_____ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ _____ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:542(943+952)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИФЕНИЛАМИН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА СТЕКЛОУГЛЕРОДЕ И АКТИВИРОВАННОЙ ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГЕ

© 2021 г. В. В. Абаляева a,* , Н. Н. Дремова a , Е. Н. Кабачков a , О. Н. Ефимов a , Ю. В. Баскакова a , Г. П. Карпачева b

^а Институт проблем химической физики Российской академии наук 142432 Черноголовка Московской обл., просп. Академика Н.Н. Семенова, 1, Россия ^b Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук 119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

*e-mail: avva@icp.ac.ru
Поступила в редакцию 23.03.2021 г.
После доработки 13.04.2021 г.
Принята к публикации 30.04.2021 г.

Изучены особенности электрохимической полимеризации дифениламин-2-карбоновой кислоты в щелочном электролите на анодированной графитовой фольге в сравнении со стеклоуглеродной подложкой. Исследованы физико-химические свойства и электрохимические характеристики электроактивных полимерных покрытий (полидифениламин-2-карбоновая кислота) в 1 М растворе H_2SO_4 в интервале потенциалов -1 ...+1 В и показано образование на изученных подложках двух разных полимеров. Результаты электрохимических, электронно-микроскопических и рентгенофотоэлектронных исследований позволили предположить возможный путь электрополимеризации на поверхностях анодированной графитовой фольги и стеклоуглерода. Рассчитанные значения электрохимической емкости, кулоновской эффективности и устойчивости полимерных покрытий на основе полидифениламин-2-дикарбоновой кислоты на подложке из анодированной графитовой фольги при многоцикличных исследованиях показали хорошие характеристики для разработки электродов для суперконденсаторов.

DOI: 10.31857/S230811392104001X

ВВЕДЕНИЕ

Быстрый рост генерации электроэнергии, растущее использование ее в транспорте, популярность носимых электронных устройств создают растущий интерес к разработке более эффективных систем запасания энергии. Суперконденсаторы как один из основных видов таких систем в последнее время привлекают особое внимание [1]. Хотя суперконденсаторы уступают аккумуляторам по количеству запасенной энергии (плотность энергии), но из- за высоких зарядо-разрядных токов (плотность мощности), они имеют преимущество особенно в условиях неравномерной генерации энергии (солнечные батареи, ветроэлектростанции) или разницы в потреблении энергии ночью и днем. В перспективе предполагается, что характеристики двух указанных видов устройств для запасания энергии по мере совершествования электродных материалов будут сближаться, что позволит создавать гибридные электрохимические ультраконденсаторы [2]. Исходя из этого, актуальным является создание

инновационных электродных материалов для суперконденсаторов с улучшенными энергетическими характеристиками, близкими к аккумуляторным. На сегодняшний день наилучшие результаты достигаются в гибридных суперконденсаторах, где запасание энергии происходит по механизму электростатического заряжения двойного электрического слоя (двойнослойная емкость) и протекания быстрых и обратимых фарадеевских реакций (псевдоемкость) на границе раздела электрод-электролит. Этого удается достичь благодаря выбору и оптимальному сочетанию компонентов электродного материала, в качестве которых используют углеродные наноматериалы и проводящие полимеры [3]. Акценты делаются на дизайне композита, особенно на создании иерархической пористости, методе синтеза, емкостных характеристиках и возможности применения в гибких конструкциях. Большинство разработчиков предпочитают использовать наноматериалы с высоким соотношением поверхности к объему наночастиц. При этом важная роль отводится оптимальной пористости и элек-

тропроводности композитного электродного материала. Система пор должна обеспечивать быстрый транспорт ионов электролита, что необходимо для достижения высокой плотности токов заряда и разряда [4]. В проводящих полимерах, используемых в гибридных суперконденсаторах, зарядо-разрядные процессы ассоциированы с допированием—дедопированием полимерных цепей. При р-допировании происходит частичное окисление полимера и интеркаляция анионов, при п-допировании – частичное восстановление и интеркаляция катионов. Вместе с тем данный процесс сопровождается заряжением двойного электрического слоя, так как противоионы электростатически связаны с заряженной полимерной цепью. Благодаря присутствию сольватной оболочки наблюдается значительное изменение объема. Это является существенным недостатком электродных материалов, поскольку протекающие релаксационные явления замедляют скорость электродной реакции [5]. Снижение релаксационного вклада достигается за счет взаимодействия с наноуглеродными материалами (нанотрубки, оксид и восстановленный оксид графена, тонко диспергированный углерод, графитовые материалы). Такое взаимодействие обусловлено преимущественно π-стекингом (взаимодействием ароматических систем) и присутствием полярных групп на поверхности наноуглеродных частиц. Углеродный компонент, таким образом, играет роль высокопроводящего каркаса, наполненного ориентировнными к нему полимерными цепями. Другое важное следствие образования такого нанокомпозита — противодействие агрегации наночастиц и проводящие полимеры этому препятствуют. Более того, суммарно структура композита имеет систему пор разного диаметра, что обеспечивает высокую ионную проводимость и электронную проводимость за счет углеродного каркаса [6-8].

Ранее мы описали возможность создания гибких электродов нанесением электроактивного полимерного покрытия на основе полианилина и его N-замещенных на тонкую графитовую фольгу, поверхность которой была подвергнута анодной обработке [9—11]. В результате поверхность фольги становилась пористой и на ней возрастала концентрация кислородсодержащих групп. Это в свою очередь приводило к хорошей смачиваемости электрода электролитом и высокой адгезии полимерного покрытия.

В настоящей работе в качестве мономера использовали дифениламин-2-карбоновую кислоту (ДФАК), химическая окислительная полимеризация которой была исследована в работах [12, 13]. Интерес к полимерам и композитам на ее основе вызван возможностью включения в состав композита углеродных нанотрубок и наночастиц металлов и их оксидов за счет координации с

аминными и карбоксильными группами [14]. Композитные покрытия на основе ПДФАК помимо использования в суперконденсаторах могут иметь потенциал использования в качестве электромагнитных экранов, сенсоров, сорбентов, электрокатализаторов и т.п. Литературные данные об электрополимеризации ДФАК ограничены всего одной статьей [15], в которой представэлектросинтеза полимера результаты ДФАК на гладкой стеклоуглеродной подложке. Задачей настоящей работы является исследование электрополимеризации ДФАК на рыхлой поверхности анодированной графитовой фольги $(\mathbf{A}\mathbf{\Gamma}\mathbf{\Phi})$ и электрохимического поведения сформированного на ней электроактивного полимерного покрытия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реактивы и материалы

Исходные реактивы ДФАК, гидроокись калия квалификации ч.д.а дополнительной очистке не подвергали. Для электрохимического синтеза и электрохимических исследований готовили 1×10^{-3} M раствор ДФАК в 0.2 M КОН и 1 M раствор Н₂SO₄ в дистиллированной воде. Пластину стеклоуглерода (**СУ**) размером 35 мм \times 10 мм \times × 1 мм обрабатывали азотной кислотой, водой и спиртом. Пластину графитовой фольги размером $50 \text{ мм} \times 10 \text{ мм} \times 0.6 \text{ мм}$ активировали по описанной методике [16, 17] в 0.1% (NH₄)₂SO₄ при 3 В в течение 3 мин (рис. 1а). В данном процессе рабочим анодом служила пластина анодируемой графитовой фольги, катодом — пластина из нержавеющей стали. После анодирования пластину АГФ осторожно вынимали из раствора, промывали дистиллированной водой, высушивали при 60°C до постоянного веса, после чего использовали в качестве рабочего электрода в электрохимическом синтезе. Разрыхление поверхности графитовой фольги начинается с первой минуты анодирования (рис. 1б), а после 5 мин наблюдается разрушение (отслоение) поверхностных слоев. Время анодирования определяет степень разрыхления. В настоящей работе использовали АГФ, полученную после 3 мин разрыхления. Она имеет плотно упакованную чешуйчатую структуру (рис. 1в). По сравнению с графитовой фольгой поверхность разрыхленной АГФ характеризуется возросшей концентрацией кислородсодержащих групп (рис. 2) и повышенной гидрофильностью поверхности, что приводит к улучшению смачивания электрода электролитом.

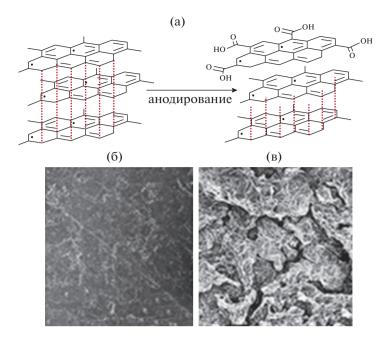


Рис. 1. Схема анодирования графитовой фольги (а), а также СЭМ-поверхность графитовой фольги (б) и АГФ (в). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Условия электрохимического синтеза и электрохимических исследований

Электрохимический синтез полимера ДФАК проводили в потенциостатическом режиме из 1 × \times 10⁻³ М раствора ДФАК в 0.2 М КОН. Электрохимические исследования проводили в потенциодинамическом или гальваностатическом режимах в интервале потенциалов -1 ...+1 B (относительно Ag/AgCl) в трехкамерной стеклянной электрохимической ячейке (используемый объем электролита 15 мл) при комнатной температуре в $1 \text{ M H}_2 \text{SO}_4$ на потенциостате PS-7 (фирма "Элинс", Россия) с программным обеспечением. Все потенциалы приведены относительно указанного электрода сравнения. Пространство рабочего и вспомогательного электродов было разделено пористой стеклянной перегородкой. Рабочим электродом служила пластина из АГФ или СУ-2000, вспомогательным электродом — чистая пластина СУ-2000. Удельную электрохимическую емкость (Φ/cm^2) рассчитывали по формуле $C_S = jt/\Delta V$, где j — удельная плотность тока (A/cм²), рассчитанная из площади композитной пленки на электроде; t — время разряда (c); ΔV — область потенциалов (В), в которой происходит разряд. Кулоновскую эффективность находили по формуле µ = $= t_{\text{разр}}/t_{\text{зар}}$, где t — времена разряда и заряда.

Физико-химические исследования композитных материалов

Электронно-микроскопические исследования осуществляли на растровом электронном авто-

эмиссионном микроскопе "Supra 25 производства "Zeiss" с рентгеноспектральной энергодисперсионной приставкой "INCA Energy" производства "Oxford Instruments". Разрешение на получаемых изображениях составляет 1–2 нм.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры высокого разрешения C1s, O1s и N1s регистрировали на электронном спектрометре для химическо-

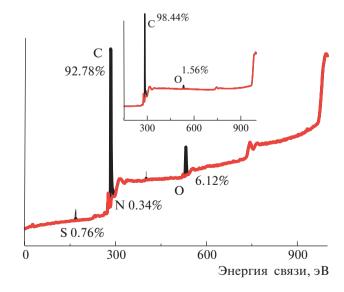


Рис. 2. Обзорный рентгенофотоэлектронный спектр поверхности АГФ. На вставке приведен обзорный рентгенофотоэлектронный спектр поверхности графитовой фольги.

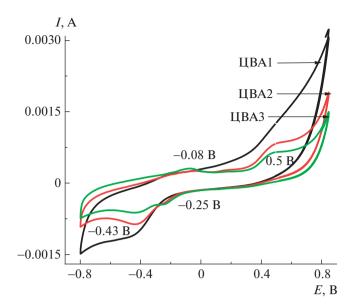


Рис. 3. Электросинтез ПДФАК на стеклоуглероде. 1×10^{-3} М раствор ДФАК в 0.2 М КОН, 100 мВ/с.

го анализа "Specs PHOIBOS 150 MCD", ренттеновская трубка с магниевым анодом (MgK_{α} -излучение 1253.6 эВ). При съемке спектров вакуум в камере спектрометра не превышал 3×10^{-9} мбар. Мощность источника составляла 225 Вт. Спектры регистрировали в режиме постоянной энергии пропускания (40 эВ для обзорного спектра и 10 эВ для отдельных линий). Обзорный спектр записывали с шагом 1 эВ, спектры отдельных линий — с шагом 0.05 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика электродов

СУ получают путем карбонизации высокомолекулярных углеводородов при температуре порядка 2000°C. Он состоит из чистого углерода с внедрениями высокомолекулярных углеводородов. На поверхности СУ в основном присутствует углерод sp^3 (с небольшой примесью углерода sp^2) и поверхностные кислородные соединения различной природы. Поверхность графитовой фольги составляет углерод в sp²-гибридизации, соединенный с соседними атомами посредством о- и π-связей в гексагональную двумерную кристаллическую решетку с небольшим содержанием углерода sp³-гибридизации, который локализуется в основном на торцах разорванных структур (особенно на АГФ). Как видно на рис. 2, после активации поверхности графитовой фольгой (рис. 1а) на образующейся поверхности АГФ содержание кислорода увеличивается с 1.6 до 6.12% в виде всевозможных кислотных, фенольных и других групп. В отличие от гладких электродов СУ и неактивированной исходной графитовой фольги полученная АГФ может поглощать значительное количество наносимого раствора и стабильно удерживать его. Этот факт определяется, во-первых, доступом для впитывания наносимой суспензии химически полученного полимера внутрь подложки за счет активного разрыва внешних слоев графитовой фольги при анодировании. Вовторых, при электрохимическом синтезе активное взаимодействие групп-доноров N-содержащего мономера с группами, содержащими кислород на акцепторной графитовой поверхности, способствует образованию координационных связей между N-центром мономера (донора) и поверхностью АГФ (акцептора) на внешних и внутренних поверхностях графитовых пластин. На примере мономера анилина нами методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии подробно проанализировано поведение в молекуле анилина атома N соли (сульфат анилина) с последующей адсорбцией раствора анилин сульфата на поверхность АГФ и дальнейшего процесса полимеризации [16]. Анализ полученных экспериментальных данных позволил предположить, что на поверхности АГФ уже на стадии адсорбции раствора сульфата анилина в результате координационного взаимодействия акцепторной поверхности АГФ и мономера анилина (в которой и бензольное кольцо и N-центр ведут себя как доноры) происходит окисление молекулы мономера с образованием сначала поляронной структуры, а затем димера. Аналогичная активация молекулы ДФАК на поверхности АГФ могла ускорить электрохимическую полимеризацию ДФАК с образованием активного полимерного слоя.

Электросинтез и электрохимическое поведение покрытия ПДФАК/СУ

Последовательные ЦВА, снятые в ходе электросинтеза ПД Φ АК на СУ электроде в 1 × 10⁻³ М растворе ДФАК в 0.2 М КОН представлены на рис. 3. В начале электросинтеза на ЦВА1 наблюдается резкий рост тока в области +0.6...+0.8 B, что соответствует окислению ДФАК до катионрадикала ДФАК [12] и образованию зародышей полимерного покрытия подобно тому, как это имеет место при электроокислении дифениламина [17]. На катодной ветви ЦВА появляется пик $E_{\rm K} = 0.43 \, \, {\rm B}, \, {\rm cootsetct}$ вующий восстановлению катион-радикального состояния растущего полимера. Проведено 300 циклов электросинтеза в интервале потенциалов -0.85...+0.8 В (рис. 3), которые были разделены на три серии по 100 циклов и соответственно обозначены как ЦВА1, ЦВА2, ЦВА3. После 200 циклов на ЦВА5 наблюдаются пики $E_{\rm A} = 0.5~{\rm B}$ и $E_{\rm K} = -0.43~{\rm B}$. Характерно, что в ходе циклирования площадь ЦВА не растет, а уменьшается, что связано с замедлением роста

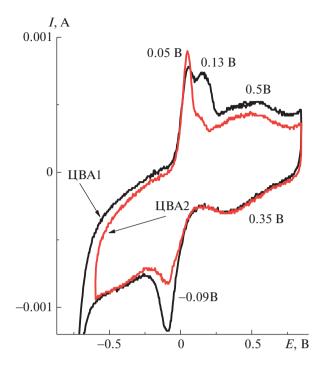


Рис. 4. ЦВА электрода ПДФАК/СУ в 1 М ${
m H}_2{
m SO}_4,$ 100 мВ/с.

полимерного слоя, обусловленного низкой электропроводностью.

Исследование электрохимического поведения ПДФАК/СУ проводили в 1 М H₂SO₄. При смене

электролита вследствие протонирования полимерного покрытия и повышения его проводимости вид ЦВА резко изменяется, и на исходной ЦВА1 (рис. 4) наблюдаются три анодных пика $E_{\rm A} = 0.05$ В, $E_{\rm A} = 0.13$ В и широкий $E_{\rm A} = 0.5$ В. В катодной области первым двум пикам соответствовали только два пика $E_{\rm K}$ = $-0.09~{\rm B}$ и широкий пик $E_{\rm K} = 0.35 \; {\rm B.} \; {\rm При} \; {\rm потенциалах} \; {\rm отрицательнее}$ -0.6 В наблюдалось резкое возрастание тока, которое, вероятно, обусловлено выделением водорода. В связи с этим катодный предел ЦВА был ограничен -0.6 В. При циклировании второй анодный пик $E_{\rm A}=0.13~{\rm B}$ исчезал и возрастала интенсивность пика $E_{\rm A}=0.05~{\rm B}.~{\rm B}$ результате исходная ЦВА1 приобретала стабильную форму ЦВА2 (рис. 4). Интерпретация ЦВА ПДФАК/СУ представляет трудную задачу. Можно думать, что первому редокс-переходу $E_{\rm A} = 0.05~{\rm B}$ соответствует обратимая электродная реакция с участием электроактивных центров в полидифениаминовой цепи [17], возможно, адсорбированных на электроде, на что указывает минимальное значение $\Delta E_{\text{A-K}} = 40 \text{ мB. Второй редокс-переход } E_{\text{A}} = 0.5 \text{ B}$ также является обратимым, но его происхождение требует дополнительного исследования.

Спрямление зависимости величины анодного тока от корня квадратного из скорости циклирования v (вставка на рис. 5) в координатах $i/v^{1/2}$ для $E_{\rm A}=0.05$ В указывает на наличие (присутствие) диффузионных ограничений при допировании—

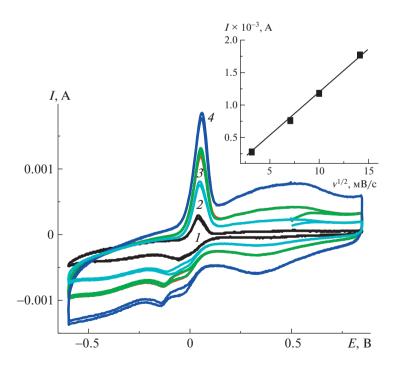


Рис. 5. ЦВА электрода ПДФАК/СУ при скорости циклирования 50 (I), 100 (2), 150 (3) и 200 мВ/с (4). На вставке показана зависимость анодного тока от скорости циклирования.

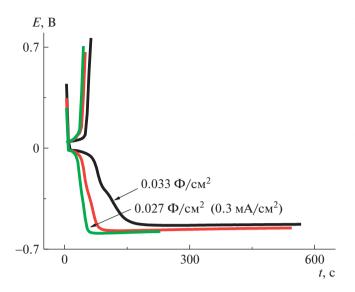
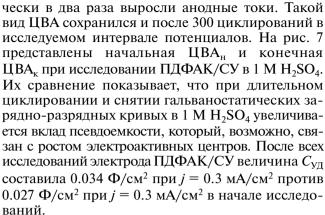


Рис. 6. Зарядно-разрядные кривые электрода $\Pi Д \Phi A K/C Y$. $j = 0.1-0.3 \text{ mA/cm}^2$.

дедопировании ПДФАК [18]. Вид гальваностатических зарядно-разрядных зависимостей для ПДФАК/СУ существенно отличается по сравнению с полианилином на СУ [19]. Как видно на рис. 6, в исследуемом интервале потенциалов при разной плотности тока происходит мгновенный заряд до потенциала $0.7\,$ В и значительно более медленный разряд до $-0.65\,$ В с дальнейшим выходом на плато. С учетом этой особенности электрохимическая емкость $C_{yд}$ была рассчитана по активной части разрядной кривой. После проведения зарядно-разрядных исследований практи-



Электросинтез ПДФАК на АГФ-электроде и электрохимическое поведение ПДФАК/АГФ

Электросинтез ПДФАК на АГФ-электроде (как описано выше) из 1×10^{-3} М ДФАК в 0.2 М КОН приведен на рис. 8. Электросинтез начинали при потенциале разомкнутой цепи 0.48 В и проводили в интервале потенциалов -0.8....+0.8 В в течение 30 циклов, при которых происходит рост полимерного покрытия. 30 циклов электросинтеза в указанном интервале потенциалов были разделены на три серии по 10 циклов и соответственно на рис. 8 обозначены как 10ц, 20ц и 30ц. При электрохимическом циклировании наблюдался рост тока для редокс-пары $E_{\rm A} = 0.015~{\rm B}$ и $E_{\rm K} = -0.29$ В. Эти анодный и катодный пики, по-видимому, являются членами редокс-пары, соответствующей окислению и восстановлению ПДФАК, поскольку в каждой серии ЦВА интен-

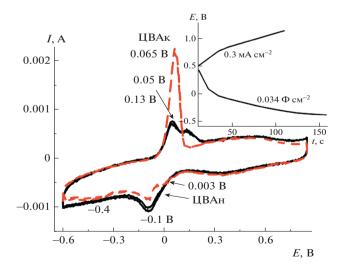


Рис. 7. Начальная и конечная (после всех испытаний) ЦВА электрода ПДФАК/СУ. На вставке показаны зарядно-разрядные зависимости электрода ПДФАК/СУ после 300 циклов.

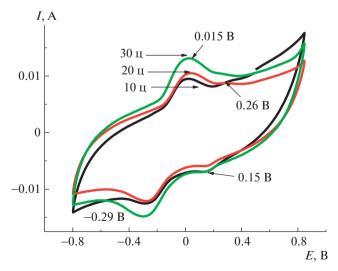


Рис. 8. Электросинтез ПДФАК на анодированной графитовой фольге. 1×10^{-3} М раствор ДФАК в 0.2 М КОН, 100 мВ/с.

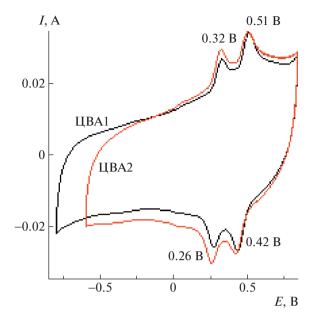


Рис. 9. ЦВА электрода ПДФАК/АГФ в 1 М ${
m H_2SO_4},$ 100 мВ/с.

сивность катодного и анодного пиков увеличивается с ростом числа циклов. Едва заметный анодный пик при 0.26 В может соответствовать катион-радикалу мономера, который расходуется в процессе электросинтеза. Наличие соответствующего ему катодного пика 0.15 В может свидетельствовать о том, что катион-радикалы не полно-

стью расходуются в последующих электрохимических реакциях.

Исследование электрохимического поведения покрытия ПДФАК на А $\Gamma\Phi$ проводили в 1 М H_2SO_4 . Сокращение интервала циклирования от -0.85 В (рис. 9, ЦВА1) до -0.65 В (рис. 9, ЦВА2) не изменяло положение анодных и катодных пиков и приводило к стабильной ЦВА2, которая имела квазипрямоугольную форму, характерную для двойнослойных суперконденсаторов. На ее фоне видны две пары редокс-пиков $E_{\rm K}=0.32$ В, $E_{\rm K}=0.26$ В и $E_{\rm A}=0.51$ В, $E_{\rm K}=0.42$ В, причем $\Delta E_{\rm A}$ -к для соответствующих переходов составляет 60 и 90 мВ, что отвечает обратимому электродному процессу в адсорбированном состоянии. Этот вывод согласуется с линейной зависимостью анодного тока от скорости сканирования (рис. 10, вставка), которая указывает на отсутствие диффузионных ограничений при окислительно-восстановительном циклировании [18]. Значения анодных и катодных потенциалов на ветвях ЦВА практически сохраняют свои значения (рис. 10) при увеличении скорости циклирования во всем интервале от 10 до 200 мВ/с. В данном случае мы имеем классическую картину обратимой реакции [20]. Это означает, что на АГФ в отличие от СУ образуется полимерное покрытие с низким сопротивлением.

Гальваностатические зарядно-разрядные кривые (рис. 11) показали высокие значения величины поверхностной электрохимической емкости,

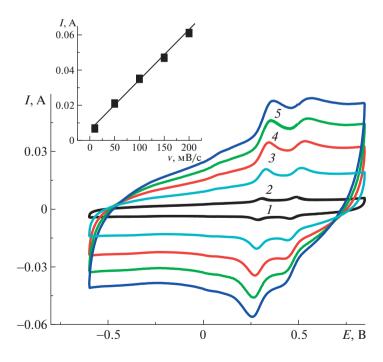


Рис. 10. ЦВА электрода ПДФАК/АГФ при скорости циклирования 10 (I), 50 (I), 100 (I), 150 (I) и 200 мВ/с (I). На вставке показана зависимость анодного тока от скорости циклирования.

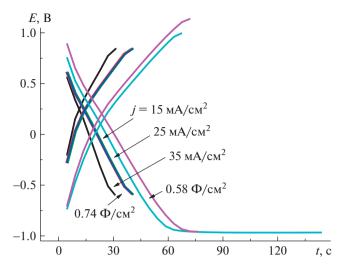


Рис. 11. Зарядно-разрядные зависимости электрода ПД Φ АК/АГ Φ и рассчитанные $C_{
m vn.}$

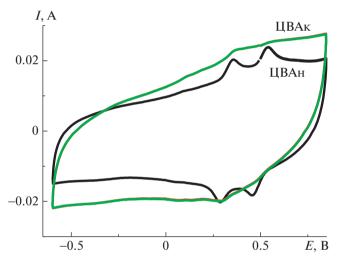


Рис. 12. Начальная и конечная ЦВА электрода $\Pi \mathcal{L} \Phi A K / A \Gamma \Phi$.

достигающие $0.74~\Phi/\text{см}^2$ при $j = 35~\text{мA/cm}^2$, а также возможность работы ПДФАК/АГФ в широком интервале потенциалов (-1 В...+1 В). При разной плотности тока и в различных интервалах циклирования кулоновская эффективность ПДФАК/АГФ составляет 98-100%. После 300 циклирований при v = 200 мB/c (ЦВА_к, рис. 12) редокс-переходы практически исчезают, и ЦВА приобретает характерную для суперконденсаторов квазипрямоугольную форму. Таким образом, основной вклад в электрохимическую емкость ПДФАК/АГФ вносит двойнослойное заряжение в отличие от покрытия ПДФАК на СУ, где наблюдается значительный вклад фарадеевской псевдоемкости (рис. 7). Это может быть связано с внедрением полимера в поры АГФ и с образованием кооординационных связей между полимером и графеновыми нанолистами в поpax [21, 22].

Физико-химическое изучение полученных полимерных покрытий ПЛФАК/СУ и ПЛФАК/АГФ

Морфология электросинтезированных композитных электродов. На рис. 13 приведены СЭМ-микрофотографии исследуемых электродных подложек. В отличие от гладкой поверхности СУ на шероховатой поверхности АГФ хорошо видны складки графеновых нанолистов. Такое отличие проявляется в дальнейшем и в морфологии поверхности электродов после проведения электросинтеза полимерных покрытий на АГФ (рис. 14). На микрофотографии поверхности электрода, снятой сразу после электросинтеза ПДФАК на СУ, (рис. 14а) видно, что покрытие ПДФАК/СУ имеет достаточно плотную грубую глобулярную морфологию с размером глобул 200—400 нм.

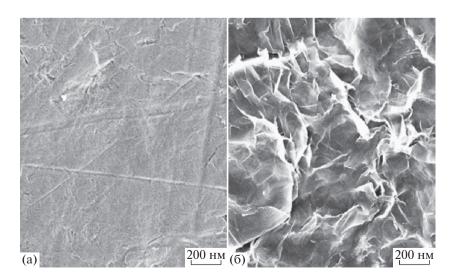


Рис. 13. СЭМ-изображение поверхности СУ (а) и АГФ (б).

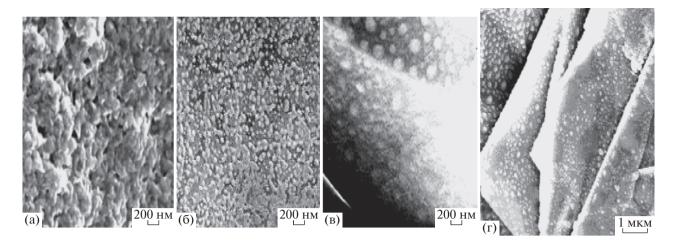


Рис. 14. Микрофотографии ПДФАК/СУ (а), ПДФАК/АГ Φ_{III} (б), ПДФАК/АГФ (в, г).

Покрытие ПДФАК на АГФ (рис. 14б), полученное после электросинтеза в щелочной среде (до помещения образца в кислоту), характеризуется однородной глобулярной морфологией, с размером глобул 20-50 нм. При этом глобулы отделены друг от друга. Отсюда следует, что рост покрытия происходит на активных центрах на графеновых нанолистах АГФ. В покрытии ПДФАК/АГФ после циклирования в 1 М Н₂SO₄ размер глобул (рис. 14в, 14г) значительно увеличивается до 100— 150 нм. Хорошо видно, что они расположены равномерно на графеновых нанолистах и разделены значительными промежутками. Электрохимическому окислению мономера предшествует его адсорбция на поверхности АГФ за счет π -стекинга дифениламиновых фрагментов мономера с ароматическими звеньями графеновых нанолистов. а также за счет образования водородных связей с участием аминогрупп ДФАК и кислородсодержащих групп АГФ. Такое взаимодействие происходит уже на стадии адсорбции мономера на поверхности графеновых нанолистов. Этот факт доказан нами в работе [23] для случая полимеризации анилина на поверхности графеновой фольги с включением в процесс комплексобразования азотных и кислородных центров мономера с поверхностью АГФ. Заключение относительно предварительной адсорбции мономера на активных центрах АГФ согласуется с малой величиной E_{A-K} . Увеличение размеров глобул до 100-150 нм при длительном циклировании и зарядно-разрядных исследованиях может быть связано с конденсацией олигомеров в более длинные фрагменты, о чем свидетельствует и исчезновение второго анодного и значительное уменьшение первого анодного пиков на ЦВА $_{\kappa}$ (рис. 12). Это способствует снятию диффузионных ограничений для электрохимических процессов и двойнослойно-

му заряжению благодаря свободному доступу электролита в поры покрытия. Высокопроводящий графеновый каркас обеспечивает высокую электропроводность покрытия.

Рентгенофотоэлектронные спектры электросинтезированных покрытий ПДФАК на СУ и АГФ. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия в данном исследовании была использована для того чтобы проследить изменения характеристических энергий связи C1s, N1s и O1s пиков, соответствующих функциональным группам ПДФАК после электросинтеза. При интерпретации рентгеновских фотоэлектронных спектров были использованы данные работ [24-28]. Известно, что химическая окислительная полимеризация ДФАК может протекать по разным направлениям в кислотной и щелочной средах [13, 14]. Рост цепи в кислотной среде происходит путем С-С-присоединения в пара-положениях фенильных колец (схема 1а), тогда как в щелочной среде рост полимерной цепи осуществляется путем С-С-присоединения в 2- и 4- положениях по отношению к азоту с образованием внутримолекулярных водородных связей вдоль всей полимерной цепи (схема 1б).

При полимеризации на подложке АГФ важным фактором является предварительная адсорбция мономера ДФАК, например, за счет водородных связей с кислородсодержащими (эпоксидными, гидроксильными) группами, которые создают островковое покрытие на поверхности АГФ [29]. Такая координация мономера может ориентировать рост цепи ПДФАК параллельно плоскости графенового нанолиста. В результате образующийся полимер, скорее всего, будет иметь "плоскую" структуру без внутримолекулярных водородных связей. По аналогии с электрохимической полимеризацией дифениламина

(a)
$$(6)$$

$$O O H$$

$$N - H - O H$$

$$H O O O H$$

$$N - H - O H$$

$$H O O O H$$

$$N - H - O H$$

Схема 1

в ацетонитриле [17] в условиях дефицита протонов возможную последовательность реакций при

электрохимическом синтезе ПДФАК в NaOH можно представить следующим образом:

Однако в этих условиях карбоксильные группы должны быть в виде карбоксилат-ионов, присутствие которых обнаруживается только на спектре C1s для электрода ПДФАК/СУ, судя по появлению пиков невысокой интенсивности в области энергий связей 287—289 эВ (рис. 15, C1s, спектр I). На поверхности электродов ПД Φ АК/АГ Φ после исследований в 1 M H_2SO_4 (рис. 15, C1s, спектр 2) и ПДФАК/АГ $\Phi_{\rm m}$ после электросинтеза в щелочной среде (рис. 15, C1s, спектр 3) в отличие от ПДФАК/СУ полимер взаимодействует с активированной поверхностью АГФ, в результате которого складываются благоприятные условия для образования водородных связей. В связи с этим на втором и третьем спектрах C1s отсутствуют пики энергий свободных связей 287—289 эВ.

Наиболее информативными оказались спектры N1s, на которых можно проследить влияние взаимодействия аминогрупп полимера с поверхностью АГФ, покрытой кислородсодержащими группами. Образование N-центром водородных связей снимает с атома N часть электронной плотности на образование этой связи. Как следствие, в спектрах N1s полимерного покрытия ПДФАК/АГФ (рис. 15, N1s, спектр 2) локализо-

вано сразу несколько вершин с энергиями связей 400, 401 и 401.7 эВ, что соответствует увеличению доли положительно заряженного азота по сравнению со спектрами I и 2_{II} (ПДФАК/СУ и ПДФАК/АГФ $_{\text{II}}$). По аналогии с полианилином можно отнести два последних пика 401 и 401.7 эВ к положительно заряженному имину в биполяронном состоянии (дикатион-радикал) и протонированному амину в поляроном состоянии (катион-радикал) [27]. Однако следует иметь в виду, что в среде 1 M + 2 N

Спектры O1s ПДФАК/СУ (спектр I) свидетельствуют о наличии свободных групп C=O и O=C-OH . На O1s спектрах ПДФАК/АГФ $_{\rm III}$ ($2_{\rm III}$), ПДФАК/АГФ (2) можно зафиксировать только наличие групп C-OH. Присутствие на спектрах ПДФАК/АГФ $_{\rm III}$, ПДФАК/АГФ пиков с более высокими энергиями связи указывает на наличие связанной воды в образцах [30].

ИК-спектры электросинтезированных покрытий. На рис. 16 представлены ИК-спектры двух

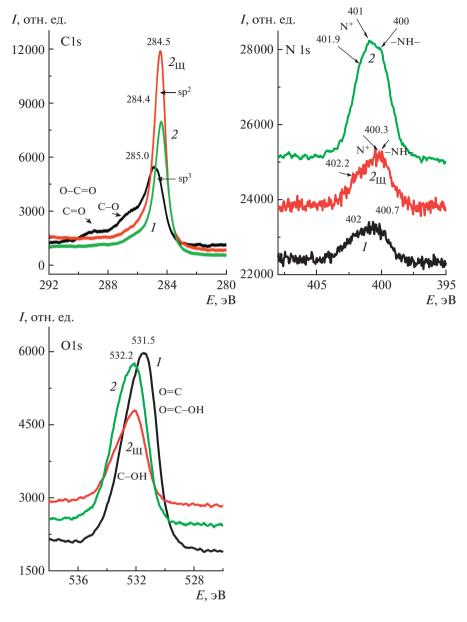


Рис. 15. Рентгенофотоэлектронные спектры ПДФАК/СУ после циклирования в 1 М H_2SO_4 (*I*), ПДФАК/АГФ после электросинтеза и циклирования в 1 М H_2SO_4 (*2*) и ПДФАК/АГФ $_{\rm III}$ сразу после электросинтеза ($2_{\rm III}$).

образцов ПДФАК/СУ (спектр I) и ПДФАК/АГФ (спектр 2). Для сравнения приведен ИК-спектр чистой АГФ (спектр 3). Полосы на спектрах I и 2 при 1397 и 1400 см $^{-1}$ относятся к аниону HSO_4^- , который присутствует после циклирования в 1 М H_2SO_4 [31]. В области 2700-3300 см $^{-1}$ расположен целый ряд полос, характеризующих наличие и состояние OH^- , включая их участие в межцепных и внутримолекулярных водородных связях, 1397 и 1400 см $^{-1}$ свидетельствуют о наличии группы C-N [32]. Наличие группы $C-N_4$ +, соответствующей поляронному состоянию, подтверждает пик 880 см $^{-1}$ [33].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что при электрополимеризации дифениламин-2-карбоновой кислоты на двух подложках — стеклоуглероде и анодированной графитовой фольге в щелочной среде образуются разные полимерные покрытия, которые различаются по морфологии (данные СЭМ) и содержанию функциональных групп (данные рентгенофотоэлектронных спектров) на поверхности. Исследование электрохимических свойств покрытий в 1 М $\rm H_2SO_4$ показало что ПДФАК/АГФ имеет достаточно высокую поверхностную емкость $\rm 0.7~\Phi/cm^2$ при $\rm \it j=35~mA/cm^2$ и обеспечивает длительное цик-

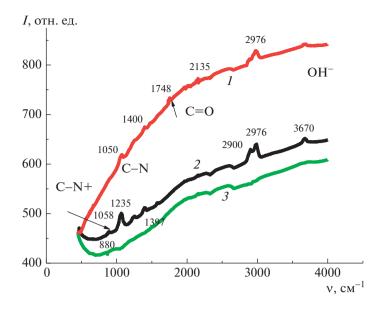


Рис. 16. ИК-спектры исследуемых поверхностей. Пояснения в тексте.

лирование в расширенном окне потенциалов от -1 до +1 В без существенного снижения емкости. Таким образом, электрод ПДФАК/АГФ представляется перспективным при создании стабильно работающих гибких суперконденсаторов.

Работа выполнена в соответствии с Госзаданием ИПХФ РАН (AAAA-A19-119071190044-3 и AAA-A19-119061890019-5) и Госзаданием ИНХС РАН.

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН и Научного центра Черноголовка РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Shen F., Pankratov D., Chi Q. // Curr. Opinion Electrochem. 2017. V. 4. № 1. P. 133.
- González A., Goikole E., Barren J.A., Mysyk R. // Renewable Sustainable Energy Revs. 2016. V. 58. P. 1189.
- 3. *Shao H., Wu Y-Ch., Lin Z., Tabernand P.-Lm., Simon P. //* Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. P. 3005.
- Vadali V.S.S., Ramana G.V., Kumar P.S. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2016. V. 16. P. 2418.
- Kim B.C., Hong J.Y., Wallace G.G., Park H.S. // Adv Energy Mater. 2015. V. 5 (22). P. 1500959-1.
- Zhang J., Zhao X.S. // Chem. Sus. Chem. 2012. V. 5. P. 818.
- 7. Gupta S., Price C. // Composites B. 2016. V. 105. P. 46.
- 8. Wang M., Xu Y.X. // Chin. Chem. Lett. 2016. V. 27. P. 1437.
- 9. Abalyaeva V.V., Nikolaeva G.V., Kabachkov E.N., Kiseleva S.G., Orlov A.V., Efimov O.N., Karpacheva G.P. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 6. P. 777.

- Abalyaeva V.V., Nikolaeva G.V., Kabachkov E.N., Efimov O.N. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2020. V. 56. P. 493.
- 11. Abalyaeva V.V., Efimov M.N., Efimov O.N., Karpacheva G.P., Dremova N.N., Kabachkov E.N., Muratov D.G. // Electrochim. Acta. 2020. V. 354. P. 136671.
- 12. Ozkan S.Zh., Eremeev I.S., Karpacheva G.P., Bondarenko G.N. // Open J. Polym. Chem. 2013. V. 3. P. 63.
- 13. Ozkan S.Z., Eremeev I.S., Karpacheva G.P., Prudskova T.N., Veselova E.V., Bondarenko G.N., Shandryuk G.A. // Polymer Science B. 2013. V. 55. № 3–4. P. 107.
- 14. Ozkan S.Zh., Kostev A.I., Karpacheva G.P., Chernavskii P.A., Vasilev A.A., Muratov D.G. // Polymers. 2020. V. 12. P. 1568.
- Nassa H.R., Souri A., Javadian A., Aminia M.K. // Sensors Actuators B. 2015. V. 215. P. 360.
- 16. Abalyaeva V.V., Nikolaeva G.V., Dremova N.N., Knerel'man E.I., Davydova G.I., Efimov O.N., Ionov S.G. // Prot. Metals Phys. Chem. Surf. 2019. V. 55. № 2. P. 321.
- 17. Yang H., Bard A.J. // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1991. V. 306. P. 87.
- Elgrishi N., Rountree K.J., McCarthy B.D., Rountree E.S., Eisenhart T.T., Dempsey J.L. // J. Chem. Educ. 2018. V. 95. P. 197.
- Abalyaeva V.V., Nikolaeva G.V., Kabachkov E.N., Efimov O.N. // Russ. J. Electrochem. 2019. V. 55. № 8. P. 745.
- Rodrigues Sh., Munichadrain N.A., Shukla K. // J. Appl. Electrochem. 1998. V. 28. P. 1235.
- 21. Salavagione H.J., Martinez G., Ellis G. // Macromol. Rapid Commun. 2011. V. 32 № 22. P. 1771.
- 22. Salvatierra R.V., Zitzer G., Savu S.-A., Alves A.P., Zarbin A.J.G., Chassé T., Casu M.B., Rocco M.L.M. // Synth. Met. 2015. V. 203. P. 16.

2021

- 23. Abalyaeva V.V., Dremova N.N., Kabachkov E.N., Efimov O.N. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2020. V. 56. P. 944.
- 24. *Neoh K.G., Kang E.T., and Tan K.L.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 16. P. 6777.
- 25. *Yanchun Z., Miao Ch. M., Chen X.* // Mater. Chem. Phys. 2005. V. 91. № 2–3. P. 518.
- Lee T., Yun T., Park B., Sharma Bh., Song H.-K., Kim B.-S. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 21092.
- 27. *Kim M., Lee Ch., Jang J.* // Adv. Funct. Mater. 2014. V. 24. P. 2489.
- Moyseowicz A., Gryglewicz G. // Composites B. 2019.
 V. 159. P. 4.

- Shin D., Kim H.G., Ahn H., Jeong H., Kim Y.-J., Odkhuu D., Tsogbadrakh N., Lee H.-B.-R., Kim B. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 13979.
- 30. Al-Mashat L., Shin K., Kalantar-zadeh K., Plessis J.D., Han S.H., Kojima R.W., Kaner R.B., Li D., Gou X., Samuel J., Wlodarsk W. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 39. P. 16168.
- 31. *Trchova M.*, *Stejskal J.* // Pure Appl. Chem. 2011. V. 83. № 10. P. 1803.
- 32. Wang Y., Li H., Xia Y. // Adv. Mater. 2006. V. 18. P. 2619.
- Janošević A., Ćirić-Marjanović G., Marjanović B., Holler P., Trchová M., Stejskal J. // Nanotechnology. 2008.
 V. 19. P. 135606.