

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.64539.2546.26

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА ПОЛИАНИЛИНОВОГО ПОКРЫТИЯ
НА АКТИВИРОВАННОЙ ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГЕ

© 2020 г. В. В. Абаляева¹, *, Н. Н. Дремова¹, Е. Н. Кабачков¹, О. Н. Ефимов¹

¹Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики Российской академии наук, просп. Академика Н.Н. Семенова, 1, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: avva@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 15.10.2019 г.

После доработки 26.10.2019 г.

Принята к публикации 05.11.2019 г.

Показано, что вследствие неоднородности поверхности анодированной графитовой фольги (АГФ) адсорбция мономера анилина (Ан) происходит на активных кислородсодержащих центрах. Это приводит к его окислению, димеризации, олигомеризации и росту стержнеобразных полианилиновых (ПАни) структур. При дальнейшем электросинтезе (ЭС) ПАни образуется двухфазное покрытие, которое включает вышеназванные стержнеобразные структуры и обычные полианилиновые массивы зернистого строения. Циклирование электродов с таким покрытием в расширенной области анодных потенциалов (до 0.8–0.9 В), приводит к образованию однородного покрытия. Прошедшие такую обработку электроды обладают высокой стабильностью при хранении и проведении большого числа зарядо-разрядных циклов.

Ключевые слова: активированная графитовая фольга, электросинтез, композитный материал

DOI: 10.31857/S0044185620050022

1. ВСТУПЛЕНИЕ

Композитные покрытия (КП) на основе ПАни и углеродных материалов в качестве электродов для двойнослойных конденсаторов привлекают к себе значительный интерес за счет простоты синтеза и высоких электрохимических характеристик. Количество таких исследований резко возросло в связи с возможностью использования нанокремниевых материалов, например нанотрубок, оксида графена (ОГ) и восстановленного оксида графена (ВОГ) [1]. Особенностью ОГ и ВОГ является присутствие кислородсодержащих групп, которые облегчают получение композита за счет образования водородных связей и π–π-стекинга.

Помимо этого, нами было показано, что такое взаимодействие сопровождается окислением анилинового мономера и частичным восстановлением кислородсодержащих групп, что в дальнейшем облегчает электрохимическую полимеризацию Ан [2]. Также мы обнаружили, что сходные процессы могут протекать на электродах из АГФ, подвергнутых предварительно электрохимической активации анодным травлением [3, 4].

Сокращения, принятые в работе: ПАни – полианилин, АС – анилин сульфат, СУ – стеклоуглерод, ГФ – графитовая фольга, АГФ – активированная графитовая фольга, ЭС – электросинтез, МК – муравьиная кислота, УЗ – ультразвук, ЦВА – цикловольтамперограмма.

В данной работе в качестве исходного материала для АГФ использована графитовая фольга (ГФ) на основе терморасширенного графита (ТРГ). Образцы ГФ были предоставлены ООО Унихимтек, МГУ. Метод приготовления ГФ подробно описан в [5]. ГФ имеет хорошую электропроводность, низкую плотность 1 г/см³ и однородную пористую структуру, образованную щелевидными мезопорами с характеристическим радиусом около 20 Å [6]. Фольга содержит незначительное количество примесей тяжелых металлов в окклюдированном состоянии, что не сказывается на электрохимической активности.

Целью данной работы является рассмотрение взаимодействия поверхности АГФ с мономером Ан на начальных стадиях ЭС.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методика приготовления АГФ

Анодирование (или потенциостатическое окисление) ГФ толщиной 0.6 мм проводили в 0.1% (NH₄)₂SO₄ при 3 В в течение 1–5 мин [3]. Рабочим анодом являлась исходная пластина ГФ, катодом служила пластина из нержавеющей стали. После анодирования АГФ осторожно вынимали из раствора, промывали дистиллированной водой, высушивали при 600°C до постоянного ве-

са, взвешивали и наносили на поверхность исследуемую смесь (мономера или полимера), сушили до постоянного веса для определения точной навески.

2.2. Условия ЭС и электрохимических исследований

ЭС ПАни проводили в потенциостатическом режиме из 0.2 М раствора анилин сульфата (АС) в 1 М H_2SO_4 , ЦВА снимали в интервале потенциалов $-0.2...+0.9$ В (относительно Ag/AgCl), гальваностатические зарядо-разрядные кривые снимали в интервале токов $0.5-8$ mA/cm^2 . При ЭС анодный предел ограничен 0.7 В, то есть не затрагивая пернигранилиновую область, где возможно переокисление. ЭС проводили в трехкамерной стеклянной электрохимической ячейке (используемый объем электролита 15 мл) при комнатной температуре на потенциостате PS-7 (фирма Элинс, Россия). Все потенциалы приведены относительно указанного электрода сравнения. Пространства рабочего и вспомогательного электродов были разделены пористой стеклянной перегородкой. Рабочим электродом служила пластина АГФ размером 1×5 см, вспомогательным электродом служила чистая СУ пластина размером 1×5 см. Удельную электрохимическую емкость ($\Phi/\text{г}$) рассчитывали по формуле $C_m = it/\Delta V$, где i – удельная плотность тока ($\text{A}/\text{г}$), рассчитанная из веса композитной пленки на электроде; t – время разряда (с); ΔV – область потенциалов (В), в которой происходит разряд. При необходимости, например в ЭС расчет вели также на единицу площади поверхности C_s (Φ/cm^2).

2.3. СЭМ исследования

Электронномикроскопические исследования проводили на растровом электронном автоэмиссионном микроскопе Supra 25 производства Zeiss с рентгеноспектральной энергодисперсионной приставкой INCA Energy производства Oxford Instruments для определения элементного состава образцов. Разрешение на получаемых изображениях составляет величину $1-2$ нм.

2.4. РФЭ спектры высокого разрешения $\text{C}1s$, $\text{O}1s$ и $\text{N}1s$ были сняты на электронном спектрометре для химического анализа Specs PHOIBOS 150 MCD, рентгеновская трубка с магниевым анодом ($\text{Mg K}\alpha$ –излучение 1253.6 эВ). При съемке спектров вакуум в камере спектрометра не превышал 3×10^{-9} мбар. Мощность источника составляла 225 Вт. Спектры регистрировались в режиме постоянной энергии пропускания (40 эВ для обзорного спектра и 10 эВ для отдельных линий). Обзорный спектр записывался с шагом 1 эВ, спектры отдельных линий – с шагом 0.05 эВ.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. ЭС ПАни на АГФ

Как следует из цикловольтамперограммы (ЦВА) ЭС ПАни на АГФ (рис. 1), при полимеризации Ан на этой поверхности вначале образуются продукты, для которых характерна редокс-пара пиков $E_A = -26$ мВ, $E_K = -64$ мВ (в дальнейшем мы будем называть их предпики А). Такое явление нехарактерно для ЭС ПАни на традиционных электродных материалах, например СУ (вкладка на рис. 1).

Здесь следует напомнить, что анодный предел циклирования был ограничен 700 мВ, чтобы избежать переокисления ПАни на стадии пернигранилина. Лимитирующей стадией при ЭС ПАни является окисление мономера до катион-радикала, которое происходит при более положительных потенциалах (выше 600 мВ) с последующим образованием димеров, затем олигомеров и ростом полимерной цепи ПАни [7]. На ЦВА этому соответствует появление редокс-пары В ($E_A = 262$ мВ, $E_K = 80$ мВ, рис. 1). В течение первых 10 циклов происходит рост пары предпиков А, после чего появляется новая пара редокс-пиков В, которую можно отнести к редокс-переходу ПАни (лейкоэмералдин–эмералдин). Пара пиков В начинает свой активный рост после остановки роста пары пиков А. При дальнейшем циклировании на фоне роста основной редокс-пары В предпики А выглядят как небольшое плечо. То есть продукты, соответствующие предпикам А, перестают образовываться, но остаются в составе растущего покрытия. Такую особенность роста полимерного покрытия на АГФ можно связать с адсорбцией мономера на активных центрах, предположительно гранях и торцах графеновых нанолистов, которые открываются при анодировании исходной ГФ [3, 4]. Адсорбция может происходить в результате: (а) электростатического взаимодействия катиона $\text{C}_6\text{N}_4\text{H}^+$ с диссоциированными карбоксильными группами; (б) образования водородной связи Ан с кислородсодержащими группами и (в) стэкинга [8].

Кроме того, как уже отмечалось в [2, 9], адсорбция может приводить к химической реакции с частичным окислением мономера и восстановлением кислородсодержащих групп. При этом образуются димеры и олигомеры, а при электрохимическом окислении на активных центрах могут расти полимерные цепи, которые в результате агрегации образуют стержнеобразные структуры.

3.2. СЭМ композитных покрытий, полученных при ЭС ПАни-АГФ

На рис. 2 приведены СЭМ фото АГФ без ПАни (рис. 2а) и после ЭС ПАни (рис. 2б, 2в). Видно, что пористое зернистое ПАни покрытие равномерно распределено по поверхности АГФ. Обра-

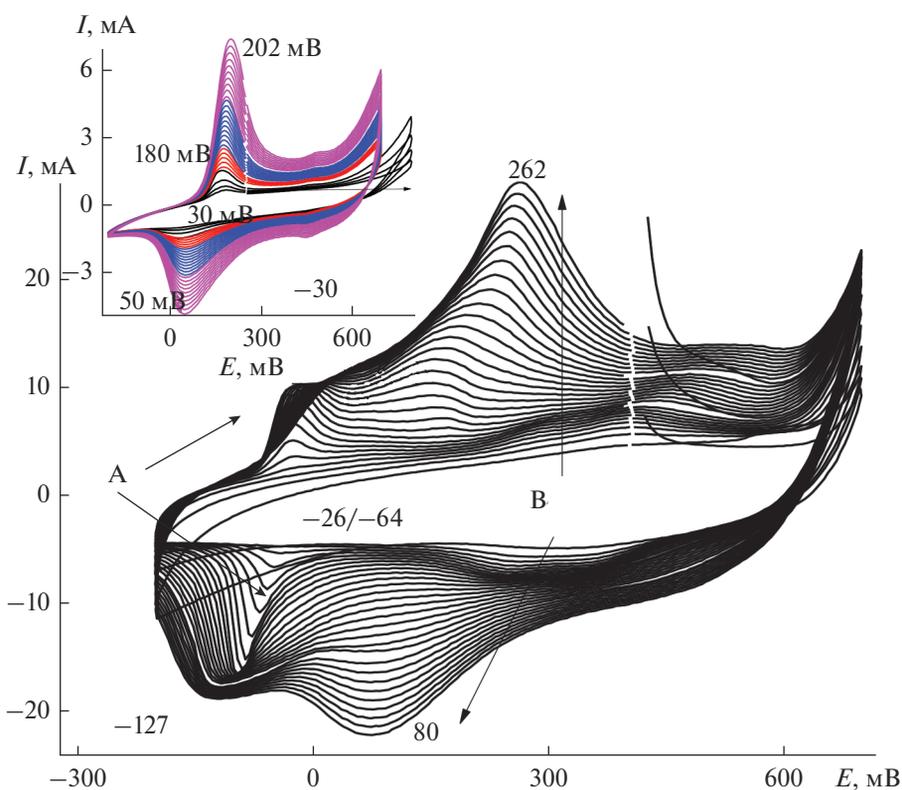


Рис. 1. ЭС ПАни на АГФ (вкладка на СУ) из 0.2 М АС в 1 М серной кислоте, 20 мВ/с.

щают на себя внимание стержневые структуры, образующие отдельную фазу (рис. 2б). Ранее при ЭС композита ПАни – ОГ [10] наблюдались слоисто-волоконные структуры, которые интерпретировали как слои ОГ, окруженные нановолокнами ПАни. Однако, в нашем случае картина иная. Наностержни имеют длину порядка 100 нм и толщину 5–10 нм, и могут рассматриваться как стержнеобразная форма ПАни, состоящая из линейно ориентированных полимерных цепей ПАни. Стержни располагаются отдельно на зернистой структуре ПАни.

На СЭМ фото скола электрода после ЭС (рис. 2в) видно, что полимер образуется не только на поверхности, но и между графитовыми пластинами в объеме АГФ, что увеличивает массу и объем активного композитного электродного материала. Таким образом, можно утверждать, что во время ЭС ПАни на поверхности АГФ образуется композитное покрытие, состоящее из двух фаз – собственно ПАни с зернистой морфологией и наностержней, состоящих из олигомеров.

3.3. РФЭ спектры продуктов, образующихся в ЭС ПАни на АГФ

Для того чтобы разобраться в природе предпиков А, соответствующих продуктам на ранней стадии ЭС, и последующих превращений было

проведено постадийное исследование методом РФЭС. Для сравнения предварительно был снят спектр твердой исходной соли сульфата анилина (рис. 3а). На N1s спектре положение пика 401.8 эВ соответствует положительно заряженным атомам азота N⁺ (солевая форма). Большая часть C1s (284.7 эВ) представлена как sp² состояние поверхности графена и бензольного кольца Ан. Также присутствует определенная доля углеродных атомов с энергией связи 286.5 эВ, которые относятся к кислородсодержащим углеродным группам на поверхности АГФ. Соответственно кислородные атомы O1s с энергией связи 532 эВ входят в состав эфирных, ангидридных, гидроксильных и т.д. групп, а O1s с энергией связи 533 эВ – в состав карбоксильных групп [11].

После того как была проведена пропитка АГФ раствором АС в 1 М H₂SO₄, РФЭ спектр поверхности представлял картину, изображенную на рис. 3б. В N1s спектре появляется новый пик с энергией связи 399.4 эВ и сохраняется более интенсивный пик 401 эВ. Присутствие этого пика показывает, что приблизительно половина атомов азота находится в состоянии N⁺, характерном для исходной молекулы АС. Появление пика 399.5 эВ обычно относят к атомам азота в бензеноидной аминогруппе в ПАне [2, 6]. Следует отметить, что в указанных работах исследовались

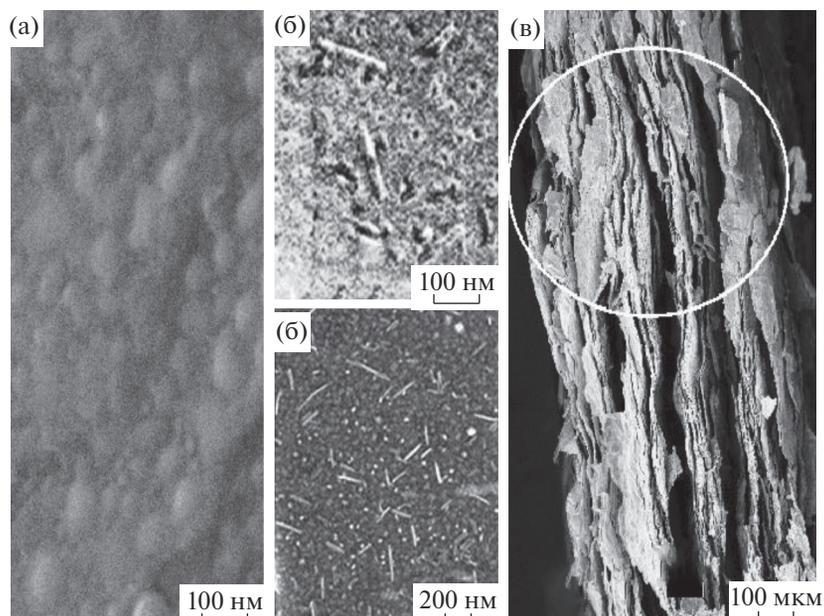


Рис. 2. (а) СЭМ чистой поверхности АГФ, (б) после ЭС ПАни вид сверху, (в) вид на разломе.

спектры композитов ПАни и ГО, полученных окислением Ан персульфатом аммония. При этом оказалось, что спектры чистого ПАни и композита практически совпадают. В нашем случае окислитель отсутствует, и появление нового пика свидетельствует в пользу высказанного нами предположения о химической стадии, которая включает химическое одноэлектронное окисление катиона $C_6H_4N^+$, адсорбированного на активных центрах с кислородсодержащими группами на графеновых нанолитах поверхности АГФ, с последующим окислением Ан и образованием димера $-C_6H_4-NH-C_6H_4-$ и олигомеров. Большая часть углеродных атомов на C1s спектре (рис. 3б) представлена как sp^2 состояние поверхности графена и бензольного кольца (как и в спектре 3а) (284.5 эВ). Однако, в спектре 3б появляется значительная часть атомов углерода с новым набором энергий связей от 285.5 до 287.7 эВ, которые относятся к С атомам в составе кислородсодержащих, хиноидных, C–N или C=N групп [12]. Эти новые связи могут также свидетельствовать о том, что на поверхности АГФ при адсорбции Ан образуются новые координационные, водородные и π – π стекинг взаимодействия с участием поверхностных графеновых структур. Кислородные атомы в O1s спектре с энергией связи 532 эВ представляют карбонильные группы в эфирах, ангидридах, в то время как O1s с энергией связи 532.9 эВ свидетельствуют о присутствии некарбонильных атомов С и возможно адсорбированных на поверхности молекулах СО или СО₂.

На рис. 3 в ЭС был остановлен после достижения максимальной высоты предпиков А (ЦВА, рис. 1), когда они практически выглядели как плечо на фоне начинающегося роста редокс-пары В, которая соответствует переходу лейкоэмералдин-эмералдин в ПАни [7]. На этой стадии уже половина всех атомов N (рис. 3в, спектр N1s) соответствует полимерной цепи.

Как видно из ЦВА (рис. 1), эти предпики сохраняются по мере роста пары пиков В, и рост обычного зернистого ПАни не связан с предпиками А.

Достаточно значительная ширина N1s пиков позволяет предположить образование набора из нескольких форм N [13]. РФЭ спектры C1s и O1s никаких новых полос не показывают. Это, возможно, говорит о том, что на стадии предпиков А связи этих элементов уже образованы и основные изменения на этой стадии происходят только с N-группой.

Образование олигомеров не приводит к появлению истинно иминной связи атомов азота, т.к. при адсорбции молекул АС на АГФ отсутствует сильный окислитель, способный образовать цепь хиноидно-бензоидных фрагментов настоящей полимерной цепочки. В процессе такой адсорбции участвуют и атомы С и атомы О, на что в РФЭ спектрах указывает образование значительного количества новых связей именно этих элементов.

Таким образом перед стадией образования ПАни можно сделать следующие выводы:

1. Самое большое количество новых связей образуется атомами С, которые участвуют в закреплении и новом стерическом расположении молекул.

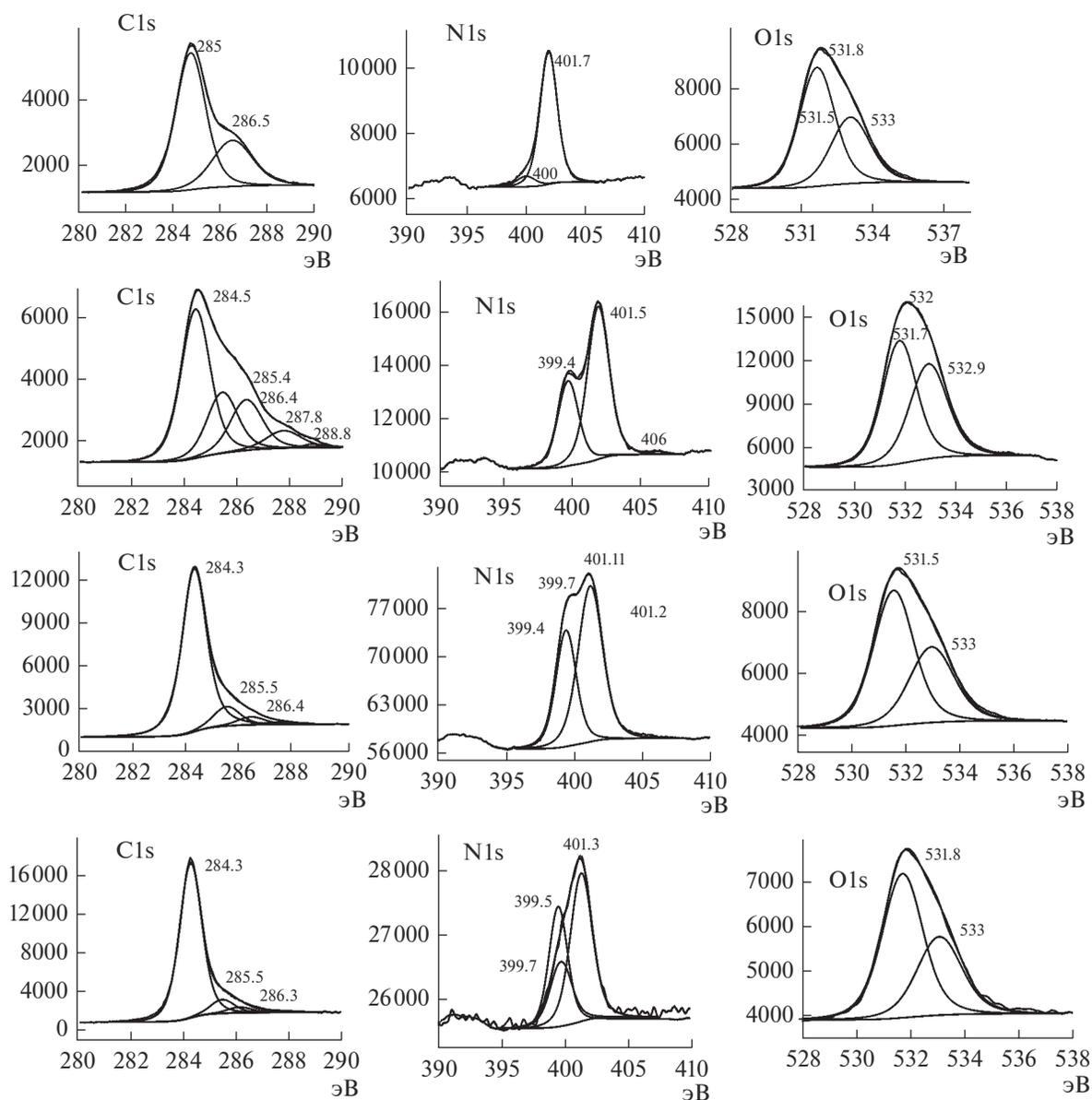


Рис. 3. РФЭ-спектры: (а) твердой соли $\text{An}_2 \text{H}_2\text{SO}_4$, (б) элементов $\text{An}_2 \text{H}_2\text{SO}_4$ после адсорбции соли на АГФ, (в) элементов при наборе предпиков А максимальной величины, (г) элементов после образования основного ПАНИ на электроде АГФ.

кулы An и образующихся олигомеров на поверхности АГФ в момент пропитки (рис. 3б).

2. Вторым активным участником подготовительного цикла является сама молекула мономера An , которая и образует при адсорбции на АГФ весь описанный набор связей.

Все эти возможные изменения в состояниях атомов были рассмотрены на РФЭ спектрах отдельных элементов.

ЭС ПАНИ, который начинается после окончания образования предпиков А, приводит к полимеру, который характеризуется РФЭ спектром 3г, причем количество вариантов атомов N участвующих

в образовании полимерной цепи на этой стадии увеличивается. При этом на поверхности АГФ наблюдаются в большинстве поляронные 399–400 эВ и аминные 401 эВ формы азота [8]. Также следует подчеркнуть, что истинно иминные формы азота (которые должны иметь энергию связи 398 эВ) отсутствуют. В процессе полимеризации при росте полимерной цепи ПАНИ практически не меняется состояние С и О. Основные изменения происходят в энергетических состояниях атомов азота на спектрах N1s. Изменения в спектрах C1s и O1s, как уже было отмечено, происходят после пропитки АГФ раствором

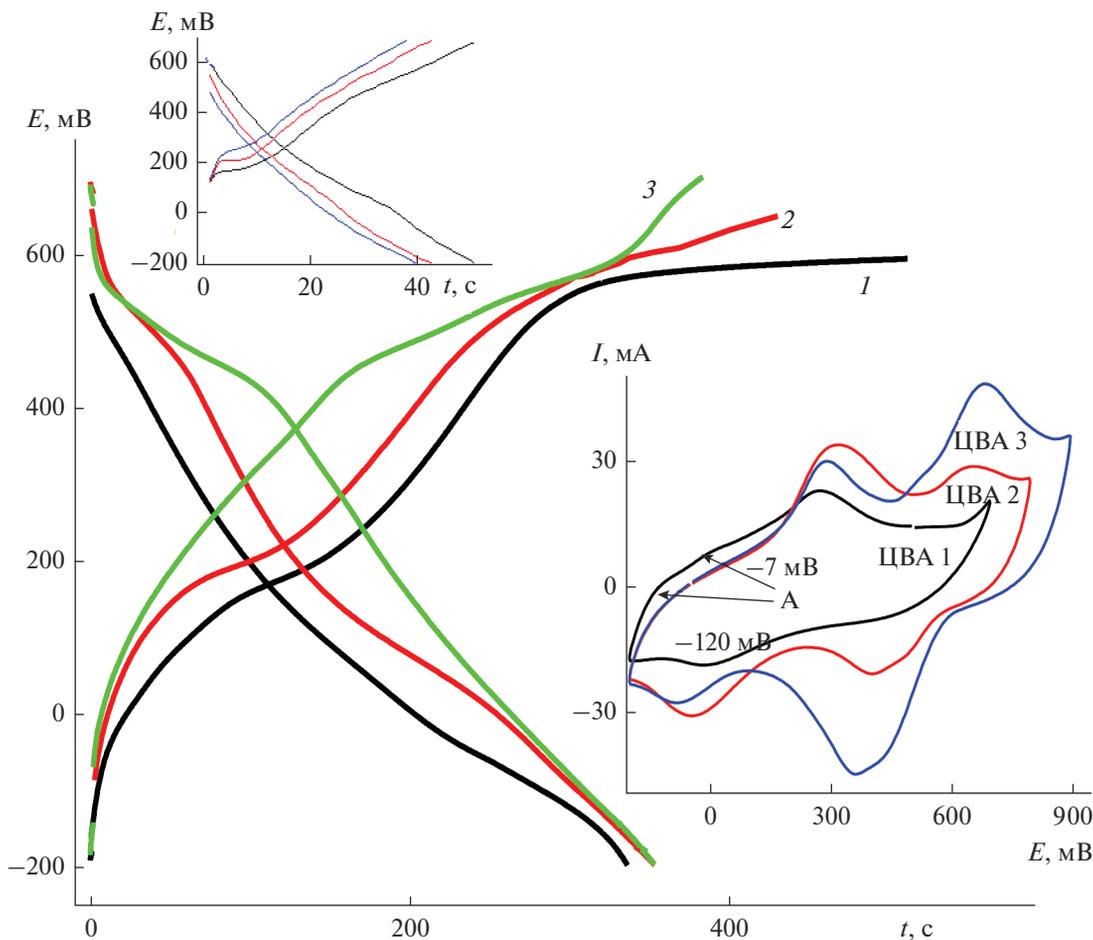


Рис. 4. Кривые заряда-разряда для ПАни-АГФ (верхняя вкладка ПАни-СУ) после разных интервалов (нижняя вкладка) циклирования в 1 М H_2SO_4 .

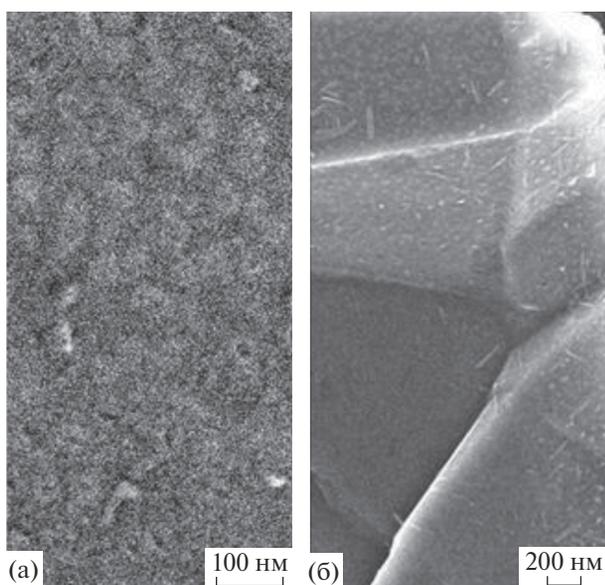


Рис. 5. СЭМ фото пленки ПАни АГФ после циклирования до +0,9 В.

АС. Именно в этот момент образуются связи между молекулой Ан и кислородсодержащими группами АГФ (рис. 3б), а также π - π -стэкинга.

3.4. Особенности зарядо-разрядных процессов композитных материалов на АГФ

Гальваностатические кривые заряда-разряда ПАни (рис. 4) снимали после циклирования электрода с композитным покрытием ПАни-АГФ в интервалах потенциалов от (-0.2...+0.7 В) до (-0.2...+0.9 В) (нижняя вкладка ЦВА 1-3) при разных плотностях тока от 0.5 до 8 mA/cm^2 . При циклировании с увеличенными анодными потенциалами пара редокс-пигов сдвигалась в анодную область от $\Delta E_{\text{A-K}}$ 67 до 95 мВ и практически стабилизировалась. ЦВА приобретает характерный для ПАни вид (ЦВА3) с двумя парами редокс-пигов. После ЦВА 1 на зарядной кривой 1 наблюдались два перегиба в области 110 и 320 мВ. Согласно [10] первый перегиб может быть связан с редокс-переходом между лейкоэмералдином (изолятором) и протонированным эмералдином (проводящая форма). Соответственно второй перегиб

связан с редокс-переходом между эмералдином и пернигранилином. Эти переходы определяют Фарадеевскую псевдоемкость.

Отметим, что на ЦВА редокс-пики проявляются на фоне двойнослойной емкости. После циклирования (ЦВА 1) в первом интервале ($-0.2...+0.7$ В) на зарядной кривой электрода ПАни-АГФ возникает эффект задержки потенциала при достижении 600 мВ в отличие от зарядной кривой для электрода ПАни-СУ (верхняя вкладка). То есть роста потенциала, связанного с переокислением ПАни не происходит. Следует отметить, что такого рода картина при зарядке электрода ПАни-АГФ наблюдалась при разных плотностях тока от 0.5 до 8 мА/см² при циклировании такого электрода в указанном интервале потенциалов $-0.2...+0.7$ В (рис. 4, кривая 1). Задержка потенциала может быть связана с медленной интеркаляцией противоионов HSO_4^- в плотные стержневые структуры между агрегированными ПАни цепями, и потенциал электрода сохранял постоянное значение. Однако, при увеличении анодного потенциала циклирования (до 0.8 и 0.9 В) интеркаляция HSO_4^- ускорялась, что приводило к увеличению расстояния между ПАни цепями, разрыхлению и возможному распаду стержневых структур. На ЦВА 1 (рис. 4) еще заметны пики А при -120 и -7 мВ, на ЦВА 2 и 3 таких “плеч” уже не наблюдается. В результате после интервалов циклирования до 0.8 и 0.9 В (ЦВА 2 и 3) структура покрытия становилась практически однородной (рис. 5), задержка потенциала исчезала, а ЦВА приобретала вид, характерный для обычного ПАни покрытия (без “плечевых” предпиков А). Небольшое снижение емкости $C_{\text{уд}} = 1.32$ Ф/см² по сравнению с циклированием в первом интервале потенциалов $C_{\text{уд}} = 1.78$ Ф/см² компенсируется высокой стабильностью (сохранение 96% емкости после 500 циклов) при длительном проведении зарядо-разрядных циклов или хранения электродов в электролите в течение нескольких суток.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Вследствие неоднородной морфологии поверхности АГФ ПАни покрытие, полученное в ЭС, содержит две фазы, одна из которых состоит из рыхлых зернистых областей, а другая содержит стержнеобразные структуры.

Данный пример может служить подтверждением “многослойной теории модели самосборки различных полианилиновых наноструктур” [7] и как один из шагов к более полному пониманию того, как может выстраиваться масштабная морфология ПАни.

2. На зарядных гальваностатических кривых двухфазного ПАни покрытия наблюдаются за-

держки потенциала (плато) в районе 0.6 В, возможно связанные с медленной интеркаляцией противоионов HSO_4^- между агрегированными ПАни цепями в стержнеобразных структурах.

3. Потенциодинамическое циклирование электрода ПАни-АГФ в интервале $-0.2...+0.9$ В приводит к разрушению стержнеобразных структур и образованию однородного ПАни покрытия, которое отличается высокой стабильностью при хранении и проведении большого числа зарядо-разрядных циклов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации 0089-2019-0010 (Институт проблем химической физики РАН).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shen F., Pankratov D., Chi Q. // Current Opinion in Electrochemistry. 2017. V. 4. P. 133–144.
2. Shulga Y.M., Baskakov S.A., Abalyaeva V.V., Efimov O.N., Shulga Y., Michtchenko A., Rojas L.L., Moreno-R.L.A., Cabañas-Moreno J.G., Vasilets V.N. // J. Power Sources 2013. V. 224. P. 195.
3. Абаляева В.В., Николаева Г.В., Дремова Н.Н., Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И., Ефимов О.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 2. С. 195–203. <https://doi.org/10.1134/S0044185619020025>
4. Абаляева В.В., Николаева Г.В., Кабачков Е.Н., Ефимов О.Н. // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 8. С. 948. <https://doi.org/10.1134/S1023193519080020>
5. Afanasov I.M., Morozov V.A., Kepman A.V., Ionov S.G., Seleznev A.N., Tendeloo G.V., Avdeev V.V. // Carbon. 2009. V. 47. № 1. P. 263. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.10.004>
6. Vadivel S., Theerthagiri J., Madhavan J., Maruthamani D. // Materials Focus. 2016. V. 5. P. 393.
7. Kang E.T., Neoh K.G., Tan K.L. // Prog. Polym. Sci. 1998. V. 23. P. 277.
8. Wang H., Hao Q., Yang X., Lu L., Wang X. // ACS Applied materials interfaces. 2010. V. 2. № 3. P. 821.
9. Писаревская Е.Ю., Ефимов О.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 3. С. 282.
10. Eftekhari A., Li L., Yang Y. // J. Power Sources. 2017. V. 347. P. 86.
11. Yue Z.R., Jiang W., Wang L., Wargner S.D., Pittman J.R. // Carbon. 1999. V. 37. P. 1785.
12. Lee T., Yun T., Park B., Sharma B., Song H.-K., Kim B.-S. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 21092.
13. Kim M., Lee Ch., Jang J. // Funct. Mater. 2014. V. 24. P. 2489.