

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ
ГИБРИДНОГО НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ
ПОЛИ(3,6-ДИ(3-АМИНОФЕНИЛ)АМИНО-2,5-ДИХЛОР-1,4-БЕНЗОХИНОНА)
И ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
НА ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГЕ В ЛИТИЕВОМ АПРОТОННОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ**

© Л. И. Ткаченко¹, Г. В. Николаева¹, А. В. Орлов²,
С. Г. Киселева^{2*}, О. Н. Ефимов¹, Г. П. Карпачева²

¹ Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка Московской обл.

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва

* E-mail: skisel@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 23 января 2018 г.

После доработки 18 марта 2019 г.

Принята к публикации 25 мая 2019 г.

Получены гибридные наноконпозиты на основе поли(3,6-ди(3-аминофенил)амино-2,5-дихлор-1,4-бензохинона) и одностенных углеродных нанотрубок в условиях полимеризации мономера в концентрированной муравьиной кислоте под действием пероксида бензоила в присутствии одностенных углеродных нанотрубок. Исследовано электрохимическое поведение в апротонном литиевом электролите композитных электродов, представляющих собой полоски из анодированной графитовой фольги, на поверхности которых сформирован активный слой устойчивой суспензии наноконпозита в муравьиной кислоте, при отсутствии каких-либо связующих и электропроводящих добавок. Удельная электрохимическая емкость покрытия достигает $500 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ при токе заряда-разряда $1.5 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ в органическом электролите 1 М LiClO_4 в пропиленкарбонате. Установлено, что фарадеевская псевдоемкость вносит незначительный вклад в электрохимическую емкость композитных электродов, которая в основном определяется зарядением двойного электрического слоя. Наноконпозитные покрытия характеризуются высокой стабильностью электрохимических характеристик при кулоновской эффективности 97–100%. Падение емкости при длительном циклировании (>300 циклов) не превышает 4%. Электрохимические характеристики электродов на рыхлых подложках из анодированной графитовой фольги существенно превышают таковые для электродов, полученных на подложках из никеля и прокатанной графитовой фольги.

Ключевые слова: поли(3,6-ди(3-аминофенил)амино-2,5-дихлор-1,4-бензохинон); литиевый апротонный электролит; одностенные углеродные нанотрубки; циклические вольтамперограммы; зарядно-разрядные кривые; удельная электрохимическая емкость

DOI: 10.1134/S0044461819070120

В последнее время в качестве электродных материалов активно исследуются и применяются композитные покрытия на основе проводящих полимеров и

углеродных наночастиц (углеродные нанотрубки, оксид графена, восстановленный оксид графена) [1, 2]. Такие наноматериалы сочетают в себе преимущества

нанодисперсных систем и органических проводников и способны проявлять превосходные электрофизические и электрохимические свойства, благодаря чему имеют высокий потенциал практического использования в качестве электродных материалов для химических источников тока (Li-ионные аккумуляторы, суперконденсаторы), сенсоров, электролюминесцентных приборов, солнечных батарей и др. [3, 4]. Удачной синергической комбинацией являются нанокompозиты на основе углеродных нанотрубок (УНТ) с отличными проводящими и механическими свойствами и полианилина (ПАНИ) с высокой емкостью, обусловленной как двойнослойным зарядом, так и фарадеевской псевдоемкостью вследствие редокс-переходов полимерной цепи [5–7].

Ранее нами был предложен метод синтеза и исследованы электрохимические свойства нанокompозитов на основе многостенных УНТ (МУНТ) и нового полимера — поли(3,6-дианилин-2,5-дихлорбензохинона), содержащего полианилиновую цепь с электроактивными заместителями в N-положении [8]. Окислительная полимеризация *in situ* N-замещенного анилина в присутствии МУНТ позволила создать иерархическую пористую структуру электропроводящего композиционного материала с увеличенной электрохимической емкостью и стабильностью емкостных характеристик при продолжительном циклировании в протонном (1 М H_2SO_4) и апротонном (1 М LiClO_4 в пропиленкарбонате) электролитах. Объемные электроактивные заместители у активного атома азота создают дополнительные стерические затруднения для нековалентного взаимодействия полимерных цепей, разрыхляя структуру композита и увеличивая ионную проводимость [9]. Обычно такие покрытия наносят на высокопроводящие токоотводы: металлы, проводящее стекло ($\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$), стеклоуглерод. Недостатком таких токоотводов являются возможность коррозии и неудовлетворительная адгезия, которые снижают срок службы электродов.

Цель настоящей работы — получение нового электроактивного гибридного нанокompозита на основе N-замещенного полианилина — поли(3,6-ди(3-аминофенил)амино-2,5-дихлор-1,4-бензохинона) (ПДАФАДХБ) с одностенными УНТ (ОУНТ) и исследование электрохимического поведения нанокompозитного покрытия на подложках из анодированной графитовой фольги (АГФ) в органическом литиевом электролите. АГФ характеризует разрыхленная поверхность и повышенное содержание кислородсодержащих групп на поверхности, способных взаимодействовать с нанокompозитным покрытием, обеспечивая хорошую адгезию активного слоя к

подложке. Использование таких композитов в качестве электродных материалов в источниках тока с органическими электролитами позволяет повысить напряжение на источнике тока до 3–4 В в отличие от водных электролитов, где напряжение не превышает 1–2 В.

Экспериментальная часть

Материалы и реагенты. Одностенные углеродные нанотрубки TUBALL™ были предоставлены компанией OCSiAl. В работе [10] представлены характеристики этого продукта. Небольшие примеси железа, входящего в состав катализатора, находятся в капсулированном состоянии и не оказывают заметного влияния на электрохимическое поведение электрода.

В работе использовали образцы графитовой фольги (ООО Унихимтек) из одной партии поставщика, толщиной 0.6 мм. Гибкую графитовую фольгу получали холодной прокаткой без связующего терморасширенного графита [11, 12] на лабораторной установке, в которой соблюдены все технологические особенности обычной промышленной линии по выпуску графитовой фольги [13].

Безводный перхлорат LiClO_4 (Aldrich, чистота 99.99%) сушили в вакууме при 120°C в течение 3 сут для удаления следов воды. Пропиленкарбонат (Sigma-Aldrich, чистота 99.7%) сушили над молекулярными ситами, перегоняли под пониженным давлением и приготовленный электролит (1 М раствор LiClO_4 в пропиленкарбонате) хранили под аргоном.

Пероксид бензоила с массовой долей воды 25% (Merck) помещали в сушильный шкаф и сушили до постоянной массы при 30–35°C и остаточном давлении 10 мм рт. ст. После сушки пероксид бензоила хранили в эксикаторе с предварительно прокаленным хлористым кальцием. Соль $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Merck, чистота 99%) использовали без дополнительной очистки.

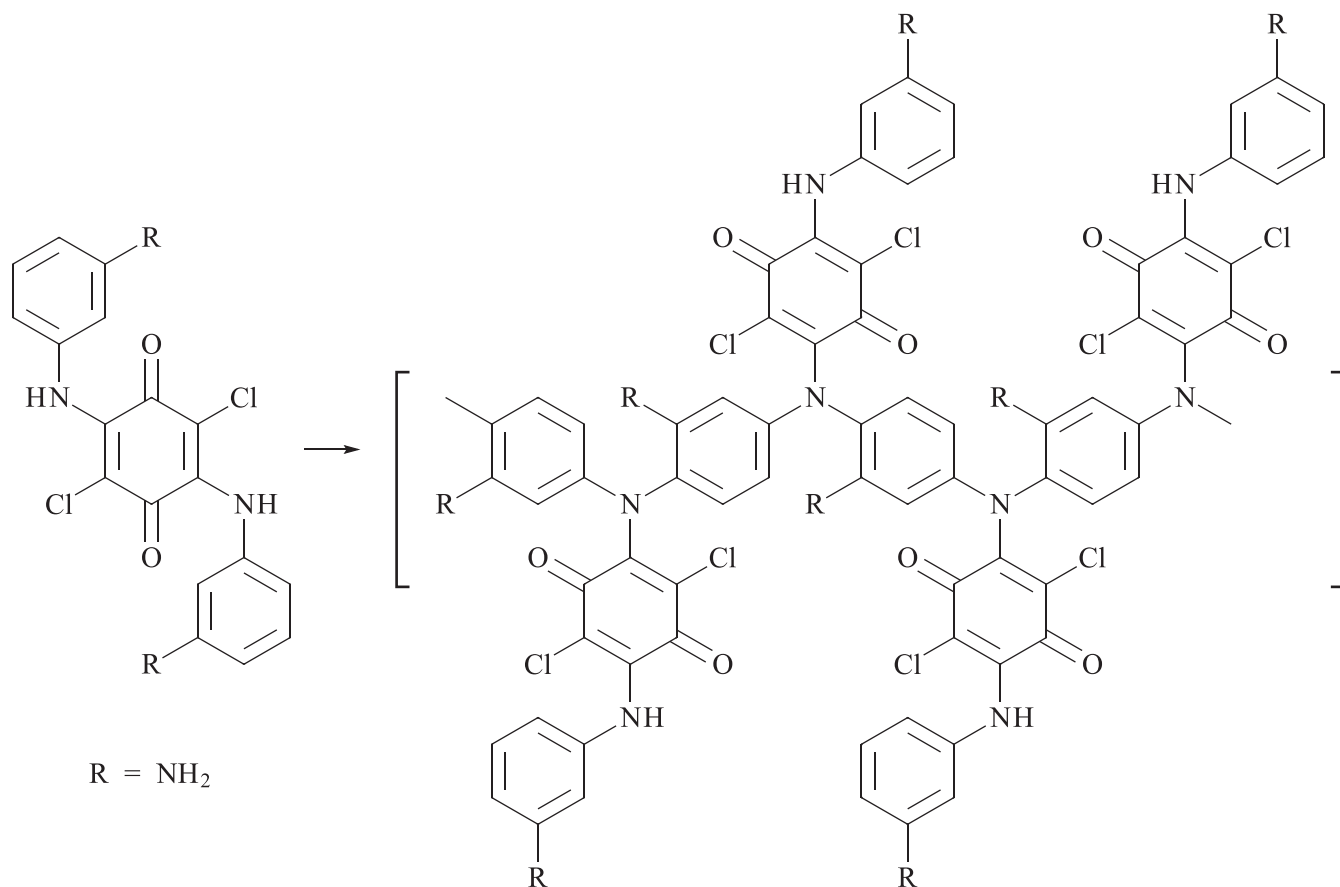
Анодирование графитовой фольги. Преимуществами графитовой фольги для использования в качестве электродного материала являются хорошая электропроводность, низкая плотность — менее $1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ и однородная пористая структура, образованная щелевидными мезопорами с характеристическим радиусом около 20 Å [14]. Фольга содержит незначительное количество примесей тяжелых металлов, преимущественно в окклюдированном состоянии, что не должно заметно сказываться на электрохимической активности.

С целью разрыхления и функционализации поверхности полоски исходной графитовой фольги толщиной 0.6 мм и $S = 5 \times 0.5 \text{ см}$ подвергали анодной

обработке в 0.1 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в водном электролите в двухэлектродной ячейке в течение 4 мин при $V = 3.0$ В и $I = 0.3$ А [15]. Противоелектрод — пластина из нержавеющей стали. При выбранных условиях происходит незначительное отслаивание от поверхности графитовой фольги графитовых чешуек и переход их в электролит. Полоски анодированной графитовой фольги промывали несколько раз дистиллированной водой и сушили при 60°C до постоянной массы.

Получение нанокompозита поли(3,6-ди(3-аминофенил)амино-2,5-дихлор-1,4-бензохинон)—одностенные углеродные нанотрубки. Гибридный нанокompозит ПДАФАДХБ—ОУНТ получен в условиях окислительной полимеризации ДАФАДХБ в гетерофазной системе в присутствии ОУНТ (10 мас% ОУНТ по отношению к мономеру). Мономер ДАФАДХБ и полимер на его основе синтезировали, как описано в

[16, 17]. 0.055 г мономера с 10 мас% ОУНТ вводили при интенсивном перемешивании в 20 мл 99.8% муравьиной кислоты (Sigma-Aldrich, чистота $\geq 95\%$) при комнатной температуре. При этом растворение мономера не наблюдалось. После добавления раствора $2.4 \cdot 10^{-4}$ моль пероксида бензоила в 1 мл ацетона (ЭКОС-1, х.ч., ТУ 2633-018-44493179–98 с изм. 1, 2) к суспензии мономера и ОУНТ в муравьиной кислоте (мольное соотношение мономер:окислитель = 1:2) происходило растворение мономера, и цвет реакционной смеси изменялся от бледно-желтого до коричневого. Содержимое реактора перемешивали магнитной мешалкой в течение 2 ч и оставляли на ночь. Образовавшуюся вязкую суспензию использовали для приготовления покрытий на исследуемых подложках. В этих же условиях, но в отсутствие ОУНТ получали полимер ПДАФАДХБ:



Окислительная полимеризация ДАФАДХБ в муравьиной кислоте (МК) пероксидом бензоила как в присутствии ОУНТ, так и без позволила в одну стадию получить устойчивые дисперсии электропроводящих полимера и композита в МК, удобные для полива на АГФ-электрод. При этом удастся избежать стадии очистки дисперсии от побочных продуктов, так как бензойная кислота, образующаяся в процессе

синтеза, допирует и стабилизирует дисперсию полимера и композита [7].

Приготовление электродов. Рабочими электродами были предварительно взвешенные полоски АГФ, политые суспензией полимера ПДАФАДХБ и композита ПДАФАДХБ–10 мас% ОУНТ в МК. Площадь нанесения $S \approx 1$ см². Полученные электроды сушили при 70°C до постоянной массы. Аналогичным способом

был изготовлен электрод Ni–ПДАФАДХБ–ОУНТ для исследования влияния подложки на электрохимические свойства композитного покрытия. Использовали никелевую фольгу НП-1 (ГОСТ 492–2006) толщиной $d = 0.1$ мм. Было приготовлено и исследовано три электрода АГФ–ПДАФАДХБ–10 мас% ОУНТ с увеличением массы электроактивного нанокompозитного покрытия от 0.12 до 0.49 мг. Также для сравнения были изготовлены и исследованы электроды с нанесением полимерного покрытия ПДАФАДХБ без ОУНТ на АГФ (электрод № 4) и композитного покрытия ПДАФАДХБ–10 мас% ОУНТ на ГФ с гладкой поверхностью (до анодирования) № 5. Предварительная ультразвуковая обработка суспензий нанокompозитов с помощью УЗ-гомогенизатора HD 3200 (Россия) позволяет получать однородные покрытия с хорошей адгезией к подложке.

Методы исследования. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) и зарядно-разрядные кривые получали на компьютеризированном потенциостате IPC-Compact P (ООО Элинс, Россия) в герметичной трехэлектродной ячейке в атмосфере аргона в апротонном электролите 1 М LiClO₄ в пропиленкарбонате. Вспомогательным электродом служила Pt-пластина (1 см²). Все потенциалы, приведенные в тексте, даны относительно хлорсеребряного электрода сравнения (калиброван относительно редокс-пары ферроцен/феррициний).

Удельную емкость исследуемых электродов рассчитывали из зарядно-разрядных кривых по формуле $C_{уд} = I\Delta t/\Delta V$, где $C_{уд}$ — удельная электрохимическая емкость (Ф·г^{−1}); I — разрядная плотность тока, рассчитанная из массы полимера (А·г^{−1}); Δt — время разряда (с); ΔV — область потенциалов (В), в которой происходит разряд [6]. Кулоновскую эффективность η определяли как отношение количества электричества, извлеченного при разряде электрода $Q_{разр}$, к количеству электричества, запасенного при заряде $Q_{зар}$, согласно формуле $\eta = Q_{разр}/Q_{зар} \cdot 100$.

Для анализа количественного и качественного состава поверхностных слоев графитовой фольги и АГФ использовали метод рентгенофотоэлектронной

спектроскопии (РФЭС). Спектры регистрировали на электронном спектрометре для химического анализа Specs RHOIBOS 150 MCD, рентгеновская трубка с магниевым анодом (MgK _{α} -излучение 1253.6 эВ). При съемке спектров давление в камере спектрометра не превышало $3 \cdot 10^{-9}$ мбар. Мощность источника составляла 225 Вт. Обзорные спектры регистрировали в режиме постоянной энергии пропускания 40 эВ с шагом 1 эВ в интервале 1–1000 эВ.

Для ультразвукового диспергирования использовали УЗ-гомогенизатор марки HD 3200.

Обсуждение результатов

Электрохимические свойства графитовой фольги и анодированной графитовой фольги в органическом электролите. Для корректной оценки электрохимических параметров ПДАФАДХБ и его нанокompозита с ОУНТ предварительно исследовали электрохимические свойства ГФ и АГФ в органическом электролите. Исследование элементного состава поверхности ГФ и АГФ показало, что по данным РФЭС содержание кислорода на поверхности ГФ после анодной обработки увеличивается почти в 4 раза и превышает 6 ат% (табл. 1).

Ранее отмечалось, что при анодной обработке углеродного волокна в водных аммоний- и фосфатсодержащих растворах происходит деструкция и развитие поверхности волокна с образованием кислородсодержащих групп (–COOH, –C–O–C–, –OH), способных образовывать дополнительные химические связи с полимерным покрытием. Как следствие увеличивается адгезия полимерного покрытия к развитой поверхности волокна [18]. В нашем случае, как показывают данные РФЭС (табл. 1), действительно происходит увеличение количества кислородсодержащих групп, которое сопровождается увеличением смачиваемости поверхности АГФ суспензией композита. В результате шероховатая поверхность АГФ мгновенно впитывает и удерживает в объеме наносимую суспензию.

Согласно рис. 1, а, б формы циклических вольтамперограмм как исходной графитовой фольги, так

Таблица 1

Элементный состав поверхностей графитовой фольги и анодированной графитовой фольги

Образец	С	О	N	S
	ат%			
Графитовая фольга	98.44	1.56	—	—
Анодированная графитовая фольга	92.78	6.12	0.34	0.76

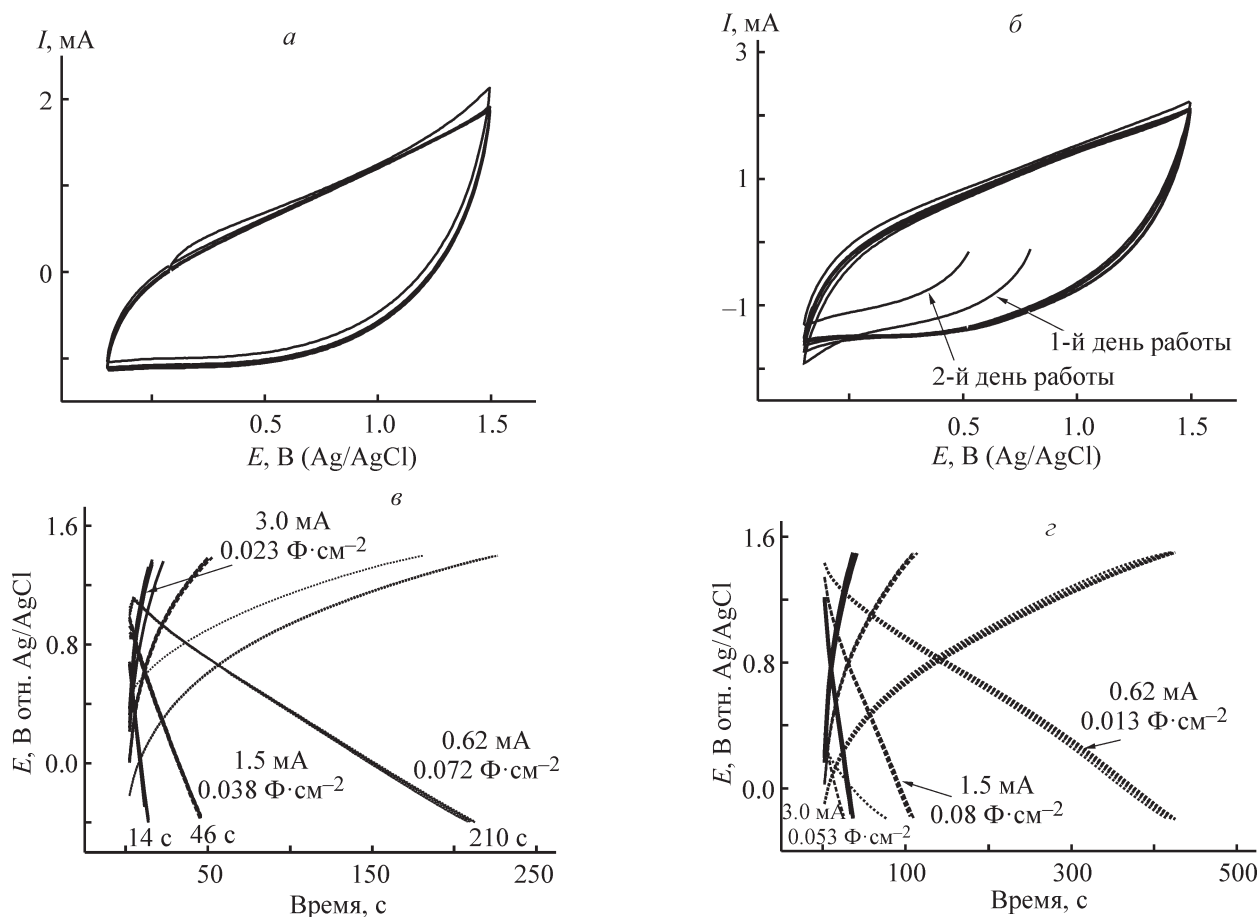


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы графитовой фольги исходной (а), анодированной графитовой фольги при скорости развертки потенциала $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ (б); зарядно-разрядные кривые исходной графитовой фольги (в), анодированной графитовой фольги в 1 М LiClO_4 в пропиленкарбонате (г).

Токи заряда-разряда 0.62, 1.5 и 3.0 мА, $S = 1 \text{ см}^2$.

и анодированной сходны и обусловлены зарядением двойного электрического слоя.

Однако емкость АГФ с разрыхленной поверхностью, рассчитанная из ЦВА, увеличивается в сравнении с емкостью исходной графитовой фольги (для исходной графитовой фольги $C_S = 0.034 \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2}$) и составляет $0.050 \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2}$ при скорости сканирования потенциала $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ с кулоновской эффективностью, близкой к 100%. В течение 2 сут в ЦВА не наблюдается изменений. Из зарядно-разрядных кривых для исходной графитовой фольги (рис. 1, в) следует, что поверхностная двойнослойная емкость составляет 0.072 , 0.038 и $0.023 \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2}$ видимой поверхности электрода при токах заряда-разряда 0.62 , 1.5 и 3.0 мА соответственно. Емкостные характеристики АГФ, рассчитанные из гальваностатических зарядно-разрядных кривых (рис. 1, г), составляют 0.13 , 0.08 , $0.05 \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-2}$ видимой поверхности электрода при $I_{\text{зар.-разр}} = 0.62$, 1.5 , 3.0 мА соответственно. Таким

образом, в результате анодной обработки емкость фольги увеличилась вдвое по сравнению с исходной графитовой фольгой.

При расчете удельной емкости полимерного и композитного покрытий, нанесенных на исходную и анодированную фольгу, из общей емкости электрода при соответствующих токах заряда-разряда вычитались емкости, вносимые графитовой фольгой и анодированной графитовой фольгой при тех же самых токах заряда-разряда [19].

Электрохимическое исследование полимерной ПДАФАДХБ и композитной ПДАФАДХБ-ОУНТ пленок на анодированной графитовой фольге в 1 М LiClO_4 в пропиленкарбонате. С целью установления влияния анодной обработки графитовой фольги на электрохимическое поведение композитной пленки ПДАФАДХБ-ОУНТ исследовали электроды, приготовленные поливом нанокompозитной суспензии ПДАФАДХБ-ОУНТ на анодированной фольге. На

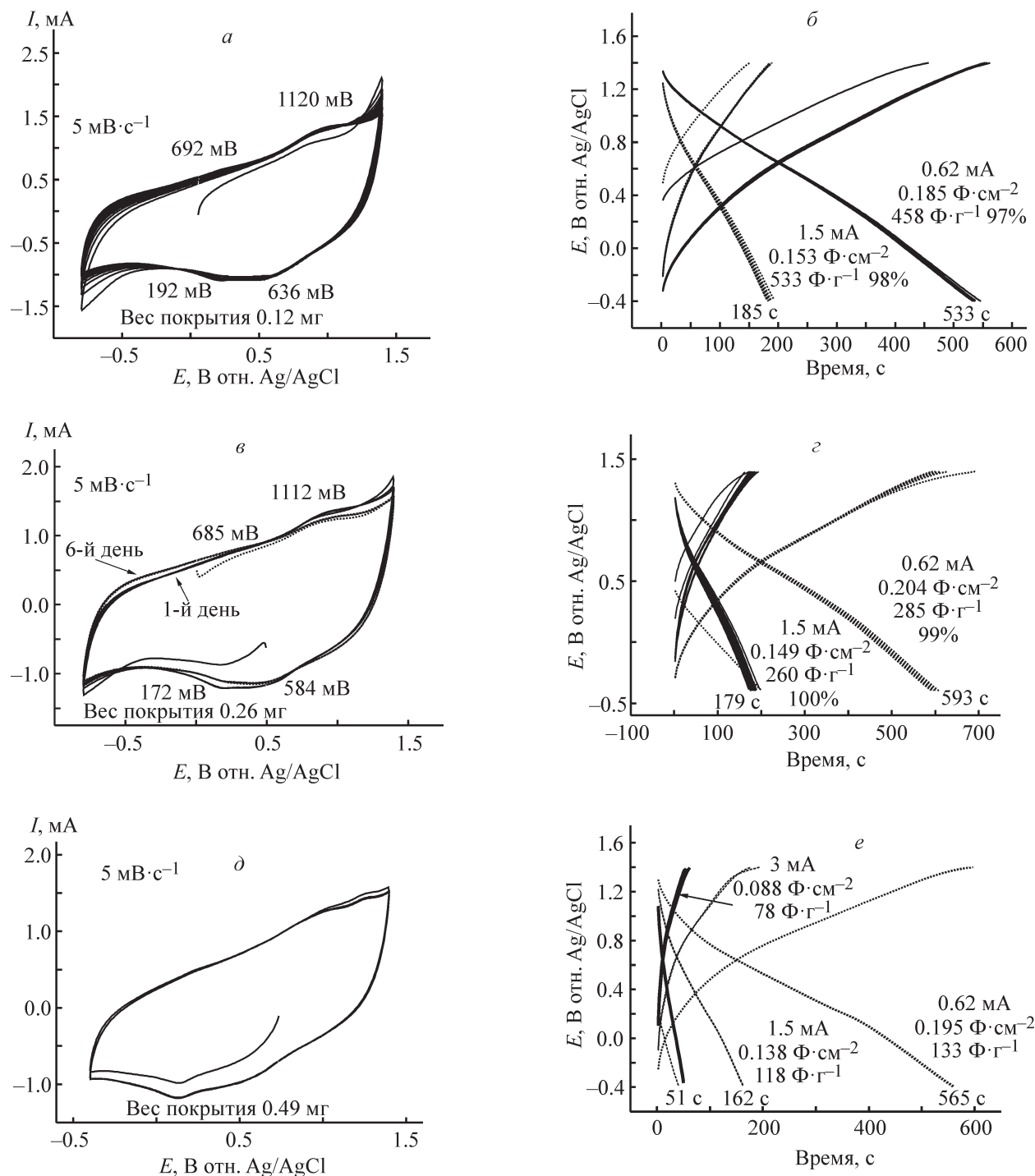


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы (а, в, д) и зарядно-разрядные кривые (б, д, г) электродов АГФ–ПДАФАДХБ–ОУНТ с разными массами активных покрытий; циклические вольтамперограммы (ж) и зарядно-разрядные кривые (з) электрода АГФ–ПДАФАДХБ в 1 М LiClO₄ в пропиленкарбонате.

Скорость развертки потенциала $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; токи заряда–разряда 0.62, 1.5 и 3 мА.

рис. 2, а, в, д представлены ЦВА электродов АГФ–ПДАФАДХБ–ОУНТ, различающихся массой нанесенного покрытия: 0.12, 0.26, 0.49 мг. После нанесения покрытия на АГФ форма ЦВА несколько изменяется. На ней появляются широкие размытые пики, соответ-

ствующие редокс-переходам в полимере. Однако очевидно, что обусловленная ими pseudocapacitance вносит незначительный вклад в общую емкость электрода, которая определяется зарядом двойного электрического слоя.

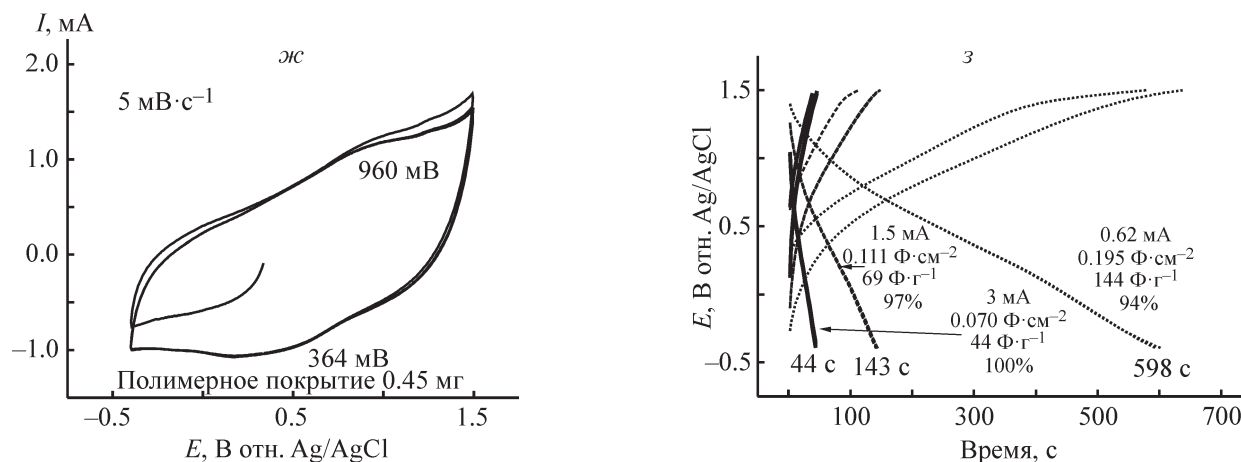


Рис. 2. Продолжение.

В сравнении с зарядно-разрядными кривыми АГФ можно видеть, что после нанесения как композитного (ПДАФАДХБ-ОУНТ), так и полимерного покрытий время заряда-разряда всех четырех электродов при тех же самых токах увеличилось в 1.5 раза.

Для удобства все данные, полученные из зарядно-разрядных кривых, приведены в табл. 2.

Согласно электрохимическим характеристикам (табл. 2) можно видеть, что с увеличением массы наносимой композитной дисперсии (электроды № 1–3) электрохимические емкости композитного покрытия ПДАФАДХБ-ОУНТ уменьшаются. При нанесении малых количеств дисперсии композита (0.12, 0.26 мг) разрыхленная поверхность АГФ полностью впитывает в себя наносимую дисперсию, которая распределяется в объеме приповерхностного слоя подложки,

образуя тонкий полимерный слой на стенках пор. При этом макропористая структура электрода, по-видимому, сохраняется. При увеличении массы покрытия до 0.49 мг происходит агрегация дисперсных частиц нанокompозита и, возможно, блокирование пор, что вызывает уменьшение электрохимической активности покрытия.

Для сравнения с композитным покрытием были исследованы электрохимические свойства полимерного покрытия ПДАФАДХБ (рис. 2, ж, з). При заряде-разряде токами 1.5 и 3.0 мА (рис. 2, з) за 20 циклов работы не наблюдается потери емкости при кулоновской эффективности 97–100%. Электрод работает стабильно. Удельные емкости полимерного покрытия на АГФ при $I_{\text{зар.-разр}} = 0.62, 1.5, 3 \text{ мА}$ составляют 144, 69, 44 $\text{Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно.

Таблица 2

Электрохимические характеристики исследованных электродов

Электрод	№ электрода	Масса покрытия, мг	$I_{\text{зар.-разр}}, \text{ мА}$	Общая емкость электрода, $\text{Ф} \cdot \text{см}^{-2}$	Емкость нанесенного покрытия, $\text{Ф} \cdot \text{г}^{-1}$
АГФ-ПДАФАДХБ-ОУНТ	1	0.12	0.62	0.185	458
			1.5	0.153	533
	2	0.26	0.62	0.204	285
			1.5	0.149	260
	3	0.49	0.62	0.195	133
			1.5	0.138	118
АГФ-ПДАФАДХБ	4	0.45	3.0	0.088	78
			0.62	0.195	144
			1.5	0.111	69
			3.0	0.070	44

Влияние ОУНТ в полимерной матрице на электрохимическую емкость композита можно проследить при сравнении электродов № 3 и 4 с композитным и полимерным покрытиями на АГФ примерно одной массы (0.49 мг для композита и 0.45 мг для полимера). Емкости композитного покрытия в 2 раза выше, чем полимерного, при больших токах заряда-разряда — 1.5 и 3.0 мА. Как композитные, так и полимерные покрытия на АГФ отличает высокая стабильность электрохимических характеристик при циклировании в течение 7 дней с высокой кулоновской эффективностью (97–100%). После длительного циклирования в течение недели (более 300 циклов) падение емкости не превышало 4%.

Электрохимическое исследование композитных пленок ПДАФАДХБ–ОУНТ на гладких поверхностях исходной графитовой фольги и Ni в 1 М LiClO₄ в пропиленкарбонате. С целью установления влияния морфологии поверхности подложек было исследовано

электрохимическое поведение композитной пленки ПДАФАДХБ–ОУНТ на гладких поверхностях Ni-фольги, обычно используемой в качестве токоотвода, и исходной графитовой фольги.

При нанесении композитной дисперсии на гладкие поверхности Ni и графитовой фольги происходит растекание ее по поверхности подложек с образованием после сушки свободной композитной пленки, адгезированной на поверхности. Отличительной чертой ЦВА ПДАФАДХБ–ОУНТ на Ni-фольге является заметный вклад псевдоемкости покрытия, обусловленный редокс-активностью композита (рис. 3, а). Однако обратимый редокс-переход наблюдается только при медленной скорости развертки потенциала, что обусловлено диффузионными затруднениями при транспорте анионов в композитное покрытие. Из зарядно-разрядных кривых (рис. 3, б) следует, что электрод можно зарядить и разрядить только малыми токами. При этом удельные емкости композитного

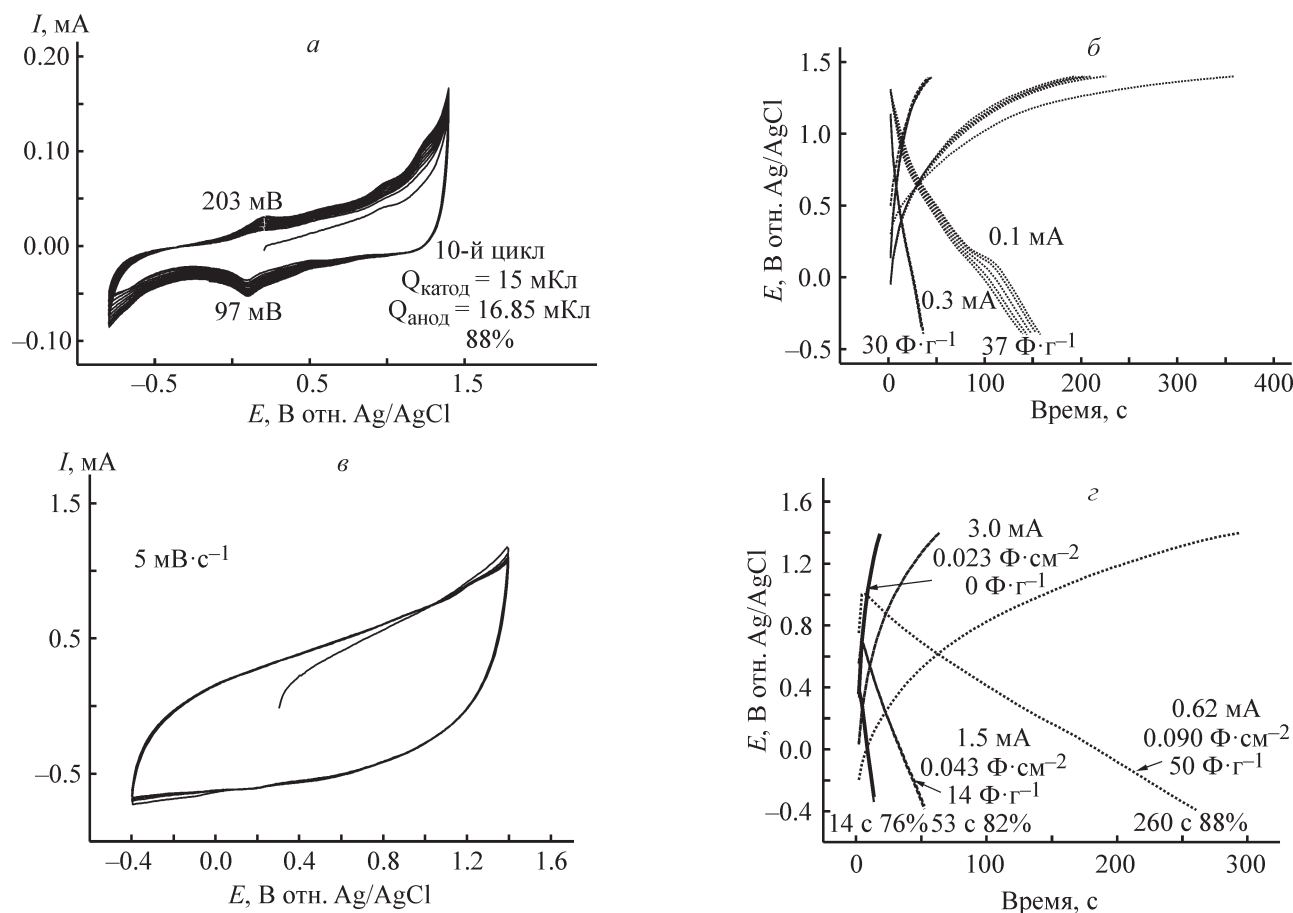


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы (а) и зарядно-разрядные кривые электрода Ni–ПДАФАДХБ–ОУНТ (0.20 мг) при токах заряда-разряда 0.1, 0.3 мА (б); циклические вольтамперограммы (в) и зарядно-разрядные кривые (г) электрода графитовая фольга–ПДАФАДХБ–ОУНТ (0.36 мг) при токах заряда-разряда 0.62, 1.5 и 3 мА в 1 М LiClO₄ в пропиленкарбонате.

Скорость развертки потенциала 5 мВ·с⁻¹.

Таблица 3
 Электрохимические характеристики покрытий ПДАФАДХБ–ОУНТ на подложках Ni и графитовой фольги

Электрод	Масса покрытия, мг	$I_{\text{зар.-разр}}$, мА	Емкость нанесенного покрытия, $\Phi \cdot \text{г}^{-1}$
ГФ–ПДАФАДХБ–ОУНТ	0.36	0.62	50
		1.5	14
		3.0	—
Ni–ПДАФАДХБ–ОУНТ	0.20	0.1	37
		0.3	30

покрытия невелики и достигают 37 и 30 $\Phi \cdot \text{г}^{-1}$ при токах 0.1 и 0.3 мА соответственно.

На ЦВА электрода ГФ–ПДАФАДХБ–ОУНТ (рис. 3, в) фарадеевский редокс-переход не наблюдается. Возможно, это связано с технологическим процессом прокатки фольги, при котором происходит сдвиг графеновых слоев и закрытие поверхностных пор. Форма ЦВА свидетельствует о двойнослойном зарядении. Удельные емкости, рассчитанные из зарядно-разрядных кривых, составляют 50 и 14 $\Phi \cdot \text{г}^{-1}$ при токах 0.62 и 1.5 мА соответственно. Заряд–разряд электрода с композитным покрытием на графитовой фольге в отличие от Ni-подложки происходит при более высоких токах (рис. 3, г).

Таким образом, на электродах с гладкой поверхностью (Ni и графитовая фольга) электрохимическая емкость покрытия резко снижается в сравнении с композитными покрытиями на развитой поверхности АГФ (табл. 3). Это происходит за счет уменьшения площади контакта покрытия с подложкой и уплотнения покрытия в результате агрегирования полимерных частиц (диффузионные ограничения транспорта анионов). Разрыхленная поверхность АГФ, впитывая оптимальное количество суспензии композита, образует поверхностный переходный слой, в котором объемная полимерная фаза распределяется в порах графитового каркаса. При этом поверхностная площадь контакта композитного покрытия с графитовым каркасом значительно увеличивается при одной и той же массе наносимой суспензии. В то же время в поверхностном слое сохраняются полости (поры), которые обеспечивают эффективный транспорт анионов.

Основные свойства подложки из АГФ, а именно развитая пористая поверхность и присутствие кислородсодержащих групп на поверхности, способных к взаимодействию с полимером и композитом, обеспечивают хорошую адгезию полимерных покрытий к подложке. Следствием этого являются высокая ста-

бильность при длительном циклировании и кулоновская эффективность 97–100%. Можно предположить, что пропитка АГФ суспензией как композита, так и полимера приводит к образованию объемной фазовой границы между полимерной матрицей и графитовыми наностопками. В результате такого распределения полимера или композита в АГФ возникает прочная пористая структура, которая обеспечивает быстрый транспорт электронов и противоионов.

Выводы

1. Получены гибридные нанокompозиты ПДАФАДХБ–ОУНТ путем окислительной полимеризации мономера ДАФАДХБ в концентрированной муравьиной кислоте в присутствии одностенных углеродных нанотрубок с использованием в качестве окислителя пероксида бензоила.

2. Получены механически прочные электроды, представляющие собой пористую подложку из анодированной графитовой фольги с нанесенной на нее суспензией нанокompозита ПДАФАДХБ–ОУНТ в муравьиной кислоте и не содержащие связующего и электропроводящих добавок.

3. Высокая электрохимическая емкость (500 $\Phi \cdot \text{г}^{-1}$) при нанесении оптимального количества суспензии ПДАФАДХБ–ОУНТ и стабильность при циклировании в апротонном электролите (1 М LiClO_4 в пропиленкарбонате) электрода АГФ–ПДАФАДХБ–ОУНТ позволяет рассматривать его перспективным для использования в суперконденсаторах с повышенным напряжением, в том числе и в системах для запасания энергии в солнечной энергетике.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований,

проект 17-03-00601а в части исследования электрохимического поведения композитных электродов на подложке из анодированной графитовой фольги и в рамках госзадания Института проблем химической физики РАН 0089-2019-0010 в части исследования электрохимического поведения композитных электродов на Ni-подложке.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Ефимов Олег Николаевич, к.х.н., н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1505-2730>

Николаева Галина Васильевна, ст. инженер, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2076-7052>

Ткаченко Людмила Ивановна, к.х.н., н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6844-7210>

Карпачева Галина Петровна, д.х.н., профессор, заведующий лабораторией, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4582-8226>

Орлов Андрей Васильевич, к.х.н., ведущий н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8423-8371>

Киселева Светлана Георгиевна, к.х.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2139-7046>

Список литературы

- [1] Huang Y., Liang J., Chen Y. // *Small*. 2012. V. 8. N 12. P. 1805–1834.
- [2] Majumdar D. // *Innov. Ener. Res. Open Access*. 2016. V. 5. N 2. P. 145–553.
- [3] Burke A. // *J. Power Sources*. 2000. V. 91. N 1. P. 37–50.
- [4] Wang G., Zhang L., Zhangm J. // *Chem. Soc. Rev*. 2012. V. 41. P. 797–828.
- [5] Wang H., Hao Q., Yang X., Lu L., Wang X. // *ACS Appl. Mater. Int*. 2010. V. 2. N 3. P. 821–828.
- [6] Zhou Y.-k., He B.-l., Zhou W.-J., Huang J., Li X.-h., Wu B., Li H.-l. // *Electrochim. Acta*. 2004. V. 49. N 2. P. 257–262.
- [7] Ткаченко Л. И., Николаева Г. В., Рябенко А. Г., Ефимов О. Н. // *Физикохимия пов-ти и защита материалов*. 2018. Т. 54. № 4. С. 348–355 [Tkachenko L. I., Nikolaeva G. V., Ryabenko A. G., Efimov O. N. // *Protection Metals Phys. Chem. Surfaces*. 2018. V. 54. N 4. P. 617–623].
- [8] Пат. РФ 2637258 (опубл. 2017). Электроактивный полимер, электроактивный гибридный наноматериал, гибридный электрод для суперконденсатора и способы их получения.
- [9] Абаляева В. В., Ткаченко Л. И., Николаева Г. В., Орлов А. В., Киселева С. Г., Ефимов О. Н., Карпачева Г. П. // *Высокомолекуляр. соединения*. 2017. Т. 59Б. № 4. С. 299–312 [Abalyaeva V. V., Tkachenko L. I., Nikolaeva G. V., Orlov A. V., Kiseleva S. G., Efimov O. N., Karpacheva G. P. // *Polym. Sci. Ser. B*. 2017. V. 59. N 4. P. 459–471].
- [10] Крестинин А. В., Дремова Н. Н., Кнерельман Е. И., Блинова Л. Н., Жигалина В. Г., Киселев Н. А. // *Рос. нанотехнологии*. 2015. Т. 10. № 7–8. С. 26–37 [Krestinin A. V., Dremova N. N., Knerelman E. I., Blinova L. N., Zhigalina V. G., Kiselev N. A. // *Nanotechnologies in Russia*. 2015. V. 10. N 7–8. P. 537–548].
- [11] Сорокина Н. Е., Никольская И. В., Ионов С. Г., Авдеев В. В. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2005. Т. 54. № 8. С. 1699–1716 [Sorokina N. E., Nikol'skaya I. V., Ionov S. G., Avdeev V. V. // *Russ. Chem. Bull*. 2005. V. 54. N 8. P. 1749–1767].
- [12] Savchenko D. V., Ionov S. G. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2010. V. 71. P. 548–550.
- [13] Savchenko D. V., Serdan A. A., Morozov V. A., Van Tendeloo G., Ionov S. G. // *New Carbon Materials*. 2012. V. 27. N. 1. P. 12–18.
- [14] Шорникова О. Н., Коган Е. В., Сорокина Н. Е., Авдеев В. В. // *ЖФХ*. 2009. Т. 83. № 6. С. 1161–1164 [Shornikova O. N., Kogan E. V., Sorokina N. E., Avdeev V. V. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2009. V. 83. N 6. P. 1022–1025].
- [15] Ambrosi A., Pumera M. // *Chem. Soc. Rev*. 2018. V. 47. P. 7213–7224.
- [16] Абаляева В. В., Николаева Г. В., Кабачков Е. Н., Киселева С. Г., Орлов А. В., Ефимов О. Н., Карпачева Г. П. // *Высокомолекуляр. соединения*. 2018. Т. 60Б. № 6. С. 505–514 [Abalyaeva V. V., Nikolaeva G. V., Kabachkov E. N., Kiseleva S. G., Orlov A. V., Efimov O. N., Karpacheva G. P. // *Polym. Sci. Ser. B*. 2018. V. 60. N 6. P. 511–520].
- [17] Киселева С. Г., Орлов А. В., Борукаев Т. А., Бондаренко Г. Н., Карпачева Г. П. // *Материалы XIII Междунар. науч.-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы»*. 5–9 июля 2017 г. Нальчик: Типография «Принт Центр», 2017. С. 110–113.
- [18] Григорян Н. С., Губанов А. А., Ваграмян Т. А., Коршак Ю. В. // *ЖПХ*. 2015. Т. 88. № 7. С. 1059–1065 [Grigoryan N. S., Gubanov A. A., Vagrameyan T. A., Korshak Ju. V. // *Russ. J. Appl. Chem*. 2015. V. 88. N 7. P. 1150–1156].
- [19] Hong X., Zhang B., Murphy E., Zou J., Kim F. // *J. Power Sources*. 2017. V. 343. P. 60–66.