

УДК 541.64+548.73

**КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИФЕНИЛАМИН-2-
КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ВЫСОКОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА
ДЛЯ ГИБКИХ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ**

**© 2023 г. Л. И. Ткаченко¹, С. Ж. Озкан^{2,*}, В. А. Петров²,
О. Н. Ефимов¹, Н. Н. Дремова¹, Г. П. Карпачева²**

¹*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук
142432 Черноголовка, Московская обл.,
пр. акад. Семенова, 1*

²*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29*

** e-mail: ozkan@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 07.11.2023 г.

После доработки 04.12.2023 г.

Принята к публикации 18.12.2023 г.

Впервые исследовано электрохимическое поведение гибридных электродов с электроактивными покрытиями на основе как активированного ИК-пиролизованного полиакрилонитрила, так и гибридных полимер-углеродных композитов с активированным ИК-пиролизированным полиакрилонитрилом – пористым N-допированным углеродным компонентом и полидифениламин-2-карбоновой кислотой – полимерным компонентом, в литиевом органическом электролите 1 М LiClO₄ в пропиленкарбонате. Электрохимическое поведение покрытий изучено на гладкой поверхности стеклоуглерода и на гибких полосках анодированной графитовой фольги с развитой пористой разрыхленной поверхностью. Удельные электрохимические емкости гибридных электродов зависят от условий синтеза композитных покрытий. Исследовано влияние термообработки на электрохимическое поведение композитов активированный ИК-пиролизированный полиакрилонитрил–полидифениламин-2-карбоновая кислота. В условиях ИК-нагрева композитов активированный ИК-пиролизированный полиакрилонитрил–полидифениламин-2-карбоновая кислота впервые получены термостойкие электроактивные покрытия, поверхностные емкости которых в литиевом апротонном электролите составляют 0.107–0.114 Ф/см², что всего на ~17% ниже этих значений для исходных композитов на подложке анодированной графитовой фольги, что обусловлено уплотнением электроактивных слоев, затрудняющим транспорт электролита.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие альтернативных методов генерации энергии, таких как солнечные батареи, топливные элементы, ветроэлектростанции, ставит задачу разработки методов ее запасания в связи с факторами, нарушающими непрерывный цикл. Один из них – использование электрохимических суперконденсаторов [1]. Преимуществом суперконденсаторов перед аккумуляторами, несмотря на более низкие значения удельной емкости и плотности энергии, является большое число циклов при высоких скоростях заряда и разряда и безопасность при эксплуатации. Последнее особенно важно в связи с ростом производства устройств портативной/носимой электроники, требующих создания гибких суперконденсаторов [2–10], в том числе и самозаряжающихся, которые могут заряжаться без каких-либо внешних источников питания [11–15].

Благодаря высокой электронной проводимости, низкой плотности, простоте функционализации, регулируемой площади поверхности, углеродные электроды получили довольно широкое распространение в гибких суперконденсаторах [16–22]. В качестве пористых углеродных материалов традиционно используют активированные угли и в последнее время углеродные нанотрубки, графеноподобные материалы и активированные углеродные материалы, которые получают из углеродных предшественников физической или химической активацией [23–25].

Введение гетероатомов азота в структуру углеродных материалов обеспечивает высокую доступность ионов электролита к активной поверхности за счет увеличения свободного пространства для размещения электролита [26–28]. К таким материалам относится пиролизированный под действием ИК-излучения полиакрилонитрил, активированный обработкой КОН (**ИК-ПАН-а**). ИК-ПАН-а характеризуется высокой удельной площадью поверхности 2438 м²/г [29]. Полученный на его основе электрод демонстрирует стабильную работу в протонном электролите. Достигнутая величина электрохимической емкости составила 210 Ф/г [30].

При создании гибких суперконденсаторов предпочтение отдается гибридным устройствам для накопления энергии на основе высокопористых углеродных материалов и проводящих полимеров [31–39]. Углеродные частицы встраиваются в полимерную матрицу, образуя стабильный токопроводящий каркас за счет водородных связей с участием полярных О- и N-содержащих групп и π -стекинга. Это препятствует процессам деструкции и агрегации и стабилизирует структуру композита в целом. Оба компонента вносят вклад в электрохимическую емкость за счет заряжения двойного электрического слоя, к которому присоединяется фарадеевская псевдоемкость проводящего полимера. Быстрый перенос ионов электролита в пористом электродном материале обеспечивает достижение высокой плотности тока заряда и разряда. Такой тип системы с двумя механизмами запасания энергии требует разработки высокоэффективных электродных

материалов [40–44]. Однако ограниченная растворимость мономеров окислительной полимеризации в водных растворах кислот препятствует расширению области применения электроактивных полимеров. Большинство гибридных электродов получено на основе полианилина (**ПАНИ**). Стабильную работу и высокие электрохимические характеристики показал гибкий гибридный электрод на основе ПАНИ и ИК-ПАН-а. Поверхностная электрохимическая емкость составила 2.8 Ф/см^2 при 100%-ной кулоновской эффективности в 1 М серной кислоте [45].

Ранее нами показана эффективность использования полидифениламин-2-карбоновой кислоты (**ПДФАК**) в качестве полимерного компонента гибридного электродного материала для суперконденсаторов [46–48]. ПДФАК – синтезированная авторами сопряженная поликислота, химическая структура которой сильно зависит от pH реакционной среды синтеза [49]. Наличие активных функциональных групп NH и COOH определяет электронное взаимодействие между углеродным наноматериалом и полимером и через основную полимерную цепь, и с участием боковых заместителей. В полимерном компоненте имеется возможность координации углеродных наночастиц не только по аминным, но и по карбоксильным группам. Более того, наличие карбоксильных групп затрудняет агрегирование полимерных цепей. Стерические затруднения, вызванные группами COOH, способствуют формированию более рыхлой структуры, что облегчает проникновение электролита.

Ранее нами получены гибридные материалы ИК-ПАН-а/ПДФАК с различной химической структурой полимерного компонента методом *in situ* окислительной полимеризации дифениламин-2-карбоновой кислоты (ДФАК) в присутствии ИК-ПАН-а в кислой и щелочной средах [50]. ИК-ПАН, выщелачиваемый для формирования высокопористой структуры, адсорбирует часть полимерной фазы, что приводит к общему разрыхлению композита. Быстрый перенос ионов электролита в пористом электродном материале способствует достижению высокой плотности тока заряда и разряда. Использование гибких полосок анодированной графитовой фольги (АГФ) с шероховатой поверхностью в качестве токоотвода способствует значительному улучшению электрохимических характеристик электроактивных композитных покрытий за счет хорошей адгезии [45].

В настоящей работе впервые исследовано в органическом электролите 1 М LiClO₄ в пропиленкарбонате электрохимическое поведение ИК-ПАН-а на гладкой (стеклоуглерод (СУ)) и шероховатой (АГФ) поверхностях, гибридных полимер-углеродных композитов на основе ИК-ПАН-а в качестве пористого N-допированного углеродного компонента и ПДФАК в качестве полимерного компонента на СУ, проведено сопоставление с результатами, полученными на гибких полосках АГФ с развитой пористой разрыхленной поверхностью. Впервые исследовано влияние термообработки на электрохимические характеристики гибридных электродов, что важно для создания суперконденсаторов, эксплуатируемых при повышенных

температурах. Работа с органическими электролитами открывает перспективы создания гибридных устройств, сочетающих в себе преимущества литиевых батарей и суперконденсаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифениламин-2-карбоновую кислоту (**ДФАК**) ($C_{13}H_{11}O_2N$) (ч.д.а.), хлороформ (х.ч.), аммиак водный (х.ч.), серную кислоту (х.ч.), муравьиную кислоту (ч.д.а.), $(NH_4)_2SO_4$ (“Fisher Chemical”) использовали без дополнительной очистки. Пропиленкарбонат сушили над молекулярными ситами. Безводный перхлорат $LiClO_4$ (“Aldrich”) сушили в вакууме при $120\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 суток. Электролит, приготовленный в 1 М растворе $LiClO_4$ в пропиленкарбонате, хранили под аргоном. Персульфат аммония (ч.д.а.) очищали перекристаллизацией из дистиллированной воды. Стеклоуглеродные пластины марки СУ-2000 (Открытое акционерное общество “НИИГрафит”) размером 0.5×3 см полировали алмазной пастой типа АСМ-3/2. Для получения АГФ использовали графитовую фольгу (Общество с ограниченной ответственностью “Унихимтек”). Полоски графитовой фольги размером 0.5×5 см подвергали анодной обработке в 0.1 М $(NH_4)_2SO_4$ водном электролите в течение 4 мин при 3.0 В и 0.3 А.

Пиролизированный под действием ИК-излучения полиакрилонитрил, активированный обработкой КОН (ИК-ПАН-а), синтезировали согласно методике, описанной в работе [29].

Композиты ИК-ПАН-а/ПДФАК получали окислительной полимеризацией ДФАК в присутствии ИК-ПАН-а двумя способами в гомогенной кислой среде (ИК-ПАН-а/ПДФАК_к) и в гетерофазной системе в щелочной среде (ИК-ПАН-а/ПДФАК_щ) согласно методике [50]. Содержание ИК-ПАН-а составляло 10 мас. % от массы мономера.

Композиты ИК-ПАН-а/ПДФАК подвергали ИК-нагреву на автоматизированной установке ИК-нагрева [29] в атмосфере азота при 350 °С в течение 10 мин. Композиты обозначены как ИК-ПАН-а/ПДФАК_{к-ИК} и ИК-ПАН-а/ПДФАК_{щ-ИК}.

Для приготовления электродных материалов на подложки СУ и АГФ наносили электроактивные покрытия из суспензий ИК-ПАН-а или нанокompозитов в муравьиной кислоте по методике, приведенной в работе [48].

Циклические вольтамперограммы и гальваностатические кривые заряда–разряда в диапазоне потенциалов $-0.5...+1.4$ В регистрировали с помощью потенциостата IPC-Compact P-8 (“Элинс”). Электрохимические измерения проводили в герметичной трехэлектродной ячейке в атмосфере аргона в 1 М растворе LiClO_4 в пропиленкарбонате. Вспомогательным электродом служила платиновая пластина (1 см²). В качестве электрода сравнения использовали Ag/AgCl .

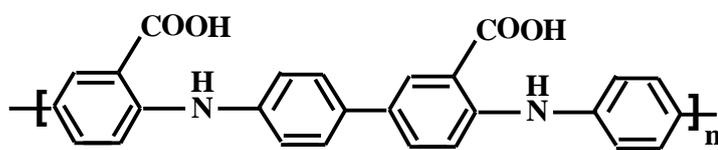
Кулоновскую эффективность η , удельную поверхностную емкость C_s и удельную весовую емкость C_w рассчитывали из циклических вольтамперограмм и гальваностатических зарядно-разрядных кривых, как описано в работе [46]. Электропроводность измеряли с помощью четырехточечного зонда Miller FPP-5000.

Электронно-микроскопические исследования осуществляли на растровом электронном автоэмиссионном микроскопе “Supra 25” фирмы “Carl Zeiss” (Германия).

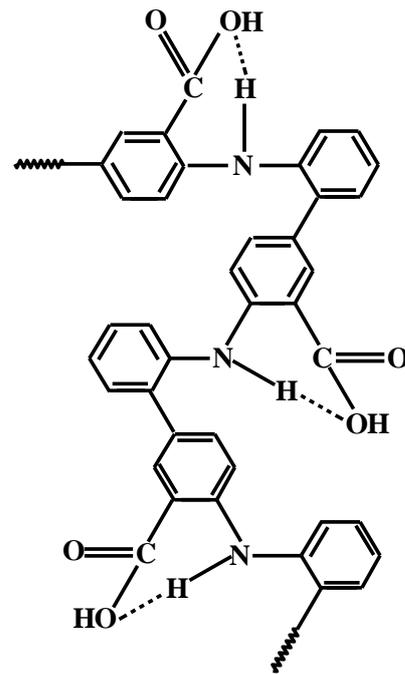
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гибридные электроды представляют собой гибкие полоски АГФ со сформированными на разрыхленной поверхности электроактивными слоями стабильных суспензий ИК-ПАН-а или композитов на основе ПДФАК с ИК-ПАН-а. Суспензии композитов в муравьиной кислоте, наносимые на АГФ, впитываются поверхностью подложки, проникая в приповерхностные слои. Наличие кислородсодержащих групп на шероховатой поверхности АГФ обеспечивает хорошую адгезию электроактивных покрытий.

Ниже представлена химическая структура полимеров ДФАК.



ПДФАК_к



ПДФАК_м

Впервые синтезированная авторами поликислота ПДФАК хорошо адсорбируется на ИК-ПАН-а за счет π -стэкинга и водородных связей с кислородсодержащими группами на поверхности высокопористого углерода.

ИК-ПАН-а получали в условиях пиролиза полиакрилонитрила в присутствии гидроксида калия под действием ИК-излучения. Стадия термостабилизации при 200 °С предотвращает гидролиз ПАН в щелочной среде за счет структурирования путем циклизации. При 800 °С ИК-пиролиз термостабилизированного ПАН в присутствии КОН приводит к образованию пористого углеродного материала с высокоразвитой поверхностью (2438 м²/г), допированного азотом [29].

С целью получения термостойких гибридных электродных покрытий композиты ИК-ПАН-а/ПДФАК подвергали ИК-нагреву. Для предотвращения

деструкции полимерной цепи температуру ИК-нагрева определяли по данным ТГА [50], показавшим, что как для ИК-ПАН-а/ПДФАК_к, так и для ИК-ПАН-а/ПДФАК_ш потеря массы при 350 °С в инертной атмосфере составляет менее 30%. ИК-нагрев полученных материалов при 350 °С приводит к значительному повышению их термических свойств. Процессы деградации ИК-нагретых композитов начинаются при температуре выше 430 °С.

Согласно данным СЭМ [29], высокопористый ИК-ПАН-а имеет губчатую структуру с кавернами (полостями), имеющими размеры от 5 до 20 мкм, в стенках которых имеются многочисленные микропоры. В процессе синтеза композитов губчатая структура ИК-ПАН-а заполняется раствором мономера с последующим образованием на его поверхности полимерного слоя, морфология которого зависит от условий синтеза [50]. После ИК-нагрева композитного порошка ИК-ПАН-а/ПДФАК_к полимерное покрытие на ИК-ПАН-а сохраняет глобулярное строение, однако происходит укрупнение частиц (рис. 1а). При ИК-нагреве композита ИК-ПАН-а/ПДФАК_ш слой ИК-ПАН-а разделяется на крупные уплотненные объемные фрагменты ИК-ПАН-а, покрытые полимером, морфология которых не просматривается (рис. 1б).

Рис.1

В работе изучено электрохимическое поведение электроактивных покрытий на основе ИК-ПАН-а и его полимер-углеродных композитов в 1 М органическом апротонном электролите LiClO₄ в пропиленкарбонате. При

нанесении электроактивных покрытий, приготовленных из суспензий композитов в муравьиной кислоте, на разрыхленные функционализированные полоски АГФ значительная часть суспензии впитывается в приповерхностный слой. Окислительно-восстановительные переходы композитных покрытий на основе ПДФАК с ИК-ПАН-а на шероховатой поверхности АГФ четко не видны. В связи с этим для демонстрации структурных особенностей композитных покрытий использовали гладкую поверхность СУ.

Структурные особенности композитных покрытий на основе ПДФАК и ИК-ПАН-а, нанесенных в виде суспензий в муравьиной кислоте на гладкую поверхность СУ, отражаются на циклических вольтамперограммах. На рис. 2 представлены циклические вольтамперограммы ИК-ПАН-а и композитных покрытий ИК-ПАН-а/ПДФАК до и после ИК-нагрева при скорости сканирования потенциала 20 мВ/с в области потенциалов от -0.5 В до $+1.3$ В. Как видно на рис. 2а, циклическая вольтамперограмма для ИК-ПАН-а на СУ имеет прямоугольную форму и отражает емкостное поведение двойного электрического слоя. Форма циклической вольтамперограммы композитного покрытия ИК-ПАН-а/ПДФАК_к на СУ (рис. 2б) идентична форме полимерного покрытия ПДФАК_к [46]. При введении ИК-ПАН-а в полимерную матрицу улучшается обратимость переходов. Разница между анодными и катодными пиками 170 мВ для композита, тогда как для полимера 240 мВ. Для композитного электрода СУ/ИК-ПАН-а/ПДФАК_к

Рис.2

увеличивается кулоновская эффективность η до 97%, а для СУ/ПДФАК_к величина η составляет 84%.

На циклической вольтамперограмме композитного электрода СУ/ИК-ПАН-а/ПДФАК_ш наблюдается размытый анодный пик в области от 0.74 до 1.0 В и соответствующие ему катодные пики при 0.77 В, а также широкий пик в области от +0.1 В до -0.3 В, отражающие редокс-переходы в ПДФАК_ш при взаимодействии с поверхностью ИК-ПАН-а (рис. 2в). При циклировании уменьшаются анодные и катодные токи из-за перехода электроактивной массы в электролит вследствие плохой адгезии к гладкой подложке СУ. Электролит окрашивается в малиновый цвет. Различие в адгезии вследствие π -стэкинга ароматических фрагментов полимеров и поверхности СУ, возможно, обусловлено различной конфигурацией полимерных цепей при синтезе в щелочной и кислой средах.

Морфологические изменения в композитах при ИК-нагреве сказываются на электрохимических характеристиках. Катодные и анодные токи ИК-ПАН-а/ПДФАК_{ИК} резко уменьшились (рис. 2г, 2д) по сравнению с исходными образцами ИК-ПАН-а/ПДФАК. При циклировании анодные токи продолжают падать, в то время как катодные токи подрастают. При этом кулоновские эффективности η снижаются до 55% для ИК-ПАН-а/ПДФАК_{к-ИК} и до 83% для ИК-ПАН-а/ПДФАК_{ш-ИК}. Форма циклической вольтамперограммы композита ИК-ПАН-а/ПДФАК_{ш-ИК} отражает основной вклад емкости двойного электрического слоя. Для ИК-ПАН-а/ПДФАК_{к-ИК}

сохраняется обратимый редокс- переход. Из-за морфологических изменений, происходящих в ИК-ПАН-а/ПДФАК_щ при ИК-нагреве, затрудняется диффузия противоионов внутрь плотных композитных покрытий.

Как было показано в работе [50], ИК-нагрев композитов при 350 °С приводит к изменениям химической структуры полимерного компонента, вызванным дегидрированием фениленаминовых фрагментов с образованием связей C=N и частичным удалением карбоксильных групп.

При ИК-нагреве образцов наблюдаются изменения и в углеродном компоненте. ИК-нагрев способствует снижению содержания кислорода в поверхностной структуре ИК-ПАН-а. После ИК-нагрева композитов при 350 °С проводимость ИК-ПАН-а/ПДФАК_{щ-ИК} увеличивается незначительно от 1.5×10^{-10} до 8.1×10^{-10} См/см, а проводимость ИК-ПАН-а/ПДФАК_{к-ИК} резко падает с 1.3×10^{-5} до 3.4×10^{-10} См/см (табл. 1). Резкое уменьшение проводимости композита, полученного в кислой среде, связано с удалением допанта (HSO_4^-) при ИК-нагреве. На циклической вольтамперограмме ИК-ПАН-а/ПДФАК_{к-ИК} это проявляется в значительном снижении анодного и катодного токов.

Из-за разной растворимости электроактивных масс и плохой адгезии полимерных и композитных покрытий к подложке СУ не представляется возможным точно рассчитать из циклических вольтамперограмм их электрохимические емкости. Для приблизительной их оценки представлены поверхностные C_s и весовые C_w емкости для СУ/ИК-ПАН-а (0.19 мг),

СУ/ПДФАК_к (0.31 мг) и СУ/ИК-ПАН-а/ПДФАК_к (0.28 мг), на циклических вольтамперограммах которых наблюдается замедление падения токов при циклировании. Емкости C_w полимерных покрытий на СУ соизмеримы и составляют 13 Ф/г (СУ/ПДФАК_к) и 10 Ф/г (СУ/ПДФАК_ш). Электродный материал с композитным покрытием обладает большей емкостью до 19 Ф/г (СУ/ИК-ПАН-а/ПДФАК_к) из-за присутствия в полимерной матрице активированного углеродного компонента. Циклическая вольтамперограмма СУ/ИК-ПАН-а устойчива при циклировании. Удельная весовая емкость C_w СУ/ИК-ПАН-а равна 21 Ф/г в литиевом органическом электролите.

Характерно, что при использовании АГФ в качестве токоотвода резко улучшаются электрохимические характеристики исследованных электроактивных покрытий по сравнению с тем, что имеет место при использовании подложки СУ. На рис. 3 приведены циклические вольтамперограммы электродных материалов на основе АГФ, снятые при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с в 1 М LiClO₄ в пропиленкарбонате в области потенциалов -0.5...+1.4 В. При выбранной более медленной скорости развертки потенциала противоионы имеют достаточно времени для подхода к электроактивным местам, которые недоступны при более высоких скоростях из-за временных ограничений [52]. При циклировании циклические вольтамперограммы электродов стабильны. Падение анодных и катодных токов не наблюдается. Растворения электроактивной массы покрытий не происходит, что обусловлено хорошей адгезией к разрыхленной

Рис.3

функционализированной поверхности АГФ из-за проникновения в приповерхностные слои.

На циклической вольтамперограмме электрода АГФ/ИК-ПАН-а (рис. 3а) наблюдается редокс-переход при 0.94 и 0.49 В, что подтверждает N-допирование ИК-ПАН-а. Форма циклической вольтамперограммы для всех исследованных композитных покрытий на основе ПДФАК и ИК-ПАН-а свидетельствует о преимущественном вкладе в удельную емкость заряжения двойного электрического слоя.

Поверхностные емкости C_s электродных покрытий на АГФ в 1 М LiClO₄ в пропиленкарбонате представлены в табл. 1. Ранее в работе [48] исследованы емкостные характеристики гибридных электродов АГФ/ИК-ПАН-а/ПДФАК. Анализ полученных результатов показал, что для композита ИК-ПАН-а/ПДФАК_щ поверхностная емкость увеличивается от 0.128 до 0.135 Ф/см², а для ИК-ПАН-а/ПДФАК_к наблюдается падение емкости от 0.135 до 0.129 Ф/см² по сравнению с полимерными покрытиями [46] из-за морфологических особенностей. При ИК-нагреве композитов ИК-ПАН-а/ПДФАК емкости покрытий ИК-ПАН-а/ПДФАК_{ИК} на АГФ уменьшаются на ~17% до 0.107–0.114 Ф/см² по сравнению с исходными композитами, что не так катастрофично, как при нанесении их на гладкую поверхность СУ, где анодные и катодные токи резко уменьшаются. Кулоновская эффективность η электродов АГФ/ИК-ПАН-а/ПДФАК_{ИК} близка к 100%.

При использовании АГФ в качестве токоотвода для покрытия ИК-ПАН-а емкостные характеристики значительно улучшаются. Удельные весовые емкости C_w АГФ/ИК-ПАН-а достигают 140, 116 и 88 Ф/г при токах заряда-разряда 0.5, 1.5, 3.0 мА/см соответственно (табл. 2).

Потери емкостей композитных материалов на основе ИК-ПАН-а с различным химическим строением полимерного компонента ПДФАК при заряде-разряде малым током 0.5 мА/см² в течение первых 10 циклов составляют от 7 до 9%, после десятого цикла падение емкости не наблюдается.

Ранее нами было показано, что емкости полимерных покрытий на АГФ при соизмеримых весах примерно одинаковы и составляют 483, 258, 150 Ф/г для ПДФАК_к и 469, 263 и 156 Ф/г для ПДФАК_ш при токах заряда-разряда 0.5, 1.5 и 3 мА/см² [46].

В композитном покрытии ИК-ПАН-а/ПДФАК_ш, электрохимическая емкость при плотности тока 0.5 мА/см² практически не меняется по сравнению с полимерным покрытием, но емкости при 1.5 и 3 мА/см² увеличиваются до 367 и 261 Ф/г соответственно [48], что может быть связано с рыхлой морфологией, облегчающей транспорт электролита.

Для композитного покрытия ИК-ПАН-а/ПДФАК_к емкости уменьшаются до 247, 178 и 122 Ф/г [48], т.е. при 0.5 мА/см² емкость композитного покрытия ИК-ПАН-а/ПДФАК_к падает почти в 2 раза по сравнению с полимерным покрытием ПДФАК_к. Электропроводность

композита, полученного в кислой среде, на пять порядков выше за счет допирования анионами HSO_4^- . Однако это не способствует увеличению емкостных характеристик в ИК-ПАН-а/ПДФАК_к. Такое резкое уменьшение емкостей при введении ИК-ПАН-а в полимерную матрицу ПДФАК_к, по-видимому, обусловлено морфологическими особенностями композита. При синтезе композита в кислой среде на ИК-ПАН-а образуется сплошное плотное полимерное покрытие, имеющее глобулярное строение, за счет чего уменьшается площадь поверхности композита и затрудняется диффузия противоионов в объем электроактивного материала.

ИК-нагрев композитов ИК-ПАН-а/ПДФАК позволяет получить термостойкие материалы для гибридных электродных покрытий. Однако емкости композитных покрытий ИК-ПАН-а/ПДФАК_{ИК} существенно снижаются из-за морфологических изменений в ходе ИК-нагрева.

Происходящие при ИК-нагреве изменения структуры полимерного компонента за счет дегидрирования и частичного удаления карбоксильных групп, а также уплотнение образцов при удалении кислородсодержащих групп с поверхности ИК-ПАН-а приводит к уменьшению площади поверхности и количества пор для проникновения электролита и, как следствие, уменьшению емкостных характеристик композитных покрытий, подвергнутых ИК-нагреву. Для покрытия ИК-ПАН-а/ПДФАК_{к-ИК} на АГФ при токах заряда–разряда 0.5, 1.5 и 3.0 мА/см² емкости составляют 145, 72 и

31 Ф/г (рис. 4б). Для ИК-ПАН-а/ПДФАК_{ш-ИК} емкости составляют 276, 181 и 105 Ф/г (рис. 4в).

Помимо структурных и морфологических изменений, снижению емкости, по-видимому, способствует неравномерное распределение электроактивной массы при нанесении на подложку суспензии ИК-ПАН-а/ПДФАК_{ИК}.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые разработаны и исследованы электродные материалы для гибридных суперконденсаторов с литиевым апротонным электролитом, представляющие собой электроактивные покрытия на основе ИК-ПАН-а на гладкой поверхности СУ и рыхлой шероховатой гибкой подложке АГФ. Исследовано электрохимическое поведение композитных электродных материалов ИК-ПАН-а/ПДФАК на СУ в зависимости от структуры полимерного компонента. Введение проводящего углеродного компонента ИК-ПАН-а в полимерную матрицу ПДФАК улучшает электронную и ионную проводимость композита ИК-ПАН-а/ПДФАК за счет разрыхления полимерного покрытия и включения полимера в поры углеродного материала. Впервые исследовано электрохимическое поведение композитных покрытий ИК-ПАН-а/ПДФАК, подвергнутых ИК-нагреву, позволяющему получать термостойкие электроактивные материалы для гибридных электродных покрытий. При ИК-нагреве композитов емкости C_s покрытий ИК-ПАН-а/ПДФАК_{ИК} на АГФ падают на ~17% до 0.107–0.114 Ф/см² по

сравнению с исходными композитными покрытиями ИК-ПАН-а/ПДФАК, что связано с уплотнением электроактивного слоя, затрудняющим транспорт электролита. Удельные весовые электрохимические емкости C_w покрытия ИК-ПАН-а/ПДФАК_{к-ИК} на АГФ при токах заряда–разряда 0.5, 1.5 и 3.0 мА/см² составляют 145, 72 и 31 Ф/г соответственно. Для ИК-ПАН-а/ПДФАК_{щ-ИК} емкости $C_w = 276, 181$ и 105 Ф/г. Описанные гибридные электроактивные покрытия ИК-ПАН-а/ПДФАК_{ИК} на АГФ могут иметь перспективы использования в качестве гибких катодных электродов для суперконденсаторов и химических источников тока, эксплуатируемых при повышенных температурах.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” Института нефтехимического синтеза Российской академии наук и Аналитического центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-23-00444).

Таблица 1. Электрохимические характеристики электродных материалов в органическом электролите 1 М LiClO₄ в пропиленкарбонате, рассчитанные из кривых циклических вольтамперограмм

Электродные материалы	Проводимость покрытия σ^* , См/см	$Q_{\text{заряда}}$, мКл	$Q_{\text{разряда}}$, мКл	Кулоновская эффективность η , %	C_s , Ф/см ²
АГФ/ИК-ПАН-а	4.8	217.6	217.8	100	0.115
АГФ/ИК-ПАН-а/ПДФАК _к **	1.3×10^{-5}	241.8	244.34	100	0.129
АГФ/ИК-ПАН-а/ПДФАК _{к-ИК}	3.4×10^{-10}	198.3	202.7	100	0.107
АГФ/ИК-ПАН-а/ПДФАК _ш **	1.5×10^{-10}	257.4	256.4	99.6	0.135
АГФ/ИК-ПАН-а/ПДФАК _{ш-ИК}	8.1×10^{-10}	218.3	216.2	99	0.114

* σ – измерены с помощью четырехточечного зонда.

**Из работы [48].

Таблица 2. Электрохимические характеристики электродных материалов в органическом электролите 1 М LiClO₄ в пропиленкарбонате, рассчитанные из гальваностатических зарядно-разрядных кривых

Электродные материалы	Вес покрытия, мг	$I_{\text{заряда-разряда}}, \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$C_s, \text{Ф/см}^2$	$C_w^*, \text{Ф/Г}$
АГФ/ИК-ПАН-а	0.25	0.5	0.132	140
		1.5	0.075	116
		3.0	0.051	88
АГФ/ИК-ПАН-а/ПДФАК _к **	0.32	0.5	0.176	247
		1.5	0.103	178
		3.0	0.068	122
АГФ/ИК-ПАН-а/ПДФАК _{к-ИК}	0.29	0.5	0.139	145
		1.5	0.067	72
		3.0	0.038	31
АГФ/ИК-ПАН-а/ПДФАК _ш **	0.18	0.5	0.180	461
		1.5	0.112	367
		3.0	0.076	261
АГФ/ИК-ПАН-а/ПДФАК _{ш-ИК}	0.21	0.5	0.155	276
		1.5	0.084	181
		3.0	0.050	105

* C_w – рассчитаны из веса покрытия.

**Из работы [48].

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. Zhang X., Jiang C., Liang J., Wu W. // *J. Mater. Chem. A.* 2021. V. 9. P. 8099.
3. Zhao Z., Xia K., Hou Y., Zhang Q., Ye Z., Lu J. // *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. P. 12702.
4. Shao F., Niu Y., Li B., Li G., Yang Z., Su Y., Zhang Y., Hu N. // *Mater. Chem. Phys.* 2021. V. 273. P. 125128.
5. Anand S., Ahmad M.W., Abdullah Khamis Ali Al Saidi, Yang D.-J., Choudhury A. // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 254. P. 123480.
6. Wang S., Li Y., Xu Q., Fu Q., Guo X., Zheng Y., Zhang W., Cao Z., Li R., Ren J. // *Nanoscale.* 2022. V. 14. P. 15908.
7. Wang W., Sadak O., Guan J., Gunasekaran S. // *J. Energy Storage.* 2020. V. 30. P. 101533.
8. Li G., Ren M., Zhou H. // *Surf. Interfaces.* 2022. V. 30. P. 101874.
9. Zhang M., Wang X., Yang T., Zhang P., Wei X., Zhang L., Li H. // *Synth. Met.* 2020. V. 268. P. 116484.
10. Dong C., Zhang X., Yu Y., Huang L., Li J., Wu Y., Liu Z. // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. P. 11993.
11. Wang P., Wang Z., Zhang X., Liao Y., Duan W., Yue Y., Zhang Y. // *Energy Fuels.* 2023. V. 37. P. 5567.

12. *Hasan M.A.M., Wang Y., Bowen C.R., Yang Y.* // Nano-Micro Lett. 2021. V. 13. P. 82.
13. *Zhou D., Wang F., Zhao X., Yang J., Lu H., Lin L.Y., Fan L.Z.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 44883.
14. *Zhou D., Yang T., Yang J., Fan L.Z.* // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. P. 13267.
15. *Zhou D., Wang N., Yang T., Wang L., Cao X., Wang Z.L.* // Mater. Horiz. 2020. V. 7. P. 2158.
16. *Zhao Y., Liu C., Lu Q., Ahmad O., Pan X., Daria M.* // New Carbon Mater. 2022. V. 37. P. 875.
17. *Kumar R., Joanni E., Sahoo S., Shim J.-J., Tan W.K., Matsuda A., Singh R.K.* // Carbon. 2022. V. 193. P. 298.
18. *Zhang D., Tan C., Zhang W., Pan W., Wang Q., Li L.* // Molecules. 2022. V. 27. P. 716.
19. *Rajagopal S., Vallikkattil R.P., Ibrahim M.M., Velez D.G.* // Condens. Matter. 2022. V. 7. P. 6.
20. *Simon P., Gogotsi Y.* // Nat. Mater. 2020. V. 19. P. 1151.
21. *Lv H., Pan Q., Song Y., Liu X.-X., Liu T.* // Nano-Micro Lett. 2020. V. 12. P. 118.
22. *Khan R., Nishina Y.* // Nanoscale. 2021. V. 13. P. 36.
23. *Shao H., Wu Y.-C., Lin Z., Taberna P.-L., Simon P.* // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. P. 3005.

24. *Pattanayak B., Le P.-A., Panda D., Simanjuntak F.M., Wei K.-H., Winie T., Tseng T.-Y.* // RSC Adv. 2022. V. 12. P. 27082.
25. *Zhang T., Yue H., Gao X., Yao F., Chen H., Lu X., Wang Y., Guo X.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 3304.
26. *Feng X., Bai Y., Liu M., Li Y., Yang H., Wang X., Wu C.* // Energy Environ. Sci. 2021. V. 14. P. 2036.
27. *Yu Q., Wang Y., Meng M., Shen S., Tang Z., Yang J.* // New Carbon Mater. 2022. V. 37. P. 575.
28. *Dai H., Su S., Cui Y., Lin Y., Zhang L., Zhu X.* // Mater. Chem. Phys. 2023. V. 304. P. 127893.
29. *Efimov M.N., Vasilev A.A., Muratov D.G., Baranchikov A.E., Karpacheva G.P.* // J. Environ. Chem. Eng. 2019. V. 7. P. 103514.
30. *Efimov M.N., Sosenkin V.E., Volfkovich Y.M., Vasilev A.A., Muratov D.G., Baskakov S.A., Efimov O.N., Karpacheva G.P.* // Electrochem. Commun. 2018. V. 96. P. 98.
31. *Zhao C., Jia X., Shu K., Yu C., Wallace G.G., Wang C.* // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. P. 4677.
32. *Han C., Tong J., Tang X., Zhou D., Duan H., Li B., Wang G.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 10479.
33. *Chen J.-J., Fan L.-Q., Wu Z.-X., Deng X.-G., Tang T., Huang Y.-F., Wu J.-H.* // Electrochim. Acta. 2022. V. 434. P. 141340.

34. *Sahoo S., Kumar R., Joann E., Singh R.K., Shim J.-S. // J. Mater. Chem. A. 2022. V. 10. P. 13190.*
35. *Jiang Y., Ji J., Huang L., He C., Zhang J., Wang X., Yang Y. // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 44688.*
36. *Vengadesan K., Madaswamy S.L., Lee S.C., Siddiqui M.R., Dhanusuraman R., Ponnusamy V.K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. P. 21018.*
37. *Kuznetsova L.S., Arlyapov V.A., Plekhanova Y.V., Tarasov S.E., Kharkova A.S., Saverina E.A., Reshetilov A.N. // Polymers. 2023. V. 15. P. 3783.*
38. *Shalini V., Roghan R.K., Santhosh N.S., Archana J. Ikeda H., Harish S., Navaneethan M. // Mater. Chem. Phys. 2023. V. 306. P. 128022.*
39. *Hong X., Fu J., Liu Y., Li S., Liang B. // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 258. P. 123999.*
40. *Patra A., Namsheer K., Jose J.R., Sahoo S., Chakraborty B., Rout C.S. // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. P. 25852.*
41. *Ahmad H., Khan R.A., Koo B.H., Alsalmeh A. // RSC Adv. 2022. V. 12. P. 15593.*
42. *Ahmad Z., Kim W., Santosh Kumar S., Yoon T.-H., Lee J.-S. // ACS Appl. Energy Mater. 2020. V. 3. P. 6743.*
43. *Amirabad T.N., Ensafi A.A., Mousaabadi K.Z., Rezaei B., Demir M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. P. 29471.*
44. *Bindu M., Pradeepan Periyat. // Mater. Adv. 2023. V. 4. P. 2730.*

45. *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.
46. *Tkachenko L.I., Ozkan S.Zh., Efimov O.N., Karpacheva G.P., Nikolaeva G.V., Kostev A.I., Dremova N.N., Kabachkov E.N.* // *React. Funct. Polym.* 2022. V. 173. P. 105225.
47. *Ozkan S.Zh., Tkachenko L.I., Efimov O.N., Karpacheva G.P., Nikolaeva G.V., Kostev A.I., Dremova N.N., Kabachkov E.N.* // *Polymers.* 2023. V. 15. P. 1896.
48. *Ozkan S., Tkachenko L., Petrov V., Efimov O., Karpacheva G.* // *Molecules.* 2023. V. 28. P. 5093.
49. *Ozkan S.Zh., Ereemeev 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.
50. *Ozkan S.Zh., Petrov V.A., Efimov M.N., Vasilev A.A., Muratov D.G., Sadovnikov A.A., Bondarenko G.N., Karpacheva G.P.* // *Polymers.* 2023. V. 15. P. 441.
51. *Tkachenko L.I., Nikolaeva G.V., Ryabenko A.G., Dremova N.N., Yakuschenko I.K., Yudanova E.I., Efimov O.N.* // *Russ. J. Electrochem.* 2018. V. 54. P. 1222.
52. *Li Y., Kang Z., Yan X., Cao S., Li M., Liu Y., Liu S., Sun Y., Zheng X., Zhang Y.* // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. P. 22559.
53. *Hong X., Zhang B., Murphy E., Zou J., Kim F.* // *J. Power Sources.* 2017. V. 343. P. 60.

Подписи к рисункам

Рис. 1. СЭМ-изображения ИК-ПАН-а/ПДФАК_{к-ИК} (а) и ИК-ПАН-а/ПДФАК_{щ-ИК} (б). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Рис. 2. Циклические вольтамперограммы электродов СУ/ИК-ПАН-а (а), СУ/ИК-ПАН-а/ПДФАК_к (б), СУ/ИК-ПАН-а/ПДФАК_щ (в), СУ/ИК-ПАН-а/ПДФАК_{к-ИК} (г) и СУ/ИК-ПАН-а/ПДФАК_{щ-ИК} (д) при 20 мВ/с. Вес электроактивного покрытия составляет 0.19 (а), 0.28 (б), 0.47 (в), 0.29 (г) и 0.20 мг (д).

Рис. 3. Циклические вольтамперограммы электродов АГФ/ИК-ПАН-а (а), АГФ/ИК-ПАН-а/ПДФАК_{к-ИК} (б) и АГФ/ИК-ПАН-а/ПДФАК_{щ-ИК} (в) при 5 мВ/с. Вес электроактивного покрытия составляет 0.25 (а), 0.29 (б) и 0.21 мг (в). $Q_k = 217.8$ (а), 202.7 (б) и 216.2 мКл (в); $Q_a + 217.6$ (а), 198.3 (б) и 218.3 мКл (в).

Рис. 4. Гальваностатические зарядно-разрядные кривые АГФ/ИК-ПАН-а (а), АГФ/ИК-ПАН-а/ПДФАК_{к-ИК} (б) и АГФ/ИК-ПАН-а/ПДФАК_{щ-ИК} (в) при 0.5 (1), 1.5 (2) и 3.0 мА/см² (3).

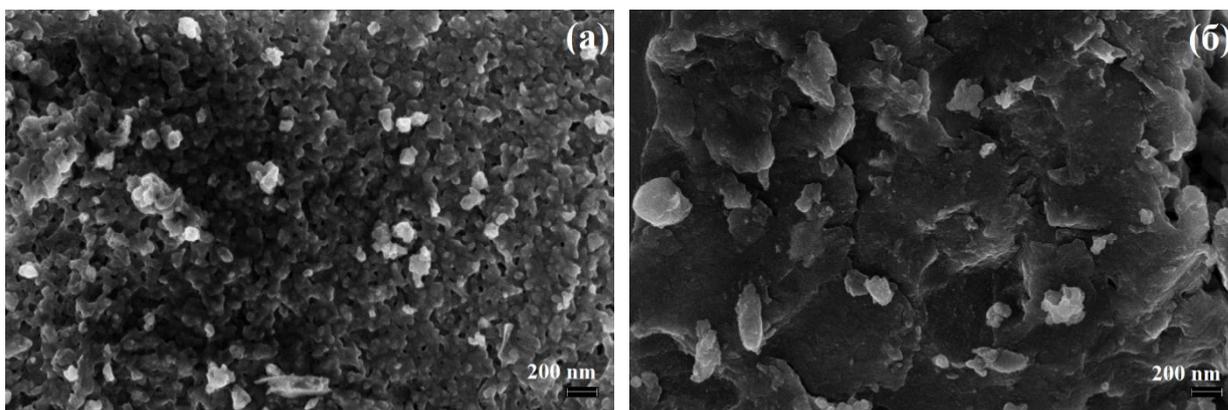


Рис. 1.

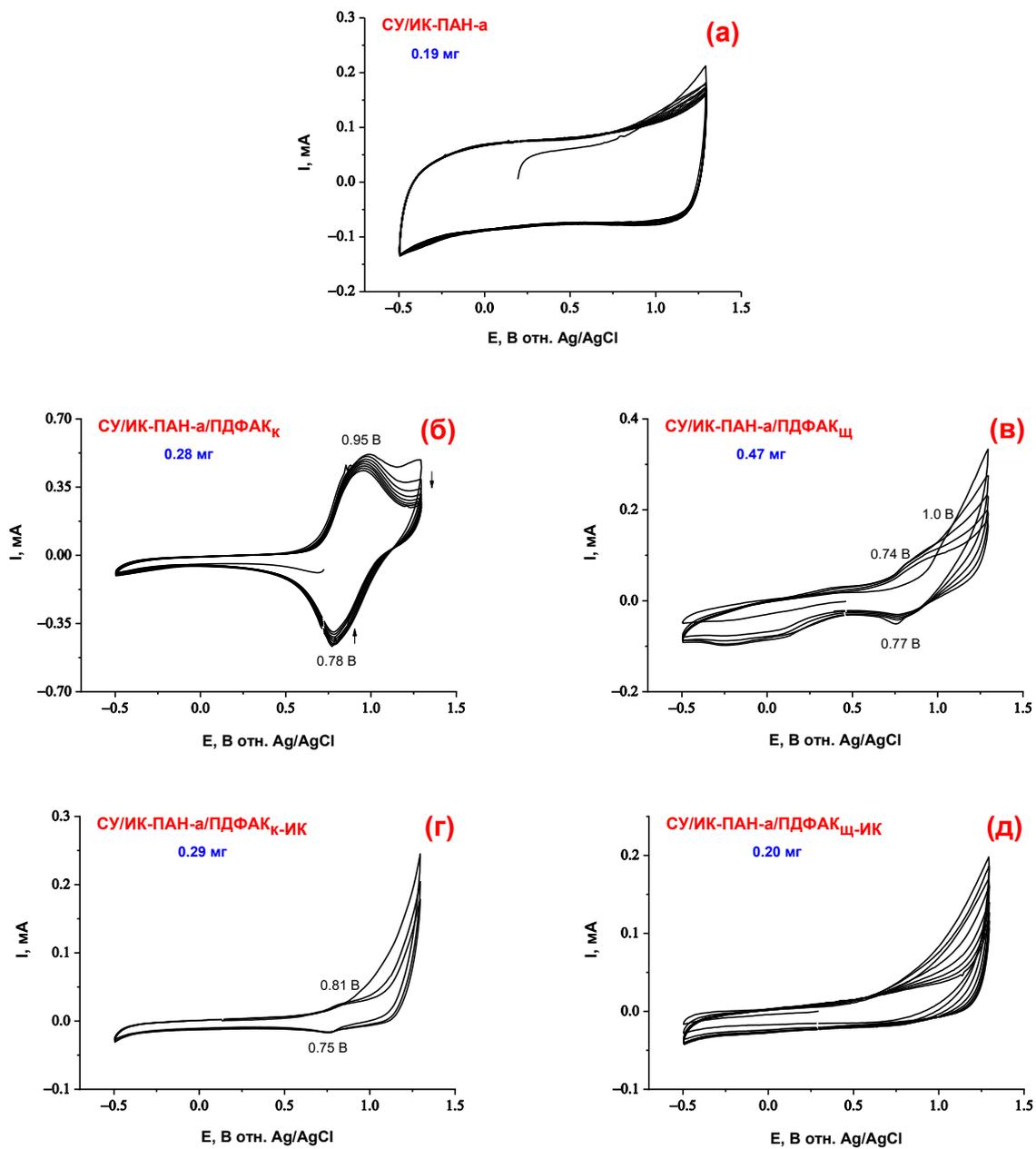


Рис. 2.

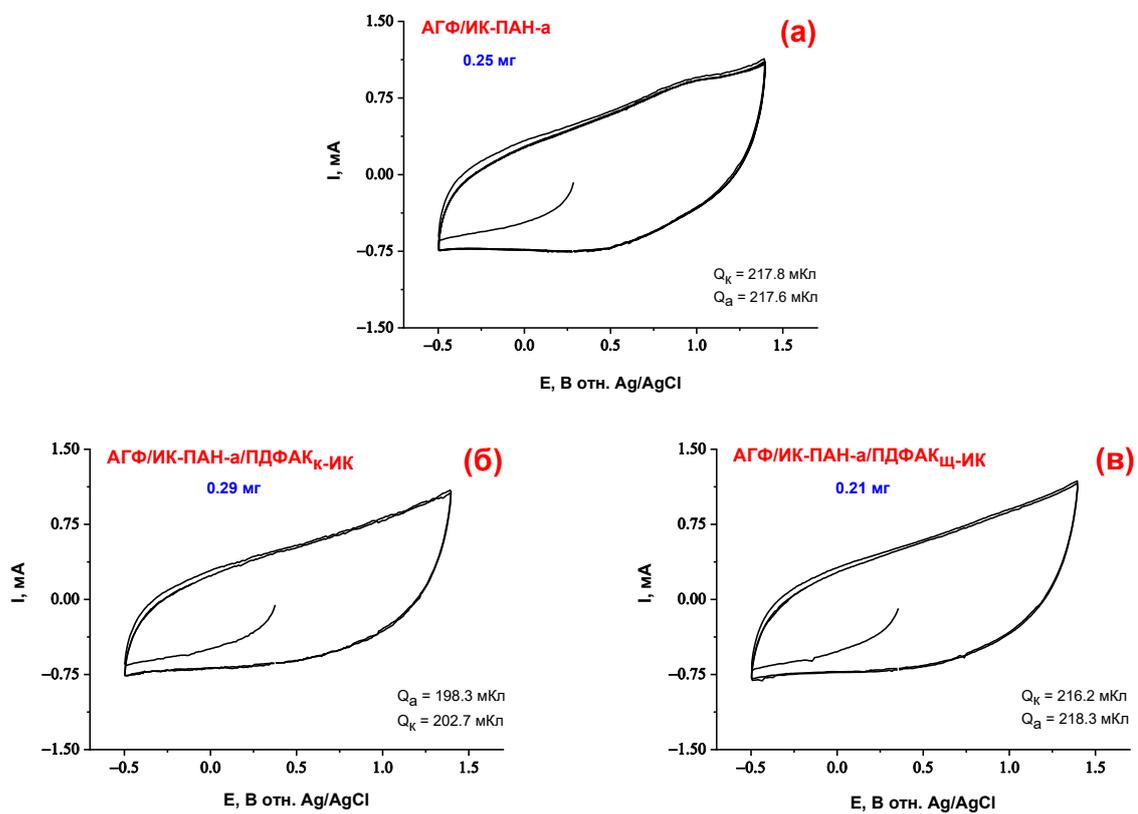


Рис. 3.

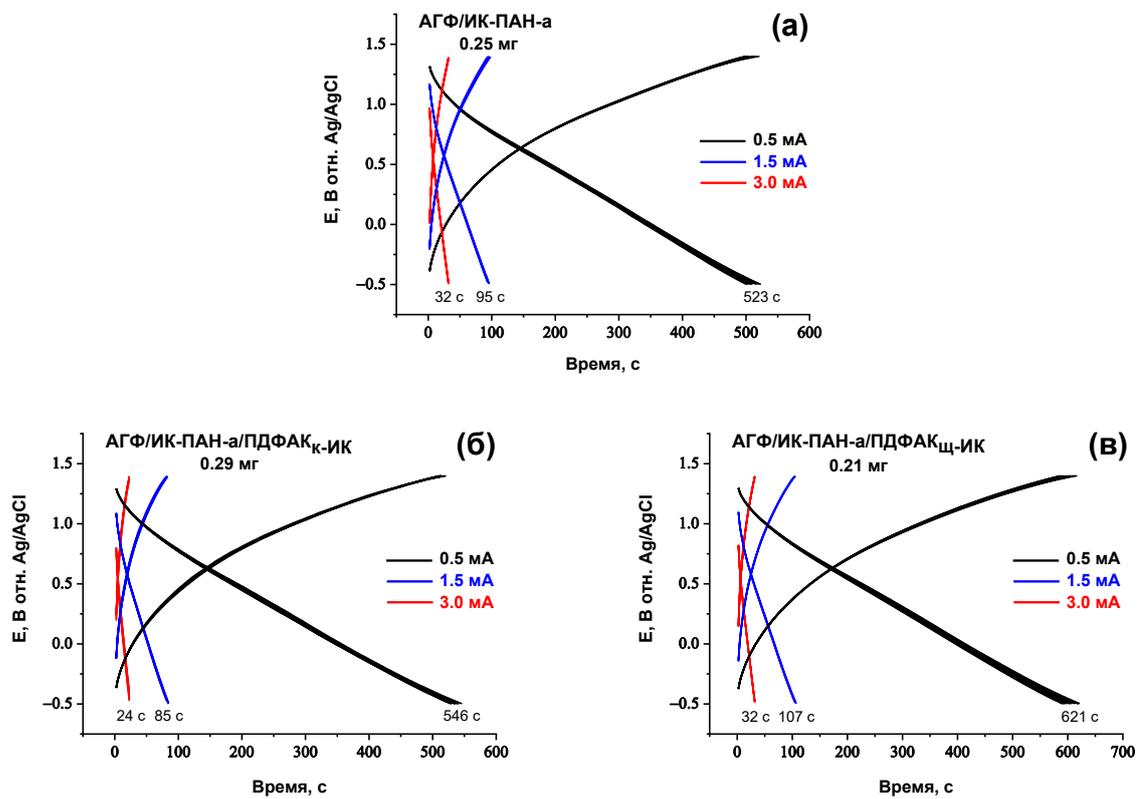


Рис. 4.

