рис. 2. Кривые углеродных материалов (рис. 2, а) имеют симметричную форму, близкую к прямоугольной. В области потенциалов ~ 0.6 В наблюдается обратимый пик, относящийся к переходу хинон–гидрохинон, что говорит о присутствии некоторого количества кислородсодержащих поверхностных групп [26]. Интенсивность тока, связанного с этим процессом, невелика, и наблюдаемый ток соответствует преимущественно процессу заряжения/разряжения двойного электрического слоя. ЦВА-кривые имеют схожую форму и различаются только интенсивностью регистрируемого тока вследствие разницы в удельных площадях поверхности образцов.

При исследовании электрохимических свойств композитных материалов (рис. 2) анодный потенциал не превышал 0.8 В для предотвращения разрушения полианилина. При потенциалах, близких к 1 В, происходит переход от частично окисленной формы полимера, эмералдина, к окисленной, пернигранлину. Эта трансформация может сопровождаться разрывом полимерных цепей вследствие гидролиза иминных групп [6, 27]. Формы полианилина представлены на схеме.

В области потенциалов до ~ 0.2 В полианилин находится в непроводящей форме, и регистрируемый ток определяется преимущественно процессами заряжения/разряжения двойного электрического слоя углеродного материала. Последовательное снижение интенсивности тока в этой области свидетельствует о частичном, возрастающем с увеличением содержания полимера покрытии поверхности углеродного материала.

В области потенциалов >0.2 В на ЦВА-кривых можно видеть от одного до четырех обратимых пиков: пик 1 — 0.3–0.35/0.27–0.32 В, пик 2 — 0.46–0.5/0.3–0.45 В, пик 3 — 0.6/0.61 В и пик 4 — 0.72–0.74/0.69–

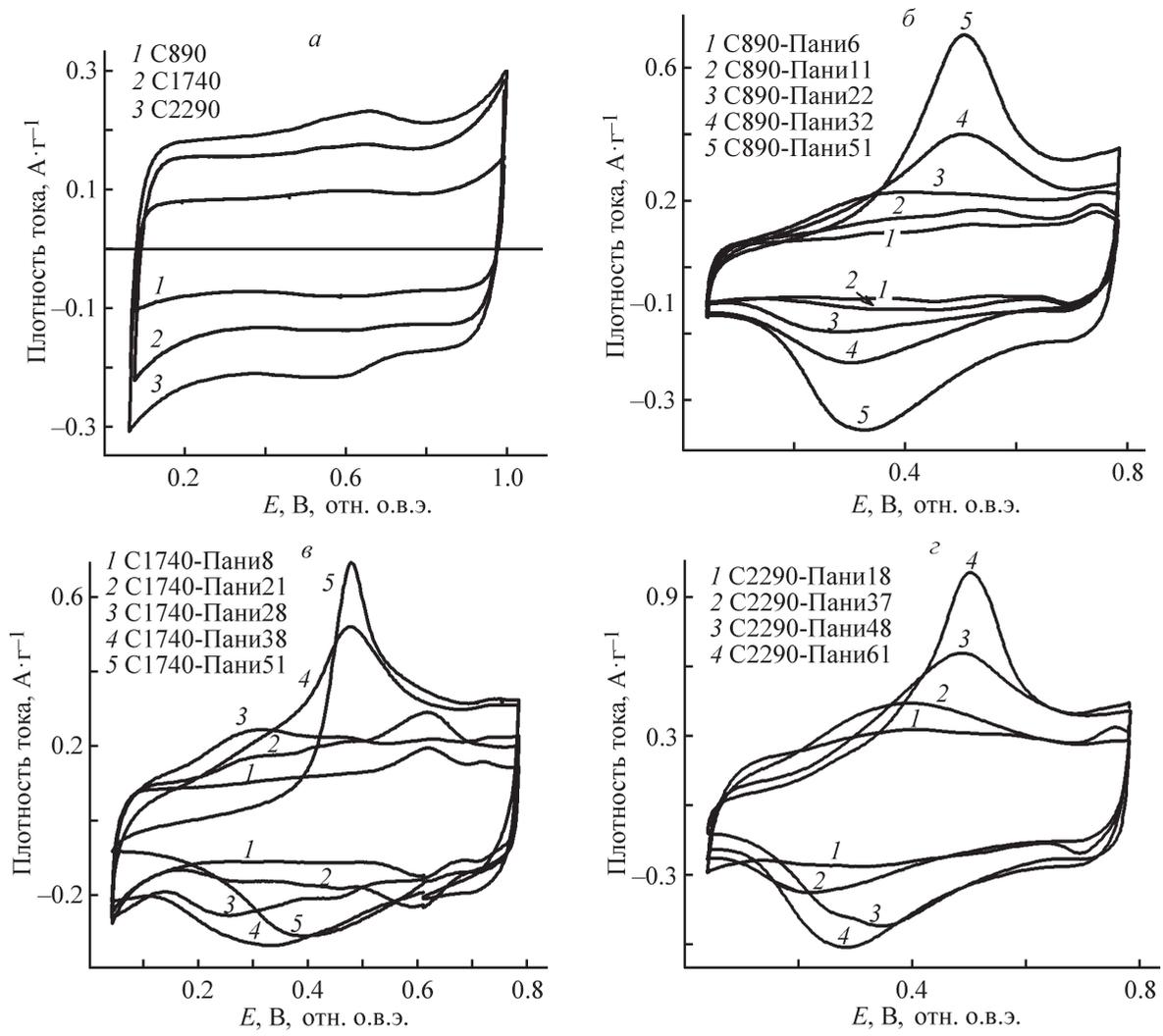
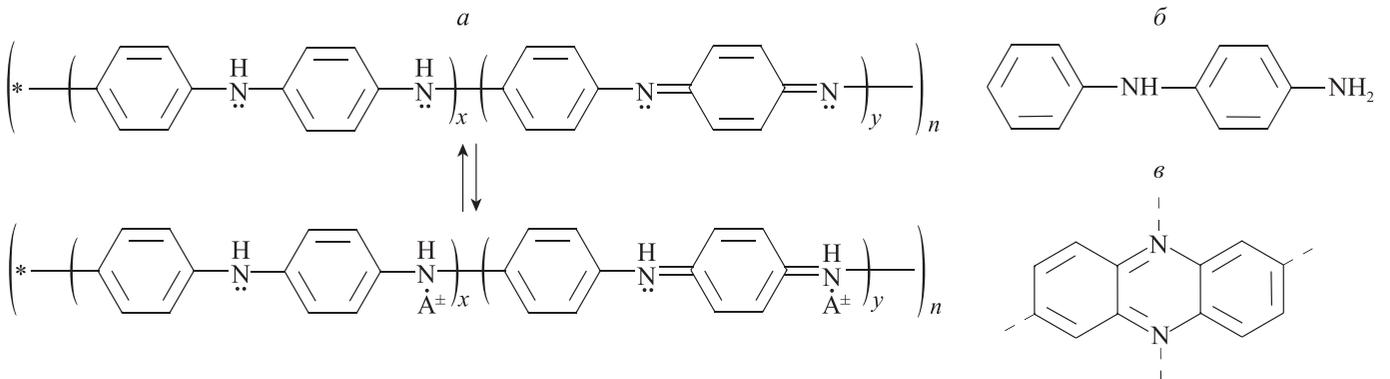


Рис. 2. Циклические вольт-амперные кривые углеродных материалов (а), С890-ПаниХ (б), С1740-ПаниХ (в) и С2290-ПаниХ (г).

Формы полианилина



где а — полианилин: $x = 1, y = 0$ — лейкоэмералдин, $x = 0.5, y = 0.5$ — эмералдин, $x = 0, y = 1$ — пернигранилин, внизу — протонированная форма; б — 4-аминодифениламин; в — элемент цепи, содержащий феназиновый фрагмент.

0.71 В. Некоторые расхождения в положении пиков для образцов можно объяснить сопротивлением, зависящим от количества полимера в составе образца и толщины электрода. Пик 2 соответствует обратимому переходу между непроводящей формой полианилина, лейкоэмералдином и эмералдином, который сопровождается существенным ростом интенсивности тока.

Пики 1 и 3 присутствуют на образцах с низким содержанием полианилина и соответствуют стабилизированным на поверхности углеродного материала интермедиатам и низкомолекулярным продуктам полимеризации анилина. Пик 1 — структуры, содержащие феназиновые фрагменты, пик 2 — 4-аминодифениламин (см. схему). Также для этих образцов характерно наличие пика 4, относящегося к обратимому переходу *n*-бензохинон/гидрохинон. Эти соединения являются продуктами гидролиза иминных групп полианилина, фактически маркерами окисления полимерных цепей. Наличие этого пика свидетельствует о нестабильности образцов с низким содержанием полианилина, окисление которых происходит уже при хранении образцов на воздухе. На ЦВА-кривых композитов с большим содержанием полимера этот пик отсутствует — протяженные полимерные цепи более стабильны и при хранении на воздухе не окисляются.

Для всех образцов была рассчитана удельная емкость из кривых разрядки при плотности тока разрядки $0.2 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ (табл. 2). Для углеродных материалов прослеживается зависимость удельной емкости от площади поверхности: чем больше площадь поверхности, тем выше удельная емкость. Подобная линейная зависимость характерна для активированных углей и описана в работах [28, 29].

Даже незначительное количество (5–10 мас%) полианилина в составе композита приводит к росту удельной емкости по сравнению с емкостью исходного углеродного материала. Так, нанесение 8–10 мас% полианилина приводит к увеличению емкости на 20–25%. Увеличение количества полианилина приводит к росту удельной емкости, которая достигает максимального значения для образца с наибольшим содержанием полимера внутри каждой из серий.

Нужно отметить, что величина «стартовой» емкости углеродного материала задает емкость композита, что и наблюдается: емкость композитных материалов на основе С2290 существенно выше, чем у С890-ПаниХ и С1740-ПаниХ при одинаковом содержании полианилина. Анализ данных для композитных

материалов на основе активированных углеродных материалов (табл. 2) дает возможность проследить общую тенденцию: емкость композита тем выше, чем больше емкость исходного углерода.

В целом можно говорить, что при синтезе полианилина в присутствии углеродного носителя характеристики конечного продукта определяются количеством мономера: при низких содержаниях анилина происходит образование стабилизированных на поверхности интермедиатов и низкомолекулярных продуктов, высокие содержания приводят к формированию протяженных полимерных цепей [35]. При одной и той же концентрации мономера в ходе синтеза характеристики продуктов полимеризации будут существенно зависеть от площади поверхности используемого углеродного материала: чем выше площадь поверхности, тем большее количество низкомолекулярных продуктов может быть стабилизировано на поверхности и тем большее количество полимера нужно нанести для образования «полноценного» полианилина.

При низком содержании полимера продукты полимеризации частично покрывают поверхность углерода, и композиты имеют пористую структуру, схожую с исходным материалом. На ИК-спектрах этих композитных материалов отсутствуют пики, характерные для поляронной структуры полианилина, являющейся одним из критериев образования высокомолекулярных продуктов. ЦВА-кривые характеризуются набором пиков, количество и интенсивность которых зависит от соотношения продуктов полимеризации анилина в образце.

При увеличении количества наносимого полианилина поверхность углеродного материала полностью покрывается полимером, что приводит к резкому снижению удельной площади поверхности и доли микропор. Пористая структура и электрохимическое поведение таких образцов схожи с полианилином: на ЦВА-кривых наблюдается один обратимый пик, относящийся к переходу лейкоэмералдин–эмералдин, удельная площадь поверхности составляет несколько десятков квадратных метров.

Таким образом, закономерности формирования полимера на поверхности углеродных материалов с различными текстурными характеристиками схожи, и основным различием является количество полимера, при котором происходит формирование «полноценного» высокомолекулярного полимера: для С890 — ~30 мас%, С11740 — ~40 мас% и для С2290 — ~50 мас%.

Таблица 2
Значения удельной емкости композитных материалов на основе активированных углей*

Углеродный материал	Содержание полианилина, мас%	Удельная емкость, $\Phi \cdot \Gamma^{-1}$	Литературный источник
C890	0	83	Настоящая работа
C890-Пани6	6	105	» »
C890-Пани11	10	142	» »
C890-Пани22	20	200	» »
C890-Пани32	32	260	» »
C890-Пани51	50	357	» »
C1740	0	166	» »
C1740-Пани8	8	218	» »
C1740-Пани21	21	264	» »
C1740-Пани28	28	322	» »
C1740-Пани38	38	357	» »
C1740-Пани51	51	400	» »
C2290	0	230	» »
C2290-Пани6	6	289	» »
C2290-Пани18	18	327	» »
C2290-Пани37	37	363	» »
C2290-Пани48	48	444	» »
C2290-Пани61	61	465	» »
Пористый углерод	0	92	[30]
	Нет данных**	180	
Активированный уголь	0	150	[31]
	30	240	
Активированный уголь	0	183	[32]
	Нет данных**	260	
Микропористый активированный уголь	0	200	[33]
	Нет данных**	310	
Активированный уголь	0	228	[34]
	30	316	

* Эксперименты проводили в 0.5 М H_2SO_4 [31], в остальных случаях — в 1 М H_2SO_4 .

** Информация о содержании полианилина отсутствует.

Выводы

Проведенные исследования выявили, что характеристики композитных материалов проводящий поли-

мер/углерод на основе активированных углей определяются двумя основными факторами: текстурными характеристиками исходного углеродного материала и количеством полианилина. По текстурным харак-

теристикам образцы условно можно разделить на имеющие «углеродную» пористую структуру и «полианилиновую». Для первых сохраняются основные характеристики исходного углеродного материала. Вторые имеют характеристики, сходные с полимером (удельная площадь поверхности $10\text{--}50\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, доля микропор $10\text{--}15\%$). Переход от одной структуры к другой соответствует полному покрытию поверхности углеродного материала полимером.

Электрохимические свойства композитных материалов последовательно изменяются с ростом содержания полианилина. Для образцов с низким содержанием полианилина наблюдаются интермедиаты полимеризации анилина, олигомеры и полимерные цепи с низкой молекулярной массой. Композитные материалы с содержанием полимера более $30\text{ мас}\%$ имеют электрохимические характеристики, характерные для чистого полианилина. Удельная емкость композитных материалов зависит от емкости исходного углеродного материала и количества полианилина. Максимальная удельная емкость $465\text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ соответствовала образцу С2290-Пани61, полученному на основе углеродного материала с $S_{\text{уд}} = 2290\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ и содержанием полианилина $61\text{ мас}\%$.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской академии наук, проект № АААА-А17-117041710087-3.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Лебедева Марина Валерьевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7963-0432>

Елецкий Петр Михайлович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8899-9039>

Козлов Денис Владимирович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4107-8694>

Список литературы

- [1] Zhang L., Hu X., Wang Z., Sun F., Dorrell D. G. A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications : A control/management perspective // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2018. V. 81 P. 1868–1878. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.283>
- [2] Peng C., Yan X. Bin, Wang R. T., Lang J. W., Ou Y. J., Xue Q. J. Promising activated carbons derived from waste tea-leaves and their application in high performance supercapacitors electrodes // Electrochim. Acta. 2013. V. 87. P. 401–408. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.082>
- [3] Yun Y. S., Yoon G., Kang K., Jin H.-J. High-performance supercapacitors based on defect-engineered carbon nanotubes // Carbon. 2014. V. 80. P. 246–254. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.08.063>
- [4] Gao B., Zhou H., Yang J. One-step preparation of nitrogen-doped graphene nanosheets for high-performance supercapacitors // Appl. Surface Sci. 2017. V. 409 P. 350–357. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.015>
- [5] Okamoto H., Kotaka T. Structure and properties of polyaniline films prepared via electrochemical polymerization. I: Effect of pH in electrochemical polymerization media on the primary structure and acid dissociation constant of product polyaniline films // Polymer. 1998. V. 39. P. 4349–4358. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00013-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00013-5)
- [6] Salamifar E., Mehrgardi M. A., Mousavi M. F. Ion transport and degradation studies of a polyaniline-modified electrode using SECM // Electrochim. Acta. 2009. V. 54. P. 4638–4646. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.03.069>
- [7] Zhang H., Cao G., Wang W., Yuan K., Xu B., Zhang W., Cheng J., Yang Y. Influence of microstructure on the capacitive performance of polyaniline/carbon nanotube array composite electrodes // Electrochim. Acta. 2009. V. 54. P. 1153–1159. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.09.004>
- [8] Yoon S. B., Yoon E. H., Kim K. B. Electrochemical properties of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline forms of polyaniline/multi-wall carbon nanotube nanocomposites for supercapacitor applications // J. Power Sources. 2011. V. 196. P. 10791–10797. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.107>
- [9] Olad A., Gharekhani H. Study on the capacitive performance of polyaniline/activated carbon nanocomposite for supercapacitor application // J. Polym. Res. 2016. V. 23. <https://doi.org/10.1007/s10965-016-1031-4>
- [10] Patil D. S., Pawar S. A., Devan R. S., Ma Y. R., Bae W. R., Kim J. H., Patil P. S. Improved electrochemical performance of activated carbon/polyaniline composite electrode // Mater. Lett. 2014. V. 117 P. 248–251. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.11.129>
- [11] Lebedeva M. V., Ayupov A. B., Yeletsky P. M., Pardon V. N. Rice husk derived activated carbon/polyaniline composites as active materials for supercapacitors // Int. J. Electrochem. Sci. 2018. V. 13. P. 3674–3690. <https://doi.org/10.20964/2018.04.34>

- [12] Liu H., Wang Y., Gou X., Qi T., Yang J., Ding Y. Three-dimensional graphene/polyaniline composite material for high-performance supercapacitor applications // *Mater. Sci. Eng. B: Solid-State Mater. Advanced Technol.* 2013. V. 178. P. 293–298. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.12.002>
- [13] Ning X., Zhong W., Wan L. Ultrahigh specific surface area porous carbon nanospheres and its composite with polyaniline: preparation and application for supercapacitors // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 25519–25524. <https://doi.org/10.1039/C6RA00596A>
- [14] Zhang L. L., Li S., Zhang J., Guo P., Zheng J., Zhao X. S. Enhancement of electrochemical performance of macroporous carbon by surface coating of polyaniline // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. P. 1195–1202. <https://doi.org/10.1021/cm902685m>
- [15] Eletsii P. M., Yakovlev V. A., Fenelonov V. B., Parmon V. N. Texture and adsorptive properties of microporous amorphous carbon materials prepared by the chemical activation of carbonized high-ash biomass // *Kinet. Catal.* 2008. V. 49. P. 708–719. <https://doi.org/10.1134/S0023158408050169>
- [16] Yeletsky P. M., Yakovlev V. A., Mel'gunov M. S., Parmon V. N. Synthesis of mesoporous carbons by leaching out natural silica templates of rice husk // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009. V. 121. P. 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.12.025>
- [17] Larichev Y. V., Eletsii P. M., Tuzikov F. V., Yakovlev V. A. Porous carbon–silica composites and carbon materials from rice husk: production technology, texture, and dispersity // *Catal. Industry.* 2013. V. 5. P. 350–357. <https://doi.org/10.1134/S2070050413040065>
- [18] Eletsii P. M., Yakovlev V. A., Kaichev V. V., Yazykov N. A., Parmon V. N. Texture and surface properties of carbon–silica nanocomposite materials prepared by the carbonization of high-ash vegetable raw materials in a fluidized catalyst bed // *Kinet. Catal.* 2008. V. 49. P. 321–328. <https://doi.org/10.1134/S0023158408020201>
- [19] Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure and Appl. Chem.* 2015. V. 87. P. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- [20] Mel'gunov M. S., Ayupov A. B. Direct method for evaluation of BET adsorbed monolayer capacity // *Micropor. Mesopor. Materials.* 2017. V. 243. P. 147–153. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.019>
- [21] Trchová M., Šeděnková I., Konyushenko E. N., Stejskal J., Holler P., Čirić-Marjanović G. Evolution of polyaniline nanotubes: The oxidation of aniline in water // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. P. 9461–9468. <https://doi.org/10.1021/jp057528g>
- [22] Baibarac M., Baltog I., Lefrant S., Mevellec J. Y., Chauvet O. Polyaniline and carbon nanotubes based composites containing whole units and fragments of nanotubes // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. P. 4149–4156. <https://doi.org/10.1021/cm021287x>
- [23] Stejskal J., Exnerová M., Morávková Z., Trchová M., Hromádková J., Prokeš J. Oxidative stability of polyaniline // *Polym. Degrad. Stab.* 2012. V. 97. P. 1026–1033. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.006>
- [24] Dmitrieva E., Dunsch L. How linear is «linear» polyaniline? // *J. Phys. Chem. B.* 2011. V. 115. P. 6401–6411. <https://doi.org/10.1021/jp200599f>
- [25] Zhou S., Mo S., Zou W., Jiang F., Zhou T., Yuan D. Preparation of polyaniline/2-dimensional hexagonal mesoporous carbon composite for supercapacitor // *Synthetic Metals.* 2011. V. 161. P. 1623–1628. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.05.028>
- [26] Kinoshita K. Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties. John and Wiley Sons, 1988. P. 533.
- [27] Rahmanifar M. S., Mousavi M. F., Shamsipur M., Riahi S. A study on the influence of anionic surfactants on electrochemical degradation of polyaniline // *Polym. Degrad. Stab.* 2006. V. 91. P. 3463–3468. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.12.014>
- [28] Lebedeva M. V., Yeletsky P. M., Ayupov A. B., Kuznetsov A. N., Yakovlev V. A., Parmon V. N. Micro-mesoporous carbons from rice husk as active materials for supercapacitors // *Materials for Renewable and Sustainable Energy.* 2015. V. 4. P. 1–9. <https://doi.org/10.1007/s40243-015-0061-x>
- [29] Raymundo-Piñero E., Kierzek K., Machnikowski J., Béguin F. Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes // *Carbon.* 2006. V. 44. P. 2498–2507. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.05.022>
- [30] Chen W. C., Wen T. C., Teng H. Polyaniline-deposited porous carbon electrode for supercapacitor // *Electrochim. Acta.* 2003. V. 48. P. 641–649. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00734-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00734-X)
- [31] Salinas-Torres D., Sieben J. M., Lozano-Castelló D., Cazorla-Amorós D., Morallón E. Asymmetric hybrid capacitors based on activated carbon and activated carbon fibre-PANI electrodes // *Electrochim. Acta.* 2013. V. 89. P. 326–333. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.039>
- [32] Zhou X., Li L., Dong S., Chen X., Han P., Xu H., Yao J., Shang C., Liu Z., Cui G. A renewable bamboo carbon/polyaniline composite for a high-performance supercapacitor electrode material // *J. Solid State Electrochem.* 2012. V. 16. P. 877–882. <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1435-3>
- [33] Lin Y. R., Teng H. A novel method for carbon modification with minute polyaniline deposition to

- enhance the capacitance of porous carbon electrodes // Carbon. 2003. V. 41. P. 2865–2871.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00424-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00424-X)
- [34] *Bleda-Martínez M. J., Morallón E., Cazorla-Amorós D.* Polyaniline/porous carbon electrodes by chemical polymerisation: Effect of carbon surface chemistry // Electrochim. Acta. 2007. V. 52. P. 4962–4968.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.01.073>
- [35] *Kuznetsov A. N., Ayupov A. B., Yeletsky P. M., Lebedeva M. V.* Influence of monomer content on course of aniline polymerization in presence of high surface area carbon // J. Electroanal. Chem. 2019. V. 835. P. 73–80.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.12.057>
-