

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541(64+13):539.2

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТНОГО  
ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА И ТЕРМОРАСШИРЕННОГО  
ГРАФИТА НА ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГЕ В ЛИТИЕВОМ  
АПРОТОННОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

© 2021 г. Л. И. Ткаченко<sup>1, \*</sup>, Г. В. Николаева<sup>1</sup>, О. Н. Ефимов<sup>1, \*\*</sup>, Н. Н. Дремова<sup>1</sup>, С. Г. Ионов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики  
Российской академии наук, ул. Акад. Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*e-mail: bineva@icp.ac.ru

\*\*e-mail: efimov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 07.07.2020 г.

После доработки 01.08.2020 г.

Принята к публикации 17.08.2020 г.

Разработана методика синтеза и исследованы электрохимические свойства нанокompозитного покрытия на основе полианилина (Пани) и терморасширенного графита (ТРГ) на подложке из анодированной графитовой фольги в аprotонном литиевом электролите. Устойчивые суспензии Пани-ТРГ были получены путем смещения раствора Пани основания в муравьиной кислоте с ТРГ и последующей УЗ обработки и нанесены на пористую поверхность активированной (анодированной) графитовой фольги (АГФ). Удельная электрохимическая емкость покрытия достигает  $675 \text{ Ф г}^{-1}$  при токе заряда-разряда  $0.5 \text{ мА см}^{-2}$  в аprotонном электролите  $1 \text{ М LiClO}_4$  в пропиленкарбонате. После длительного циклирования в течение недели (более 300 циклов) падение емкости не превышало 4%.

*Ключевые слова:* нанокompозит, полианилин, терморасширенный графит, пленочные покрытия, литиевый аprotонный электролит, графитовая фольга

DOI: 10.31857/S0044185621040239

## ВВЕДЕНИЕ

В связи с развитием альтернативных источников энергии, таких как солнечные батареи, водородные топливные элементы, а также растущим интересом к электродвигателям для транспорта, большие усилия прилагаются для разработки устройств для запасаения и хранения энергии – аккумуляторам и суперконденсаторам (СК) [1]. СК стали весьма популярными для хранения энергии из-за их более низкой стоимости, высокой емкости и безотказности в эксплуатации (практически неограниченное число зарядо-разрядных циклов), что позволило рассматривать СК в качестве альтернативы аккумуляторам [2, 3]. В отличие от аккумуляторов СК имеют высокую удельную мощность ( $10^3$ – $10^6 \text{ Вт кг}^{-1}$ ) и соответственно более высокие токи заряда–разряда, но они уступают аккумуляторам по удельной энергии ( $1$ – $10 \text{ Вт кг}^{-1}$ ) [4–7]. Для улучшения энергетических характеристик СК необходима разработка новых электродных материалов. В особенности важен поиск электродных материалов для создания гибридных литиевых электрохимиче-

ских систем, которые могли бы сочетать достоинства литий-ионных аккумуляторов (высокое напряжение до 4 В и более) и СК (высокие зарядо-разрядные токи).

Одним из перспективных подходов является разработка композитов на основе высокопористых углеродных материалов и проводящих полимеров. К таким гибридным материалам относятся нанокompозиты полианилина (Пани) и восстановленного оксида графена (ВОГ). Межфазные взаимодействия между Пани и графеном приводят к увеличению площади межфазной поверхности композита, оптимизируя ионно-диффузионные пути и транспорт электронов. При этом слои Пани являются эффективными наноконструкциями, которые раздвигают графеновые наностопки и препятствуют их агрегации при циклировании, увеличивая структурную целостность композитного электрода [8, 9]. Вклад в электрохимическую емкость вносит двойнослойное зарядение Пани и углеродного каркаса, состоящего из графеновых наностопок, к которому добавляется фараде-

евская псевдоемкость, обусловленная обратимыми редокс – переходами Пани [10].

Композиты в основном получают *in situ* окислительной полимеризацией анилина в присутствии оксида графена (ГО) [11]. Затем непроводящий ГО в композитах Пани – ГО может быть дополнительно восстановлен для удаления большей части кислородсодержащих групп с его поверхности и повышения электропроводности, то есть образованию  $sp^2$  структуры, характерной для восстановленного оксида графена (ВОГ) [12–15]. Использование таких нанокompозитных электродных материалов в сернокислотных СК позволяет достичь высокой удельной емкости до  $1046 \text{ Ф г}^{-1}$  для электрода на основе Пани – ВОГ [16]. Описано получение проводящей гибкой композитной пленки, полученной вакуумной фильтрацией смешанных дисперсий ВОГ и Пани нановолокон, но электрохимическая емкость СК на ее основе невелика и составляет  $210 \text{ Ф г}^{-1}$  при токе разряда  $0.3 \text{ А г}^{-1}$  [17]. Однако в сернокислотных СК нельзя достичь высоких напряжений до 3–4 В на ячейке.

По нашему мнению одним из наиболее коммерчески доступных нанопористых материалов, пригодных для приготовления композитных электродных материалов являются порошки терморасширенного графита (ТРГ), содержащие разное количество графеновых листов, начиная от малослойных до многослойных. Благодаря более простым и экономичным методам получения, ТРГ являются привлекательными материалами в сочетании с проводящими полимерами. Кроме того, мало – и многослойная структура термически расслоенных графитов может открыть возможность настройки окислительно-восстановительной емкости композиционных материалов, что может быть полезно в суперконденсаторах. Ранее мы показали, что для использования в литиевых электрохимических системах более удобно использовать в качестве коммерчески доступного пористого углеродного материала графитовую фольгу “Графлекс” (ГФ), полученную прокаткой порошков терморасширенного графита, частицы которого имеют структуру, аналогичную восстановленному оксиду графита. Преимуществом ГФ является высокая электропроводность, низкая плотность (порядка  $1 \text{ г/см}^3$ ) и гомогенная пористая структура с мезопорами около  $20 \text{ \AA}$  [18–20]. Анодная активация поверхности графитовой фольги приводит к ее разрыхлению, появлению кислород-содержащих групп и улучшению смазываемости поверхности. Достоинством анодно-активированной фольги (АГФ) является использование ее в качестве гибкой подложки для нанесения электроактивных покрытий при изготовлении гибких электродов с геометрически

выгодной формой для определенных технических требований [21–23].

Цель настоящей работы – получение новых электроактивных гибридных нанокompозитов полианилина с ТРГ и исследование электрохимического поведения нанокompозитных покрытий на подложках из стеклоуглерода (СУ) и АГФ в органическом литиевом электролите. 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

### *Синтез Пани*

Пани был получен методом окислительной полимеризации анилина [24]. К рассчитанному для синтеза количеству анилина в 1 М соляной кислоте, охлажденному до  $0\text{--}3^\circ\text{C}$ , по каплям при интенсивном перемешивании вводили раствор персульфата аммония в воде из расчета на 1 моль анилина 1 моль окислителя. После добавления раствора персульфата аммония смесь перемешивалась при постоянном охлаждении еще несколько часов. Основным продуктом полимеризации была эмеральдин-соль (ЭС). Осадок был отфильтрован, промыт многократно дистиллированной водой до бесцветного фильтрата (удаление побочных продуктов синтеза, сульфата аммония, а также небольших количеств олигомеров анилина). Выход полимера составлял 95–98 вес. %. Эмеральдин основание (ЭО) получали обработкой ЭС 3% водным раствором аммиака для нейтрализации соляной кислоты, связанной с полимером. Осадок отфильтровали и промыли водой и сушили в течение нескольких дней в эксикаторе при вакуумировании.

### *Приготовление раствора Пани в муравьиной кислоте*

Для приготовления 0.7 мас. % раствора 0.14 г ЭО растворяли в 20 мл муравьиной кислоты (МК). Раствор фильтровали и фильтрат центрифугировали при 5000 об./мин. Центрифугат отделяли от осадка и хранили в колбах с притертыми пробками.

### *Получение нанокompозита Пани-ТРГ*

Образцы интеркалированных ТРГ порошков первой и второй ступени ТРГ-1 и ТРГ-2 представлены ООО Унихимтек [18]. Для приготовления композита Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) в 2.5 мл приготовленного ранее раствора Пани основания в МК вводили 17.5 мг ТРГ-1 порошка и объем доводили до 5 мл добавлением муравьиной кислоты.

**Таблица 1.** Элементный состав поверхностей ГФ и АГФ и порошков ТРГ-1 и ТРГ-2

Образец	C 1s, ат. %	O 1s, ат. %	N 1s, ат. %	S 2p, ат. %
ГФ	98.44	1.56	—	—
АГФ	92.78	6.12	0.34	0.76
ТРГ-1	96.79	3.21	—	—
ТРГ-2	98.44	1.56	—	—

Полученную суспензию подвергали УЗ диспергированию. Аналогично была получена суспензия Пани-ТРГ-2 (50 вес. %) в МК.

#### *Анодирование графитовой фольги*

Гибкую графитовую фольгу получали холодной прокаткой без связующего порошка ТРГ-2 на лабораторной установке, в которой соблюдены все технологические особенности обычной промышленной линии по выпуску графитовой фольги – Графлекс [19, 20]. В работе использовали материал из одной партии толщиной 0.7 мм.

С целью увеличения шероховатости и введения кислородсодержащих групп полоски исходной ГФ толщиной 0.7 мм и  $S = 5 \times 0.5$  см подвергали анодной обработке в 0.1 М  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  водном электролите в двухэлектродной ячейке в течение 4-х минут при  $V = 3.0$  В и  $I = 0.3$  А [21]. Противозэлектродом была пластина из нержавеющей стали. После этого полоски анодированной графитовой фольги промывали несколько раз дистиллированной водой и сушили при 60°C до постоянного веса.

По данным анализа поверхности на электронном микроскопе содержание кислорода после анодной обработки увеличивается почти в 4 раза и превышает 6 ат. % (табл. 1).

#### *Приготовление электродов и использованное оборудование*

Рабочими электродами были предварительно взвешенные полоски АГФ, политые раствором полимера Пани и суспензией композита Пани – 50 вес. % ТРГ в МК. Площадь нанесения  $S \approx 1$  см<sup>2</sup>. Аналогичным способом были изготовлены электроды СУ-Пани и СУ-Пани-ТРГ для исследования влияния состояния поверхности подложки на электрохимические свойства как полимерного, так и композитного покрытий. Электроды сушили в течение 10 ч при 70°C до постоянного веса. Было приготовлено 6 электродов: № 1 СУ/Пани (0.10 мг); № 2 СУ/Пани-ТРГ-2 (50 вес. %) 0.14 мг; № 3 СУ/Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) 0.12 мг и № 4 АГФ/Пани (0.26 мг); № 5 АГФ/Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) 0.16 мг; № 6

АГФ/Пани-ТРГ-2 (50 вес. %) 0.19 мг. Предварительную УЗ обработку суспензий нанокompозитов проводили с помощью УЗ гомогенизатора марки HD 3200.

#### *Методы исследования и используемое оборудование*

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) и зарядно-разрядные кривые снимали на компьютеризированном потенциостате IPC-Compact P-8 (фирма “Элинс”, Россия) в герметичной трехэлектродной ячейке в атмосфере аргона в апротонном электролите 1 М  $\text{LiClO}_4$  в пропиленкарбонате. Вспомогательным электродом была Pt пластина (1 см<sup>2</sup>). Все потенциалы, приведенные в тексте, даны относительно хлорсеребряного электрода сравнения (калиброван относительно редокс-пары ферроцен/феррициний). Безводный  $\text{LiClO}_4$  (Aldrich) сушили в вакууме при 120°C в течение 3 сут для удаления следов воды. Пропиленкарбонат сушили над молекулярными ситами, перегоняли под пониженным давлением и приготовленный электролит 1 М раствор  $\text{LiClO}_4$  в пропиленкарбонате хранили под аргоном. Удельную емкость исследуемых электродов рассчитывали из зарядно-разрядных кривых по формуле  $C_{\text{уд}} = I\Delta t/\Delta V$ , где  $C_{\text{уд}}$  – удельная электрохимическая емкость, Ф г<sup>-1</sup>,  $I$  – разрядная плотность тока, рассчитанная из массы полимера, А г<sup>-1</sup>;  $\Delta t$  – время разряда, с;  $\Delta V$  – область потенциалов, В, в которой происходит разряд [24]. Кулоновскую эффективность  $\eta$  определяли как отношение количества электричества, извлеченного при разряде электрода  $Q_{\text{разр}}$ , к количеству электричества, запасенного при заряде  $Q_{\text{зар}}$ , согласно формуле  $\eta = Q_{\text{разр}}/Q_{\text{зар}} \times 100$ .

Морфологию электродных покрытий исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном автоэмиссионном микроскопе Supra 25 производства Zeiss с рентгеноспектральной энергодисперсионной приставкой INCA Energy производства Oxford Instruments.

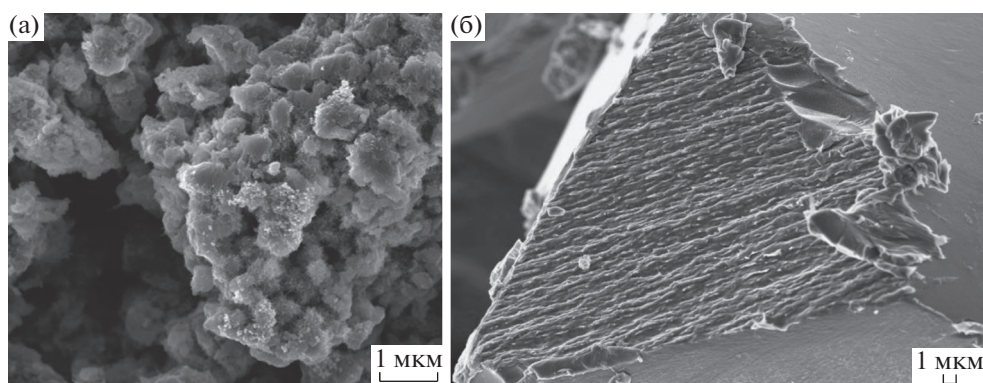
**Таблица 2.** Электрохимические характеристики Пани и композитных Пани-ТРГ покрытий на СУ и АГФ подложках в 1 М LiClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате

Электрод	Вес активного покрытия, мг	Токи заряда-разряда, мА	Электрохимические емкости, Ф г <sup>-1</sup>	Кулоновская эффективность, %
СУ/Пани	0.10	0.1	214	91
		0.5	193	100
СУ/Пани-ТРГ-2 (50 вес. %)	0.14	0.1	315	83
		0.5	321	100
		1.0	301	100
СУ/Пани-ТРГ-1 (50 вес. %)	0.12	0.1	122	83
		0.5	109	100
АГФ/Пани	0.26	1.5	453	98
		3.0	319	98
АГФ/Пани-ТРГ-1 (50 вес. %)	0.16	0.5	675	97.4
		1.5	656	99
		3.0	548	100
АГФ/Пани-ТРГ-2 (50 вес. %)	0.19	0.5	537	93
		1.5	532	98
		3.0	437	100

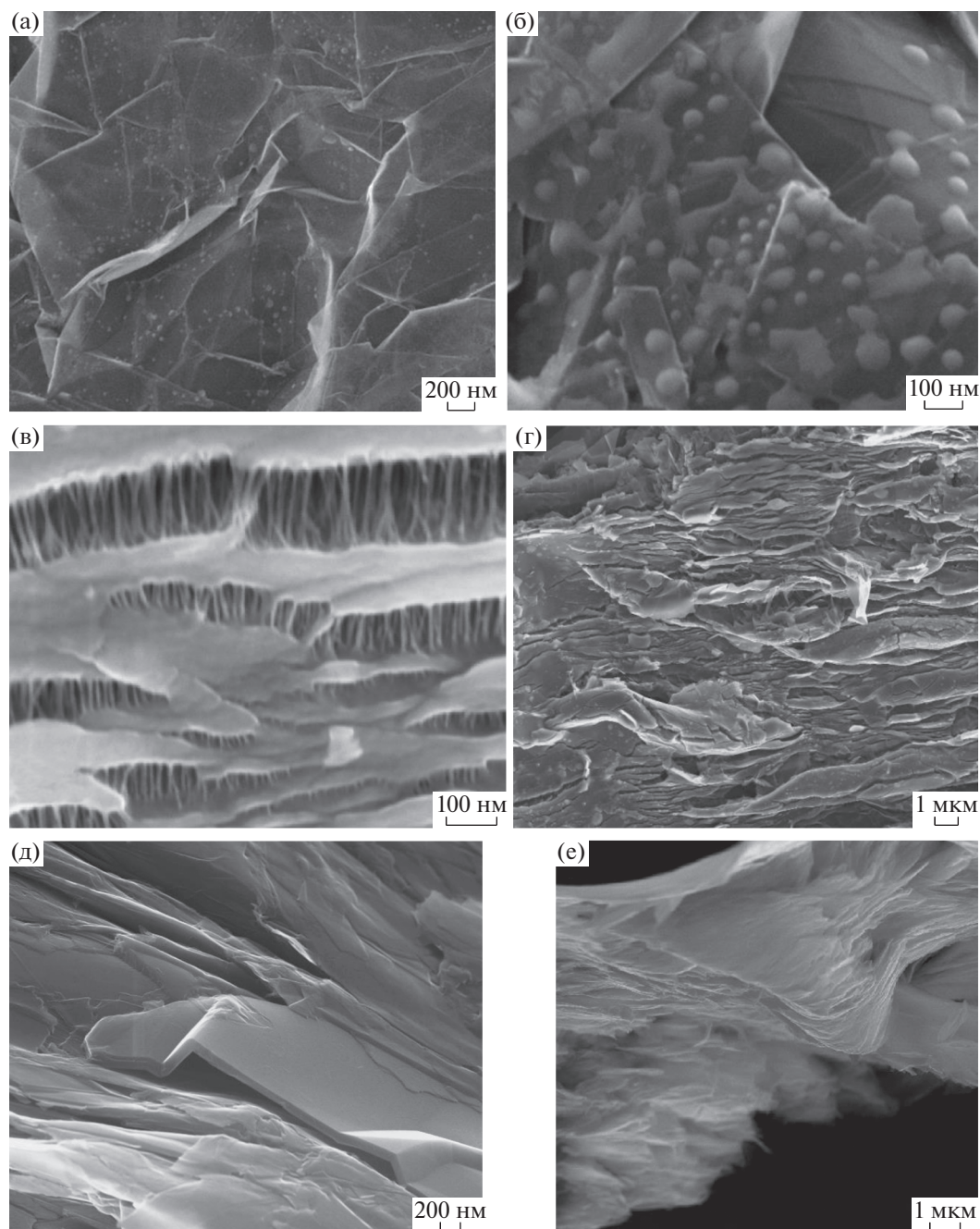
**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Ранее композиты ТРГ с Пани представлены только в одной работе [26], где композиционные материалы получали полимеризацией анилина *in situ* в присутствии ТРГ и исследовались для химических сенсоров, работающих при нейтральном рН в водных электролитах. В нашей работе композитные суспензии Пани-ТРГ были получены смешением раствора Пани основания в муравьиной кислоте с ТРГ с последующей УЗ обработкой.

ТРГ использовали 2-х видов: ТРГ-1 ступени с плотностью 1.5 г л<sup>-1</sup> (ТРГ-1) и ТРГ-2 ступени с плотностью 3 г л<sup>-1</sup> (ТРГ-2), из которого также была сделана графитовая фольга. В результате были получены композитные суспензии Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) и Пани-ТРГ-2 (50 вес. %). На микрофотографиях (рис. 1) видно как компактные глобулы порошка Пани основания до растворения в муравьиной кислоте (рис. 1а) преобразуются после удаления МК в упорядоченные вытянутые и



**Рис. 1.** Микрофотографии порошков Пани основания (а), Пани из раствора в муравьиной кислоте после удаления кислоты (б).



**Рис. 2.** Микрофотографии композитов и исходных ТРГ: (а) ТРГ-1, (б) ТРГ-2; (в, г) Пани-ТРГ-1 (50 вес. %); (д, е) Пани-ТРГ-2 (50 вес. %).

плотно упакованные массивы (рис. 16). При растворении Пани основания в муравьиной кислоте свернутая конформация Пани цепей за счет взаимодействия с растворителем становится более развернутой, что способствует компактной упаковке полимерных цепей с улучшенным межмолекулярным взаимодействием и, как следствие, приводит к увеличению электропроводности и кристалличности [27, 28].

Микрофотографии исходных графитовых материалов и композитов, полученных пропиткой ТРГ раствором полимера приведены на рис. 2.

На рис. 2б видно, что благодаря своей многослойной структуре графитовые хлопья ТРГ-2 более плоские и прочные. На микрофотографии ТРГ-1 (большая степень разрыхления) (рис. 2а) видны гибкие почти прозрачные нанолиты, что свидетельствует о том, что количество слоев в них



гораздо меньше. Следует отметить, что оба типа чешуек имеют относительно высокое распределение по размерам, что может повлиять на дисперсность Пани-ТРГ-1 и Пани-ТРГ-2 композитов в муравьиной кислоте, а также морфологию поверхности композитных покрытий на токоотводах. Для нанокompозитов Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) (рис. 2в, 2г) и Пани-ТРГ-2 (50 вес. %) (рис. 2д, 2е) характерна смешанная морфология с графитовыми хлопьями, как бы облитыми Пани оболочкой. При этом в ТРГ-2 графитовых частицах происходит расслоение за счет проникновения Пани между графеновыми плоскостями (рис. 2д, 2е). Влияние ТРГ-1 на морфологию поверхности композита Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) (рис. 2в, 2г) еще более выражено: графеновые нанолиты, образующие каркас, покрыты плотным слоем Пани. Интересной особенностью является то, что между такими листами видны часто расположенные полианилиновые нити длиной 100 нм. Как отмечено в [29], графитовые частицы, так же как растворитель, оказывают ориентационный эффект. Природа этого эффекта требует дальнейшего исследования.

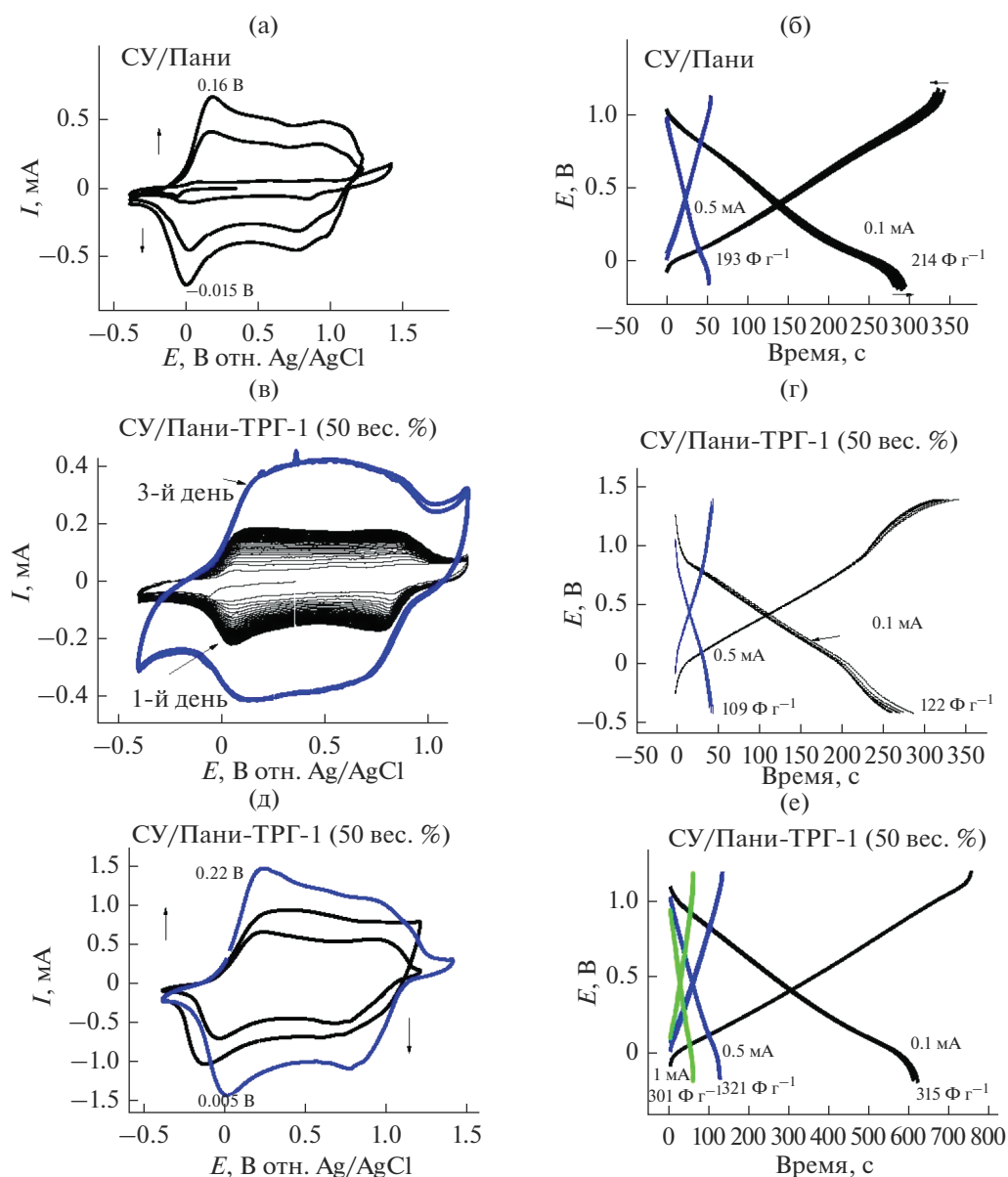
*Исследование электрохимических свойств Пани и композитных покрытий Пани-ТРГ на СУ подложке в органическом электролите*

Выбор материала подложек (токоотводов) и методов нанесения электроактивных материалов на них оказывают важное влияние на электрохимические характеристики электродов в суперконденсаторах. Электрохимическое поведение Пани и Пани-ТРГ покрытий исследовали на гладкой поверхности СУ и разрыхленной функционализированной АГФ. На ЦВА электрода СУ/Пани в 1 М LiClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате, представленной на рис. 3а, присутствуют два анодных (Li<sup>+</sup> и ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> допирование) и два катодных пика (Li<sup>+</sup> и ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> дедопирование) в области потенциалов -0.4...+1.2 В при скорости развертки потенциала 20 мВ с<sup>-1</sup>. Первый анодный пик A<sub>1</sub> с максимумом +0.16 В характеризует переход из лейкоэмеральдин основания (ЛЭ) в эмеральдиновую солевую форму (ЭС) и второй A<sub>2</sub> (+1.02 В) – переход из ЭС в пернигранилин через промежуточную форму, где более половины атомов азота находятся в окисленном состоянии. Катодный пик K<sub>2</sub> при +0.78 В соответствует превращению пернигранилиновой формы в ЭС и второй катодный пик K<sub>1</sub> при +0.015 В характеризует переход ЭС в ЛЭ [30–32]. Циклирование в потенциодинамическом режиме приводит к существенным изменениям в вольтамперограмме. Анодные и катодные токи растут от цикла к циклу вначале интенсивно, затем медленнее, но постоянно. После выдерживания электрода в течение ночи в элект-

ролите при разомкнутой цепи электродные токи первого цикла на ЦВА на следующий день увеличились более чем в два раза до 500 мкА. Это можно объяснить тем, что при выдерживании электрода в литиевом электролите происходит химическое допирование Пани пленки катионами Li<sup>+</sup> из литиевого электролита, т.е. LiClO<sub>4</sub> одновременно является допантом и электролитной солью [33, 34]. В течение 3 сут (8–10 ч циклирования электрода в режимах ЦВА, гальваностатического заряда-разряда при разных токах, 14–16 ч выдерживание электрода в электролите при разомкнутой цепи) нарастание токов продолжалось и достигло максимального значения. I<sub>a1</sub> = 0.65 мА; I<sub>a2</sub> = 0.47 мА; I<sub>k1</sub> = -0.73 мА; I<sub>k2</sub> = -0.47 мА. Из анализа ЦВА можно сделать вывод, что для покрытий Пани на СУ в 1 М LiClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате наблюдается значительный вклад фарадеевской псевдоемкости. Удельные емкости, рассчитанные из зарядно-разрядных кривых (рис. 3б) составляют 214 и 193 Ф г<sup>-1</sup> при токах заряда-разряда 0.1 мА (1 А г<sup>-1</sup>) и 0.5 мА (5 А г<sup>-1</sup>) в интервале изменения потенциалов от -0.2 до +1.2 В. При увеличении токов заряда-разряда от 0.1 до 0.5 мА происходит уменьшение удельной емкости, что связано с диффузионными ограничениями в Пани.

Морфологические особенности композитных покрытий отражаются на электрохимическом поведении электродов СУ/Пани-ТРГ. Данные электрохимических исследований композитного электрода СУ/Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) (рис. 3в, 3г) свидетельствуют о сильном влиянии структуры малослойного ТРГ-1 на морфологию композита. При многократном циклировании композитного покрытия Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) на СУ наблюдается увеличение токов в течение 3 дней. В условиях гальваностатического заряда-разряда малыми токами 0.1 мА электрохимическая емкость композитного покрытия после потерь в первых 4 циклах (7%) достигает 122 Ф г<sup>-1</sup> и сохраняется неизменной в течение последующих циклов. Кулоновская эффективность не превышает 83%. При заряде-разряде током 0.5 мА емкость составляет 109 Ф г<sup>-1</sup>. Электрод работает стабильно с η = 100%. Введение 50 вес. % ТРГ-1 в Пани сказалось на уменьшении емкости в сравнении с Пани покрытием на гладкой поверхности СУ почти в 2 раза. Возможно, это связано с диффузионными ограничениями плотной Пани оболочки на графеновых нанолитах (см. СЭМ, рис. 1а). К тому же графеновые листы, покрытые плотной Пани оболочкой соединены полианилиновыми нитями, что также уплотняет материал.

На ЦВА для электрода СУ/Пани-ТРГ-2 (50 вес. %) (рис. 3д) наблюдаются две пары размытых редокс-пиков, характерных для псевдоемкостного поведения Пани в композите. В течение 3-х дней работы электрода высота катод-



**Рис. 3.** ЦВА и зарядно-разрядные кривые электродов (плотности токов указаны на рис.) в 1 М LiClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате: (а, б) СУ/Пани, вес активной массы 0.10 мг; (в, г) СУ/Пани-ТРГ-1 (50 вес. %), вес активной массы 0.12 мг; (д, е) СУ/Пани-ТРГ-2 (50 вес. %), вес активной массы 0.14 мг. Скорость развертки потенциала 20 мВ с<sup>-1</sup>. Потенциалы приведены отн. Ag/AgCl.

ных и анодных пиков растет так же, как и для электродов СУ/Пани и СУ/Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) (рис. 3а–3г). Следует отметить, что в первый день работы высоты редокс пиков растут более интенсивно в сравнении с чистым Пани. Удельные емкости, полученные из зарядно-разрядных кривых (рис. 3е), увеличиваются почти на 70% в сравнении с Пани покрытием и достигают 315 и 321  $\Phi \text{ г}^{-1}$  при токах заряда-разряда 0.1, 0.5 мА. Это позволяет заряжать и разряжать композитный электрод большим током 1 мА с удельной емкостью 301  $\Phi \text{ г}^{-1}$ . В отличие от Пани-ТРГ-1 в Па-

ни-ТРГ-2 увеличение токов заряда-разряда от 0.1 до 1.0 мА не приводит к существенной потере емкости. Это связано с улучшением ионного транспорта в результате проникновения Пани и электролита между графеновыми плоскостями (рис. 2в, 2г).

*Исследование электрохимических свойств Пани и композитных покрытий Пани-ТРГ на АГФ подложке в органическом электролите*

Как отмечалось выше [21–23], подложка АГФ имеет развитую шероховатую поверхность и кис-

лородсодержащие группы. Это обеспечивает хорошую адгезию композитного покрытия к подложке. Не менее важно, что проникновение композита в поверхностные поры АГФ улучшает электронный и ионный транспорт. Действительно, после предварительной анодной обработки полосок ГФ смачиваемость разрыхленной поверхности при нанесении как раствора Пани основания, так и композитных суспензий Пани-ТРГ в муравьиной кислоте резко увеличивается. Для корректной оценки электрохимической емкости нанокompозитных покрытий на основе Пани предварительно сняты ЦВА и зарядно-разрядные кривые АГФ в органическом электролите. Форма ЦВА анодированной графитовой фольги (рис. 4а) обусловлена зарядением двойного электрического слоя [35]. В течение 2-х суток в ЦВА не наблюдаются изменения.

Из зарядно-разрядные кривых (рис. 4б) емкости АГФ ( $d = 0.7$  мм,  $S = 1$  см<sup>2</sup>) в 1 М LiClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате при токах при  $I_{\text{зар-разр}}$  0.5; 1.5; 3.0 мА составляют 0.132; 0.064; 0.034 Ф см<sup>-2</sup> видимой поверхности электрода, соответственно. При расчете удельной емкости покрытий на АГФ, из общей емкости электрода при соответствующих токах заряда-разряда вычитались емкости, вносимые АГФ при тех же самых токах заряда-разряда [36]. После нанесения Пани покрытия на АГФ форма ЦВА (рис. 4в) изменяется. На ней появляются широкие размытые пики, соответствующие редокс переходам в полимере. Однако очевидно, что обусловленная ими псевдоемкость вносит незначительный вклад в общую емкость электрода, которая в основном определяется зарядением двойного слоя. Характерной чертой ЦВА является отсутствие разработки электрода при повторных циклах. На ЦВА сразу получаем предельные токи. ЦВА электрода АГФ/Пани при длительном циклировании (50 и более циклов) стабильна без изменения редокс-потенциалов и токов. Заряд-разряд осуществляется значительно более высокими токами (1.5 и 3.0 мА). При этом емкость Пани покрытия в 1 М LiClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате достигает (после вычета двойнослойной емкости АГФ) 465 Ф г<sup>-1</sup> при токе заряда-разряда 1.5 мА и уменьшается до 319 Ф г<sup>-1</sup> при токе заряда-разряда 3 мА (рис. 4г). Таким образом, электрохимическая емкость Пани покрытия на АГФ увеличилась в 2 раза при токах заряда-разряда 1.5, 3.0 мА в сравнении с емкостью Пани покрытия на СУ.

При введении в состав композитного покрытия ТРГ-1 влияние подложки при замене СУ на АГФ проявляется особенно ярко. На ЦВА (рис. 4д) наблюдаются размытые пики, соответствующие редокс переходам в полимере. На ЦВА сразу получаем предельные токи. В условиях гальваностатического заряда-разряда токи заряда-разряда увеличиваются до 3 мА (рис. 4е). При токе заря-

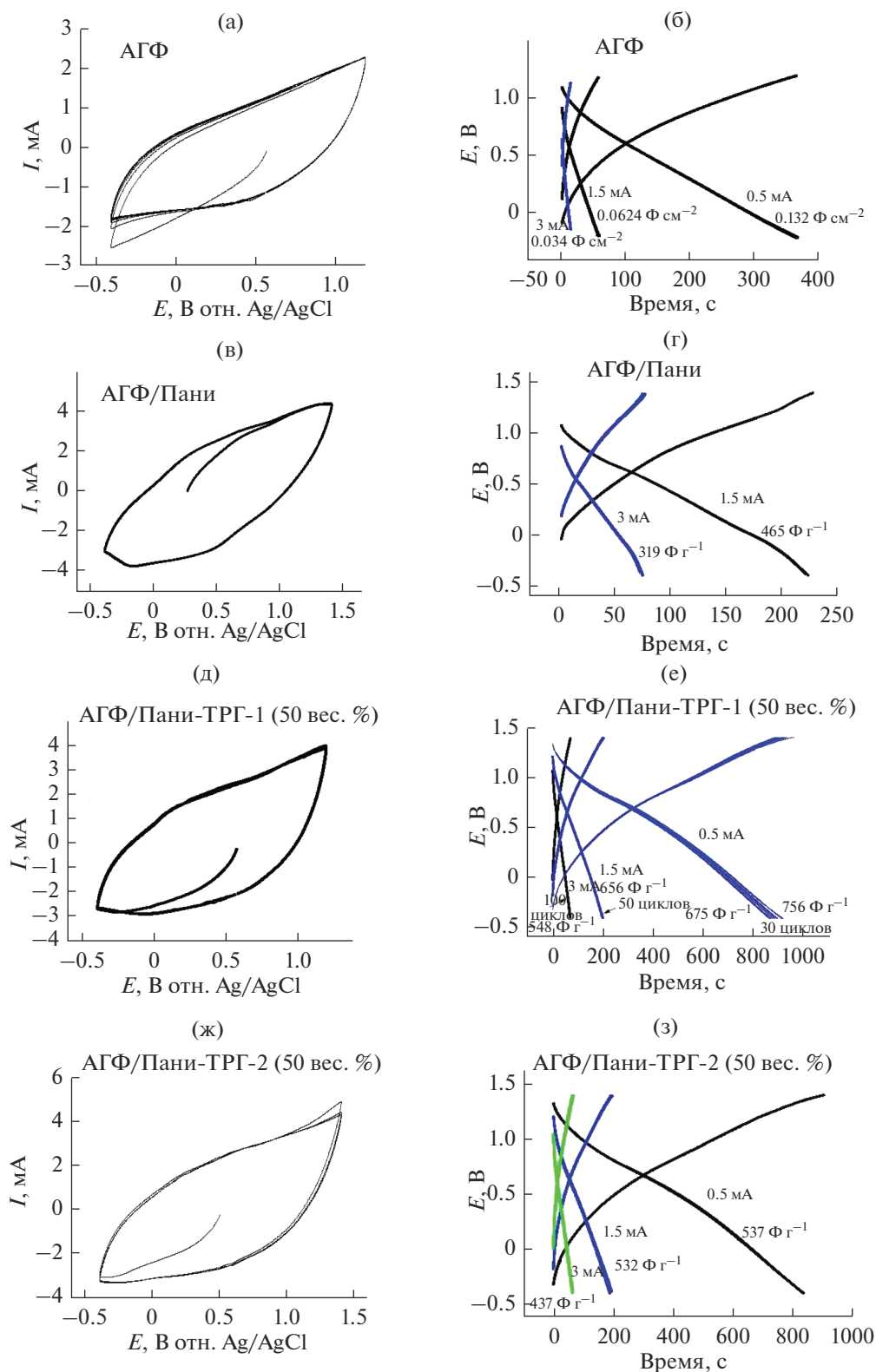
да-разряда 0.5 мА электрод начинает работать стабильно с 7 цикла (потери от первоначальной емкости составляют за 7 циклов ≈9%) и электрохимическая емкость композитного покрытия достигает 675 Ф г<sup>-1</sup> с  $\eta = 97.4\%$ . При больших токах заряда-разряда 1.5 и 3.0 мА электрохимические емкости покрытия составляют 656 и 548 Ф г<sup>-1</sup>, соответственно. Электрод при этих токах работает стабильно с  $\eta = 99-100\%$ .

На рис. 4ж, 4з приведены ЦВА и зарядно-разрядные кривые для электрода АГФ/Пани-ТРГ-2 (50 вес. %). В отличие от ЦВА электрода АГФ/Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) (рис. 4д), форма ЦВА становится характерной для заряжения двойнослойной емкости (рис. 4ж). На ЦВА также сразу достигаются предельные токи без предварительной разработки электрода. Емкость композитного электрода достигает 537, 532 и 437 Ф г<sup>-1</sup> при токах заряда-разряда 0.5; 1.5 и 3 мА, соответственно (рис. 4з). При многократном циклировании (до 300 циклов) в течение 7 дней удельные емкости покрытий Пани-ТРГ сохраняются в выбранном диапазоне токов заряда-разряда. Введение в Пани 50 вес. % ТРГ приводит к значительному увеличению удельной емкости композитных покрытий, нанесенных на разрыхленные и функционализированные АГФ подложки. Следует отметить, что для композитных покрытий на АГФ при увеличении величины тока разряда от 0.5 до 3.0 мА удельная емкость композитного материала уменьшается незначительно. Для удобства сравнения электрохимические характеристики электродов сведены в табл. 2.

Таким образом, на СУ подложках с гладкой поверхностью электрохимическая емкость покрытий как полимерного, так и композитных резко снижается в сравнении с композитными покрытиями на развитой поверхности АГФ. Это происходит за счет уменьшения площади контакта покрытий с подложкой и уплотнения покрытия в результате агрегирования полимерных частиц (диффузионные ограничения транспорта анионов). Как для Пани, так и композитных покрытий на СУ подложках при многократном циклировании наблюдается увеличение токов в течение 3 дней до выхода на стационарный уровень. При этом удельная емкость нанокompозитного покрытия с ТРГ-1 составляет 122 и 109 Ф г<sup>-1</sup>, что почти в 2 раза меньше, чем для Пани при токах заряда-разряда 0.1 и 0.5 мА.

Разрыхленная поверхность АГФ, впитывая оптимальное количество (0.16–0.19 мг) наносимых композитных суспензий, образует приповерхностный переходный слой, в котором объемная полимерная фаза распределяется тонким полимерным слоем на стенках пор графитового каркаса. При этом поверхностная площадь контакта композитного покрытия с графитовым каркасом значительно увеличивается при одной и





**Рис. 4.** ЦВА и зарядно-разрядные кривые электродов (плотности токов указаны на рис.) в 1 М LiClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате: (а, б) АГФ,  $S = 1 \text{ cm}^2$ ; (в, г) АГФ/Пани, вес активной массы 0.26 мг; (д, е) АГФ/Пани –ТРГ-1 (50 вес. %), вес активной массы 0.16 мг; (ж, з) АГФ/Пани –ТРГ-2 (50 вес. %), вес активной массы 0.19 мг. Скорость развертки потенциала 20 мВ с<sup>-1</sup>. Потенциалы приведены отн. Ag/AgCl.

той же массе наносимой суспензии. В то же время в поверхностном слое сохраняются полости (поры), которые обеспечивают эффективный транспорт анионов. При увеличении массы покрытия происходит агрегация дисперсных частиц нанокompозита с блокированием пор, что вызывает уменьшение электрохимической активности покрытия. 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 стабильность при длительном циклировании при увеличении токов заряда-разряда до 3 мА с кулоновской эффективностью 97–100%. Можно думать, что пропитка АГФ как полимерным раствором, так и композитными суспензиями 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 и приводит к резкому увеличению удельной емкости покрытия. Для электрода АГФ/Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) емкость увеличилась в 6 раз в сравнении с емкостью композита на СУ подложке  $109 \text{ Ф г}^{-1}$  при токе заряда-разряда 0.5 мА и достигла  $675 \text{ Ф г}^{-1}$ .

### ВЫВОДЫ

1. Впервые получены гибридные нанокompозиты Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) и Пани-ТРГ-2 (50 вес. %) путем смешения раствора Пани основания в муравьиной кислоте и ТРГ порошков с разной степенью разрыхления и последующей УЗ обработки.

2. Получены механически прочные электроды, представляющие собой пористую подложку из АГФ с нанесением на нее оптимального количества суспензий нанокompозитов Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) и Пани-ТРГ-2 (50 вес. %) в МК и не содержащие связующего и электропроводящих добавок.

3. Стабильность при циклировании в апротонном электролите (1 М LiClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате) электрода АГФ/Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) и высокая электрохимическая емкость композитного покрытия Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) ( $675, 656, 548 \text{ Ф г}^{-1}$  при токах заряда-разряда 0.5, 1.5, 3.0 мА, соответственно) позволяет рассматривать его перспективным для использования в суперконденсаторах с повышенным напряжением.

Работа выполнена по теме Государственного задания, номер государственной регистрации № АААА-А19-119071190044-3.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang F., Wu X., Yuan X., Liu Z., Zhang Y., Fu L., Zhu Y., Zhou Q., Wu Y., Huang W. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 6816.
2. Yang Z., Ren J., Zhang Z. et al. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 5159.
3. Lei Z., Zhang J., Zhang L.L. et al. // Energy Environ. Sci. 2016. V. 9. P. 1891.
4. Shao Hui, Wu Yih-Chyng, Lin Zifeng, Tabern Pierre-Louis and Simon Patrice // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. P. 3005.
5. Wang D., Liu S., Jiao L. et al. // Carbon. 2017. V. 119. P. 30.
6. Zheng X., Luo J., Wang D.-W. et al. // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 5388.
7. Mendoza-Sanchez B., Gogotsi Y. // Adv. Mater. 2016. V. 28. P. 6104.
8. Li Z.-F., Zhang H., Liu Q. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. № 5. P. 2685.
9. Wu Q., Xu Y., Yao Z. et al. // ACS Nano. 2010. № 4. P. 1963.
10. Hong X., Zhang B., Murphy E. et al. // J. of Power Sources. 2017. V. 343. P. 60.
11. Мурадян В.Е., Езерницкая М.Г., Смирнова В.И., Кабаева Н.М. // Журн. общей химии. 1991. Т. 61. Вып. 12. С. 2626.
12. Choi H.-J., Jung S.-M., Seo J.-M. et al. // Nano Energy. 2012. № 1. P. 534.
13. Kim M., Lee Ch., and Jang J. // Adv. Funct. Mater. 2014. V. 24. P. 2489.
14. Luo Y., Kong D., Jia Y. et al. // RSC Adv. 2013. № 3. P. 5851.
15. Moussa M., El-Kady M., Zhao Z. et al. // Nanotechnology. 2016. V. 27. P. 442001.
16. Yan J., Wei T., Shao B. et al. // Carbon. 2010. V. 48. P. 487.
17. Wu Q., Xu Y., Yao Z. et al. // American Chemical Society. 2010. V. 4. № 4. P. 1963.
18. Sorokina N.E., Nikol'skaya I.V., Ionov S.G. et al. // Russ. Chemical Bulletin. 2005. V. 54. № 8. P. 1749. [Сорокина Н.Е., Никольская И.В., Ионов С.Г., Авдеев В.В. // Известия АН. Сер. хим. 2005. Т. 54. № 8. С. 1699].
19. Shornikova O.N., Kogan E.V., Sorokina N.E., Avdeev V.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2009. V. 83. № 6. P. 1022–1025.
20. Savchenko D.V., Serdan A.A., Morozov V.A., Van Tendeloo G., Ionov S.G. // New carbon materials. 2012. V. 27. № 1. P. 12.
21. Ambrosi A., Pumera M. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 7213.
22. Ткаченко Л.И., Николаева Г.В., Орлов А.В., Киселева С.Г., Ефимов О.Н., Карпачева Г.П. // Ж. прикладной химии. 2019. Т. 92. № 7. С. 903.
23. Абаляева В.В., Николаева Г.В., Дремова Н.Н., Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И., Ефимов О.Н., Ионов С.Г. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 2. С. 195–203.
24. Skotheim T.A., Elsenbaumer R.L., Reynolds J.R. // Handbook of conducting polymer. N. Y.: Marcel Dekker. 1997. P. 11.

25. Zhou Y.-k., He B.-l., Zhou W.-j. et al. // *Electrochimica Acta*. 2004. V. 49. P. 257.
26. Boeva Z.A., Milakin K.A., Pesonen M. et al. // *RSC Advances*. 2014. V. 4. P. 46340.
27. MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // *Synth. Met.* 1994. V. 65. P. 103.
28. Lee S.H., Lee D.H., Lee K., Lee C.W. // *Adv. Funct. Mater.* 2005. V. 15. P. 1495.
29. Kim. M., Lee Ch., Jang J. // *Adv. Funct. Mater.* 2014. V. 24. P. 2489.
30. Morita M. // *Macromol. Chem. Phys.* 1994. V. 195. № 2. P. 609.
31. Panero S., Passerini S., Scrosati B. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1993. V. 229. P. 97.
32. Marcel C., Tarascon J.-M. // *Solid State Ionics*. 2001. V. 143. P. 89.
33. Chen S.A., Lin L.C. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. P. 1239.
34. Ryu K.S., Kim K.M., Kang S.-G., Lee G.J., Chang S.H. // *Solid State Ionics*. 2000. V. 135. P. 229.
35. Bellani S., Martin-Garc B., Nunez R., Romano V. et al. // *Nanoscale Horiz.* 2019. V. 4. P. 1077.
36. Hong X., Zhang B., Murphy E., Zou J., Kim F. // *J. Power Sources*. 2017. V. 343. P. 60.