

PACS numbers: 68.37.Hk, 78.30.Na, 78.67.Sc, 78.67.Wj, 81.05.ue, 82.45.Yz, 82.47.Uv

## **Новые композитные материалы на основе восстановленного оксида графена и полианилина в суперконденсаторах высокой ёмкости**

С. А. Баскаков, А. Д. Золотаренко<sup>\*</sup>, Ю. В. Баскакова, Ю. М. Шульга, Д. В. Щур<sup>\*</sup>, И. Е. Кузнецов<sup>\*\*\*</sup>, О. Н. Ефимов, А. Л. Гусев<sup>\*\*</sup>, С. В. Дорошенко<sup>\*</sup>

*Институт проблем химической физики РАН,  
просп. Акад. Семёнова, 1,*

*142432 Черноголовка, Московская область, Россия*

*<sup>\*</sup>Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,  
ул. Кржижановского, 3,  
03142 Киев, Украина*

*<sup>\*\*</sup>Научно-технический центр «ТАТА»,  
ул. Московская, 29,*

*607183 Саров, Нижегородская обл., Россия*

*<sup>\*\*\*</sup>Ивановский государственный университет,  
ул. Ермака, 39,  
153025 Иваново, Россия*

Разработаны методики получения композитов на основе восстановленного СВЧ-облучением оксида графена и сопряжённого полимера — полианилина (ПАни-ВОГ), обладающих высокой удельной ёмкостью при их использовании в качестве электродов суперконденсаторов. Проведено исследование структуры и физико-химических свойств композитов различного процентного состава с помощью методов элементного анализа, ИК- и КР-спектроскопии и электронной микроскопии. Показано, что ВОГ обладает высокой стабильностью при длительном циклировании в режиме заряд–разряд, но низкими показателями ёмкости ( $\cong 22$  Ф/г); чистый ПАни, наоборот, имеет высокую удельную ёмкость в пределах 800–850 Ф/г и недостаточную устойчивость при заряд-разрядном циклировании. Ёмкостные показатели и стабильность при продолжительных гальваностатических испытаниях композитов ПАни-ВОГ занимают промежуточные значения по сравнению с составляющими их компонентами. Из трёх исследованных композитов наиболее устойчивым к циклированию и обладающим приемлемыми ёмкостными показателями (более 300 Ф/г) является состав 70 вес.% ПАни и 30 вес.% ВОГ.

Розроблено методики одержання композитів на основі відновленого НВЧ-

опроміненням оксиду графену і сполученого полімеру — поліаніліну (ПАні-ВОГ), що володіють високою питомою місткістю при їх використанні в якості електродів суперконденсаторів. Проведено дослідження структури і фізико-хімічних властивостей композитів різного процентного складу за допомогою методів елементного аналізу, ІЧ- і КР-спектроскопії й електронної мікроскопії. Показано, що ВОГ володіє високою стабільністю при тривалому циклюванні в режимі заряд-розряд, але низькими показниками місткості ( $\cong 22$  Ф/г); чистий ПАні, навпаки, має високу питому місткість в межах 800–850 Ф/г і недостатню стійкість при заряд-розрядному циклюванні. Місткісні показники і стабільність при тривалих гальваностатичних випробуваннях композитів ПАні-ВОГ мають проміжні значення в порівнянні з компонентами, які складають їх. З трьох досліджених композитів найбільш стійким до циклювання і таким, що володіє прийнятними місткісними показниками (більше 300 Ф/г), є склад із 70 ваг.% ПАні і 30 ваг.% ВОГ.

The composites of polyaniline with reduced graphene oxide (PAni-RGO) are obtained. The structure and physicochemical properties of the composites are studied by means of the methods of elemental analysis, IR and Raman spectroscopy, and electron microscopy. The composites are also tested as electrodes for supercapacitors. As shown, the RGO has high stability during prolonged charge-discharge cycling, but low specific capacitance ( $\cong 22$  F/g), and vice versa, the PAni has a high specific capacitance (800 F/g), but low stability in the charge-discharge cycling. Capacitance and stability of the PAni-RGO composites take intermediate values as compared with their constituents. As revealed, the composition of 70 wt.% PAni and 30 wt.% RGO is the most stable in cycling. The specific capacitance for this composition is found to be 300 F/g.

**Ключевые слова:** восстановленный оксид графена, полианилин, суперконденсатор, композиты.

*(Получено 5 декабря 2014 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Суперконденсаторы (СК), также известные как ионисторы, — это устройства для аккумуляции электрической энергии, принцип действия которых основан на обратимом образовании двойного электрического слоя (ДЭС) на границе электрод/электролит (рис. 1), поэтому их называют ещё электрохимическими конденсаторами. ДЭС можно рассматривать как конденсатор с двумя обкладками, ёмкость которого пропорциональна площади обкладок и обратно пропорциональна расстоянию между ними.

Поскольку толщина ДЭС (то есть расстояние между обкладками конденсатора) крайне мала (несколько нанометров), запасённая СК энергия может, как минимум, в тысячу раз превышать энергию, накопленную электрическим конденсатором при той же массе и

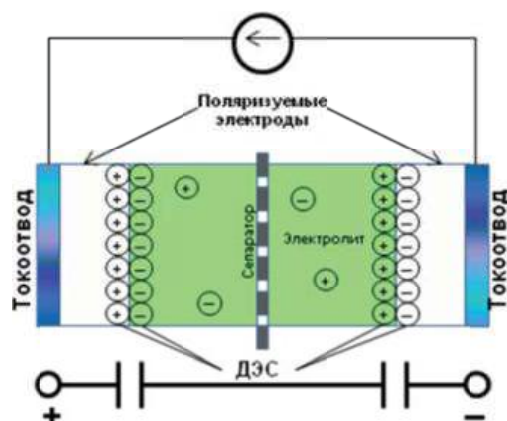


Рис. 1. Схематическое устройство СК с двойным электрическим слоем.

размерах, благодаря чему СК и получили приставку «супер-». СК занимают промежуточную нишу между аккумуляторными батареями и электрическими конденсаторами, первые обладают высокой электрической ёмкостью, а последние способны давать высокую импульсную мощность за короткий промежуток времени. Из преимуществ СК перед другими аккумулирующими устройствами стоит отметить высокую скорость заряда–разряда, способность выдерживать сотни тысяч циклов заряд–разряд (могут работать более 20 лет в режиме постоянной нагрузки), малый вес, низкую токсичность и взрывобезопасность.

Потенциальные области применения СК чрезвычайно разнообразны. СК являются идеальными для портативной электроники, автомобильных систем управления, беспроводной передачи данных, приборов медицинского назначения и многих других приложений. Кроме того, СК в сочетании с аккумуляторами подходят для приложений, которые требуют низкой мощности разряда для постоянной функции и импульсной мощности для пиковых нагрузок (например, система запуска автомобильного двигателя в суровых условиях).

В настоящее время промышленность уже освоила выпуск суперконденсаторов с довольно хорошими характеристиками [1]. С другой стороны, число открытых публикаций, посвящённых исследованию различных материалов в качестве электродов суперконденсатора, стремительно растёт. Связано это с открытием новых углеродных наноструктур (углеродные нанотрубки, нановолокна, графен и др.), обладающих одновременно высокой удельной поверхностью и высокой проводимостью. Ожидается, что СК на основе таких материалов будут иметь более высокие энергетические и эксплуатационные параметры.

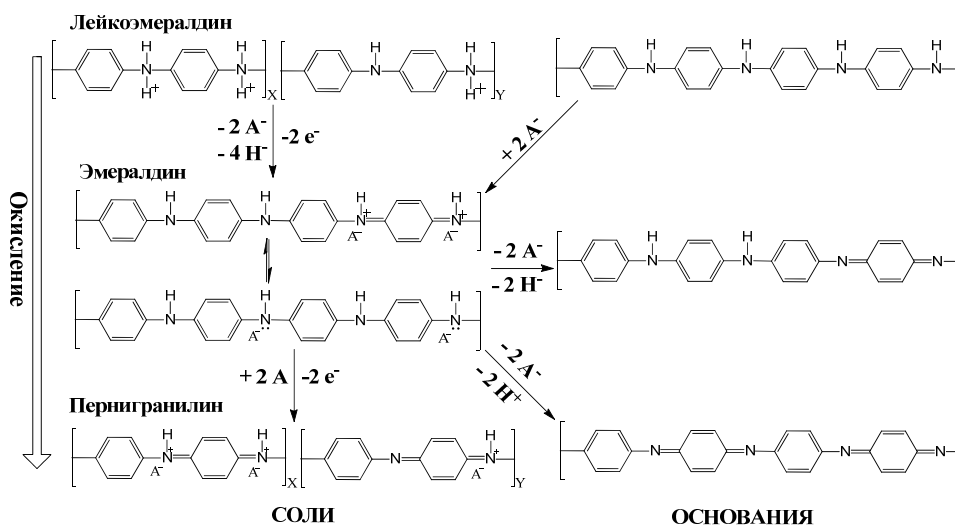


Рис. 2. Электрохимические переходы в полианилине.

В качестве электродного материала в выпускаемых СК в основном применяются различные марки активированных углей. Пористые углеродные материалы имеют длительный жизненный цикл и хорошие механические свойства, но недостаточно высокую удельную ёмкость. Ёмкость ДЭС активированных углей в органических электролитах составляет 100–120 Ф/г, а в водных электролитах 150–300 Ф/г [2].

Для увеличения удельной ёмкости СК предлагается добавлять в углеродные материалы вещества, обладающие высокой фарадеевской псевдоёмкостью, в таких соединениях накопление энергии происходит за счёт обратимых окислительно-восстановительных реакций. Высокими псевдоёмкостными характеристиками обладают некоторые оксиды переходных металлов ( $RuO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $CoO_2$ ,  $NiO_2$  и др.). Например,  $RuO_2$  показал высокую удельную ёмкость (700–1300 Ф/г) и отличную обратимость [3]. Однако высокая стоимость и токсичность большинства соединений переходных металлов значительно ограничивают их практическое применение.

Другой класс соединений, обладающих высокой фарадеевской ёмкостью, представляют проводящие полимеры (полиацетилен, полианилин, политиофен и др.). Они известны своей высокой гибкостью и относительно высокой удельной ёмкостью. Среди этих материалов полианилин (ПАни) рассматривается как один из наиболее перспективных материалов из-за его низкой стоимости, нетоксичности, лёгкости синтеза и относительно высокой проводимости (рис. 2) [4].

Создание композитов на основе углеродных наноматериалов и

проводящих полимеров, таких как полианилин, позволяет объединить в одном материале достоинства, которыми обладают оба компонента композитного материала. Углеродные наноматериалы имеют хорошие механические свойства, и многократные процессы заряда-разряда практически не влияют на их удельную ёмкость, которая, к сожалению, недостаточно высока.

Проводящие полимеры, наоборот, известны своей высокой удельной ёмкостью, но неустойчивы при циклировании. Композит ПАни с углеродными наноматериалами наследует лучшие качества, присущие его составляющим. Так, для композита ПАни с углеродными нановолокнами величина удельной ёмкости составила 264 Ф/г [5], с одностенными нанотрубками — 350–485 Ф/г [6–8], с многостенными нанотрубками — 322–606 Ф/г [9–10]. Что касается композитов ПАни с оксидом графена (ОГ) или восстановленным оксидом графена (ВОГ), то ситуация здесь ещё более оптимистичная — в литературе приводятся значения от 210 до 1130 Ф/г [11–24]. Определяющими факторами для использования именно ВОГ в качестве углеродной матрицы композитов с ПАни является низкая стоимость ОГ, возможность производства в существенных количествах и удобство работы с этим материалом.

## **2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

### **2.1. Синтез оксида графита**

Оксид графита готовили модифицированным методом Хаммерса по методике, описанной в работе [25].

### **2.2. Приготовление водной суспензии оксида графита**

Типичная процедура подготовки суспензий заключалась в смешивании ОГ (100 мг) в виде порошка с водой (100 мл) в стеклянной колбе. Плёнки ОГ толщиной 200–300 мкм готовили путём осаждения из водных суспензий выпариванием. Отделение плёнок от стеклянных подложек проводили механически.

### **2.3. Получение восстановленного оксида графена СВЧ-излучением**

Плётку ОГ площадью около 1 см<sup>2</sup> помещали в глубокий кварцевый сосуд, на открытую часть которого устанавливали фильтр из хлопчатобумажной ткани, предназначенный для улавливания продуктов взрыва. Затем кварцевый сосуд помещали в микроволновую печь (2450 мГц, 900 Вт) и проводили нагрев до момента взрыва, после чего собирали полученный продукт (ВОГ) в виде рыхлого по-



Рис. 3. Оптические фотографии плёнки ОГ до обработки в СВЧ-печи и продукт взрыва — ВОГ.

рошка. ОГ и продукт взрыва (ВОГ) можно видеть на рис. 3.

#### 2.4. Синтез композитов ПАни-ВОГ

Были синтезированы композиты трёх составов с различным весовым процентным соотношением ПАни:ВОГ — 85:15, 70:30 и 50:50. Синтез композитов проводили *in situ* окислительной полимеризацией анилина в присутствии ВОГ. Рассчитанное количество анилина сульфата и ВОГ суспендировали в 50 мл дистиллированной воды в ультразвуковой ванне. Добавляли концентрированную серную кислоту до значения pH реакционной смеси не выше 2. Затем смесь охлаждали на ледяной бане до  $-2 \pm 2^\circ\text{C}$ . При охлаждении медленно, по каплям вводили 50 мл водного раствора персульфата аммония в эквимольном соотношении с анилином. Реакцию проводили в течение 4 часов в указанном выше температурном диапазоне. Далее образовавшийся осадок центрифугировали и многократно промывали дистиллированной водой, изопропиловым спиртом и ацетоном для удаления низкомолекулярного ПАни. Отмытый и высушенный при  $60^\circ\text{C}$  в течение 24 часов композит представлял собой высокодисперсный порошок чёрного цвета с небольшим фиолетовым отливом.

#### 2.5. Приготовление электродов

Поскольку ВОГ, ПАни и композиты Пани-ВОГ представляют собой высокодисперсные порошки, для удобного нанесения на электроды применяли следующую методику. В состав 70 вес.% композита ПАни-ВОГ добавили 20 вес.% сополимера поливинилиденфторид-гексафторпропилен (ПВДФ-ГФП) в качестве связующего агента и 10 вес.% электропроводящей сажи VULCAN® XC72. В стеклянную ёмкость, содержащую 1 мл N-метилпирролидона (растворитель для

ПВДФ-ГФП), добавляли 10 мг сажи и обрабатывали в ультразвуковой ванне до образования однородной суспензии. Затем вводили 20 мг ПВДФ-ГФП и продолжали УЗ-облучение до полного растворения полимера. В образовавшийся раствор добавляли 70 мг композита Пани-ОГ и обрабатывали 15 минут в УЗ-ванне. Полученную массу наносили на стеклоглеродную пластину (марки СУ-2000) размером 1×4 см. Изготовленный таким образом электрод сушили на воздухе при 60°C в течение 24 часов.

## **2.6. Измерение ёмкостных характеристик композитов и их отдельных компонентов**

Измерение зарядно-разрядных характеристик было проведено в электрохимической трёхкамерной стеклянной ячейке в атмосфере воздуха при комнатной температуре (21–22°C) в 1М-водном растворе  $H_2SO_4$ .

Пространства рабочего и вспомогательного электродов были разделены пористой стеклянной перегородкой. Вспомогательным электродом служила стеклоглеродная пластинка (марки СУ-2000) размером 1×4 см, электродом сравнения — хлорсеребряный электрод (ЭСр-10103). Все потенциалы в тексте приведены относительно электрода сравнения. Измерения проводили на потенциостате Р-8S (ООО «Элинс»).

## **2.7. Пакетная сборка опытных образцов СК**

Сборку опытных моделей суперконденсаторов, в которых в качестве электролита использовали 30% водный раствор  $H_2SO_4$ , проводили в мягком корпусе типа «пакет». Это необходимо для исключения коррозионных процессов, которые могут иметь место при сборке в металлических корпусах. Такой СК представляет собой квадратный пакет (рис. 4) из фольгированной плёнки, внутрь которого помещается начинка СК и выведены 2 медных контакта. Начинка состояла из двух пластин стеклоглерода (марки СУ-2000) размерами 2×2 см, на которые нанесён слой электродной массы.

Высушенную электродную массу перед сборкой СК пропитывали 30% водным раствором  $H_2SO_4$ , далее между пластинами помещали слой сепаратора (Nafion® 212). Размер сепаратора на 1 мм превышал размеры электродных пластин, чтобы исключить возможность замыкания электродов. Таким образом, собранная начинка помещалась в пакет. Кромки пакета запаивали с помощью настольного запайщика пакетов CNT-200 и для плотного контакта между электродами пакет обжимали с помощью зажимов. Внешний вид образцов можно видеть на рис. 5.

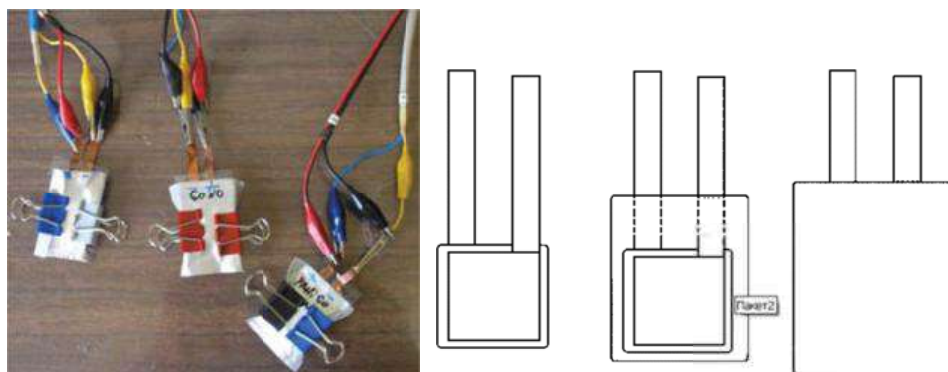


Рис. 4. Фотография лабораторных образцов СК и схема пакетной сборки.



Рис. 5. Стенд «Заряд-8К» в процессе испытания пакетных СК.

## 2.8. Ресурсные испытания опытных образцов СК

Ресурсные испытания образцов СК выполнялись на компьютеризированном стенде «Заряд-8К» в гальваностатическом режиме при токе разряда 1 мА. Стенд позволяет одновременно испытывать до 8 электрохимических ячеек (рис. 5).

## 2.9. Методы анализа

1. Для определения содержания С, Н и О использовали анализатор



‘Elementar Vario Cube’. Определение удельной поверхности образцов проводили по низкотемпературной адсорбции азота на приборе Autosorb-1 (Quantachrome Corp.).

2. ИК-спектры измеряли с помощью фурье-спектрометра Perkin Elmer Spectrum 100 с приставкой UATR в диапазоне  $4000\text{--}675\text{ см}^{-1}$ .

3. Микрофотографии исследуемых образцов получали с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss LEO SUPRA 25.

4. Спектры комбинационного рассеяния (КР) возбуждали лазерным излучением с  $\lambda = 976\text{ нм}$  и регистрировали с помощью прибора NHT FT-Raman 9650.

## 2.10. Результаты эксперимента и их обсуждение

**Структура и физико-химические свойства композитов, ПАни и ВОГ.** Результаты элементного анализа и измерения удельной поверхности представлены в табл. 1. Видно, что микроволновая (СВЧ) обработка ОГ существенно уменьшает содержание в образце кислорода и водорода и увеличивает удельную поверхность (см. также [26]).

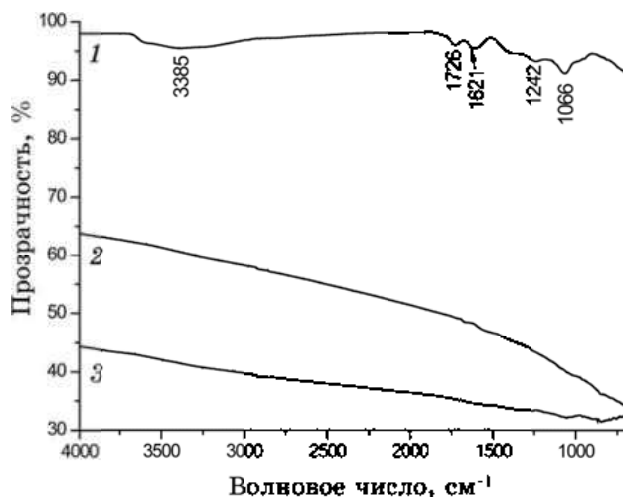
Наиболее развитую поверхность имеет ВОГ —  $600\text{ м}^2/\text{г}$ , наименьшую — чистый ПАни —  $12,8\text{ м}^2/\text{г}$ . Удельные поверхности композитов ПАни-ВОГ (85:15 вес. %), ПАни-ВОГ (70:30 вес. %) и ПАни-ВОГ (50:50 вес. %) занимают промежуточные значения по принципу — чем больше процентное содержание ВОГ, тем выше поверхность ( $29,5$ ,  $123,0$  и  $143,4\text{ м}^2/\text{г}$  соответственно).

На рисунке 6, кривая 1 представлен ИК-спектр исходного ОГ. Полученный нами спектр совпадает с полученным в работе [27], но отличается заметно меньшей интенсивностью полосы поглощения (ПП) при  $980\text{--}930\text{ см}^{-1}$  от спектров, полученных авторами [28, 29]. Эту ПП обычно связывают с колебаниями эпоксидных групп.

В диапазоне  $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$  присутствует ряд перекрывающихся полос поглощения, которые, в соответствии с литературными данными, можно приписать валентным колебаниям связей О–Н. ПП при  $1730\text{ см}^{-1}$  можно приписать к валентным колебаниям С=О в карбонильных группах и/или кетонах. ПП при  $1620\text{ см}^{-1}$  естественно приписать к деформационным колебаниям молекул воды, а близкую ПП при  $1590\text{ см}^{-1}$  — к разрешённым колебаниям колец базисной плоскости. Согласно литературным данным, ПП при  $1360\text{--}1380\text{ см}^{-1}$  связывают с колебанием связи С–ОН, ПП при  $1220\text{--}1230\text{ см}^{-1}$  — с колебаниями группы С–О–С, ПП при  $1060\text{--}1080\text{ см}^{-1}$  — с фенилгидроксильными группами. После обработки ОГ в микроволновой печи (ВОГ) все пики, характерные для ОГ, из спектра исчезли (кривая 2). Мы полагаем, что это связано с увеличением проводимости образца, поскольку по своей форме спектр ВОГ приближается к спектру графита (кривая 3).

**ТАБЛИЦА 1.** Удельная поверхность и содержание некоторых элементов в исследованных образцах.

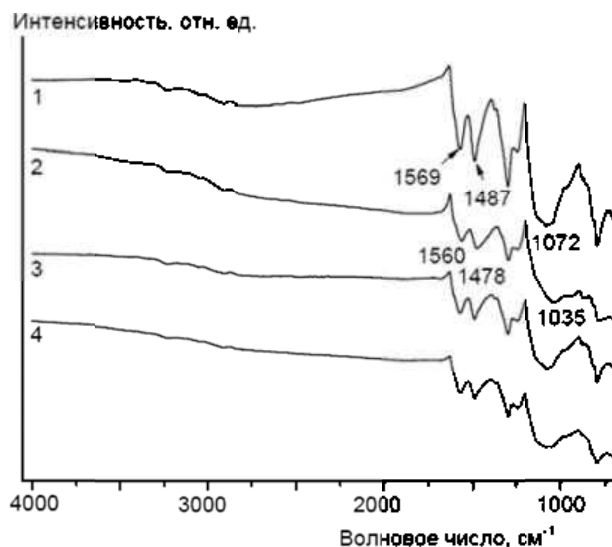
Образец	Содержание элемента, масс. %			$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
	С	О	Н	
ОГ	50,10	44,81	2,69	20
ВОГ	89,95	4,19	0,73	600

**Рис. 6.** ИК-спектры ОГ (1), ВОГ (2) и графита (3).

О присутствии хиноидных и бензоидных колец в чистом ПАни (рис. 7) говорят полосы поглощения при 1569 и 1487 см<sup>-1</sup> соответственно [30]. Более того, сравнивая интенсивности этих полос на спектрах композита и чистого ПАни, можно сделать вывод, что относительная доля хиноидных структур при переходе от чистого ПАни к композитам увеличивается. ПП при 1072 см<sup>-1</sup> можно отнести к колебаниям связи S=O в анионе SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Можно также отметить, что переход от чистого ПАни к ПАни, интеркалированному нанолитами ВОГ, сопровождается сдвигом этих полос поглощения в сторону более высоких волновых чисел на 7–8 см<sup>-1</sup>.

Спектры комбинационного рассеяния часто привлекаются для аттестации различных углеродных структур. ВОГ в спектре КР проявляется в виде широких *D*- и *G*-полос с максимумами при приблизительно 1310 и 1580 см<sup>-1</sup> (рис. 8). Полуширины полос и отношение интегральных интенсивностей приведены в табл. 2.

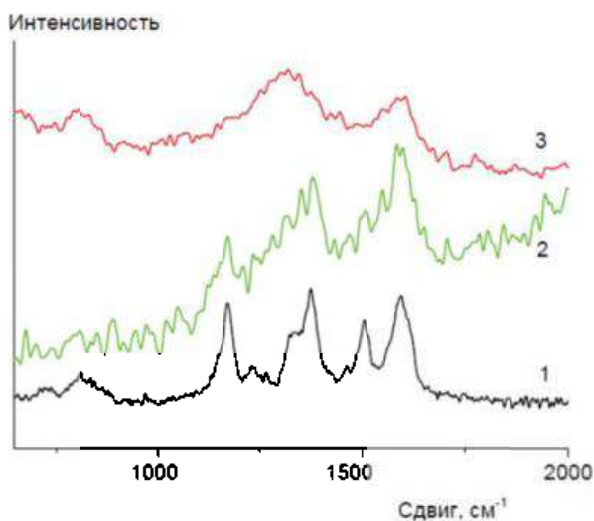
Прежде всего, отметим малую интенсивность сигнала КР от ВОГ. Можно думать, что это обусловлено особенностями эксперимента (в литературе приводят спектры КР, полученные с использованием



**Рис. 7.** ИК-спектры образцов ПАни (1) и композитов ПАни-ВОГ (85:15 вес.%) (2), ПАни-ВОГ (70:30 вес.%) (3), ПАни-ВОГ (50:50 вес.%) (4).

лазеров с меньшей длиной волны).

Однако снятые для сравнения при аналогичных условиях спектры оксида графита, восстановленного электрохимически, и одностенных углеродных нанотрубок имеют более высокую интенсив-



**Рис. 8.** Спектры комбинационного рассеяния: 1 — ПАни; 2 — композит ПАни-ВОГ (50:50 вес.%) ; 3 — ВОГ.

**ТАБЛИЦА 2.** Положения, полуширины и отношение интегральных интенсивностей основных полос в спектрах КР исследованных образцов.

Образец	D-полоса		G-полоса		Соотношение	$\lambda$ , нм	Источник
	Пик, $\text{см}^{-1}$	Полуширина, $\text{см}^{-1}$	Пик, $\text{см}^{-1}$	Полуширина, $\text{см}^{-1}$			
Г	1312	190	1583	110	2,4	976	*
SWNT	1278	26	1593	17	0,03	976	*
ОГ	1320	100	1590	80	1,2	976	*
ОГ	1334		1582		1,16	633	[31]
ОГ	1350		1595			633	[32]
ОГ	1347		1603		1,2	532	[33]
ОГ	1363		1594			514	[34]
ОГ	1375		1588			514	[35]
ОГ			1593	83		514	[36]

Примечание: \* — настоящая работа.

ность. Особо высокой интенсивностью отличается спектр ОСУНТ. Малую интенсивность спектров ВОГ мы связываем с малой насыпной плотностью исследуемых образцов — в зону анализа попадает мало исследуемого вещества.

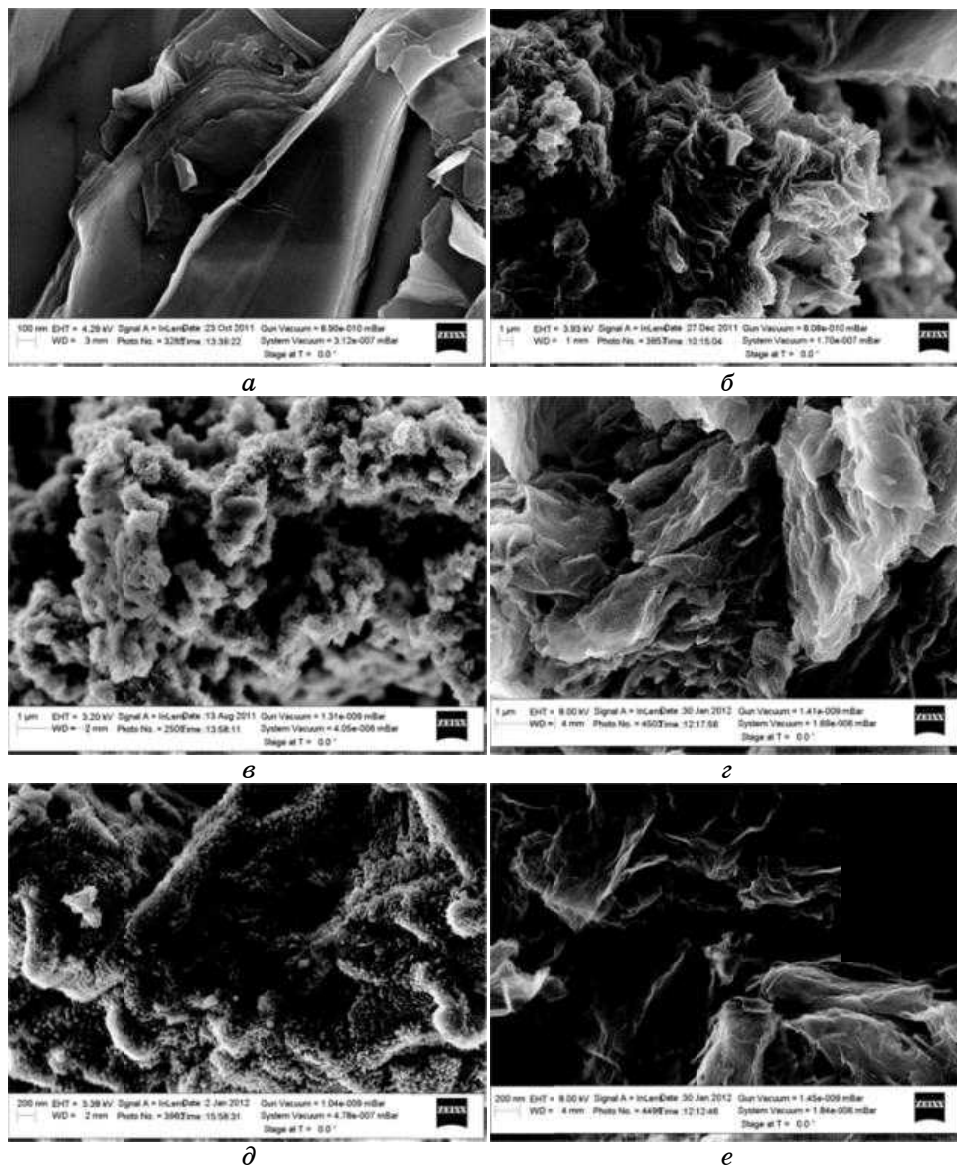
Положение максимума полосы  $G$  на спектре ВОГ близко к такому для графита ( $1582 \text{ см}^{-1}$ ) [32, 37]. В случае исходного оксида графита в нашем случае эта полоса находится при  $1589 \text{ см}^{-1}$ . В литературе для оксида графита приводятся значения от  $1582$  до  $1603 \text{ см}^{-1}$ . Мы полагаем, что при большой полуширине полосы (более  $100 \text{ см}^{-1}$ ) определённое с точностью до  $1 \text{ см}^{-1}$  положение её максимума вряд ли является надёжным параметром аттестации материала. Зависимости положения максимума от длины возбуждающего излучения также не наблюдается (табл. 2).

Полуширина полосы  $G$  в графите равна  $17 \text{ см}^{-1}$  [36]. Большая величина полуширины полосы  $G$  в случае ВОГ, по нашему мнению, связана с высокой дефектностью исследуемого образца. С высокой дефектностью образца связано и большое значение отношения  $I_D/I_G$ . В случае ВОГ оно равно 2,4 (см. табл. 2).

В работе [37] изменение значения  $I_D/I_G$  связывают с размером участков с  $sp^2$ -гибридизацией. Мы также полагаем, что размеры плоских участков с  $sp^2$ -гибридизацией уменьшаются при взрывном

восстановлении.

Таким образом, простая микроволновая обработка ОГ, сопровождающаяся тепловым взрывом, ведёт к формированию нового проводящего материала с высокой удельной поверхностью.



**Рис. 9.** Электронные микрофотографии образцов: *a* — ОГ; *б* — ВОГ; *в* — ПАни и композитов: *г* — ПАни-ВОГ (85:15 вес.%); *д* — ПАни-ВОГ (70:30 вес.%); *е* — ПАни-ВОГ (50:50 вес.%).

Спектры КР полимера и композита ПАни-ВОГ (50:50 вес.%) также представлены на рис. 9. Об отнесении пиков в спектре КР полианилина можно прочитать, например, в статьях [38–45]. Отметим здесь только то, что спектр композита близок к спектру полимера. Это связано с малой интенсивностью сигнала комбинационного рассеяния ВОГ.

Микрофотографии ОГ и ВОГ, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, можно видеть на рис. 9, а, б. В исходном ОГ видны плоские частицы, образованные параллельными плоскостями оксида графена. После взрывной обработки плоскости восстановленного оксида графена искривляются, что сохраняет их от схлопывания и обеспечивает высокую удельную поверхность ВОГ ( $\cong 600 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

На рисунке 9, в представлены микрофотографии полианилина и полученных композитов (г, д, е). Из рисунков видно, что с увеличением процентного содержания полианилина морфология образцов существенно изменяется. Прежде всего, стоит отметить изменение текстуры полианилина, покрывающего слой ВОГ.

**Электрохимические свойства композитов, ПАни и ВОГ.** На рисунке 10 представлены зарядно-разрядные кривые для ВОГ, ПАни и композитов при величине используемого тока от 150 до 10000 мкА, при этом плотности токов изменяются в интервале от 0,135 до 8 А/г.

По данным разрядных кривых для всех композитов и отдельных компонентов были рассчитаны удельные ёмкости.

Расчёт ёмкости проводили по формуле

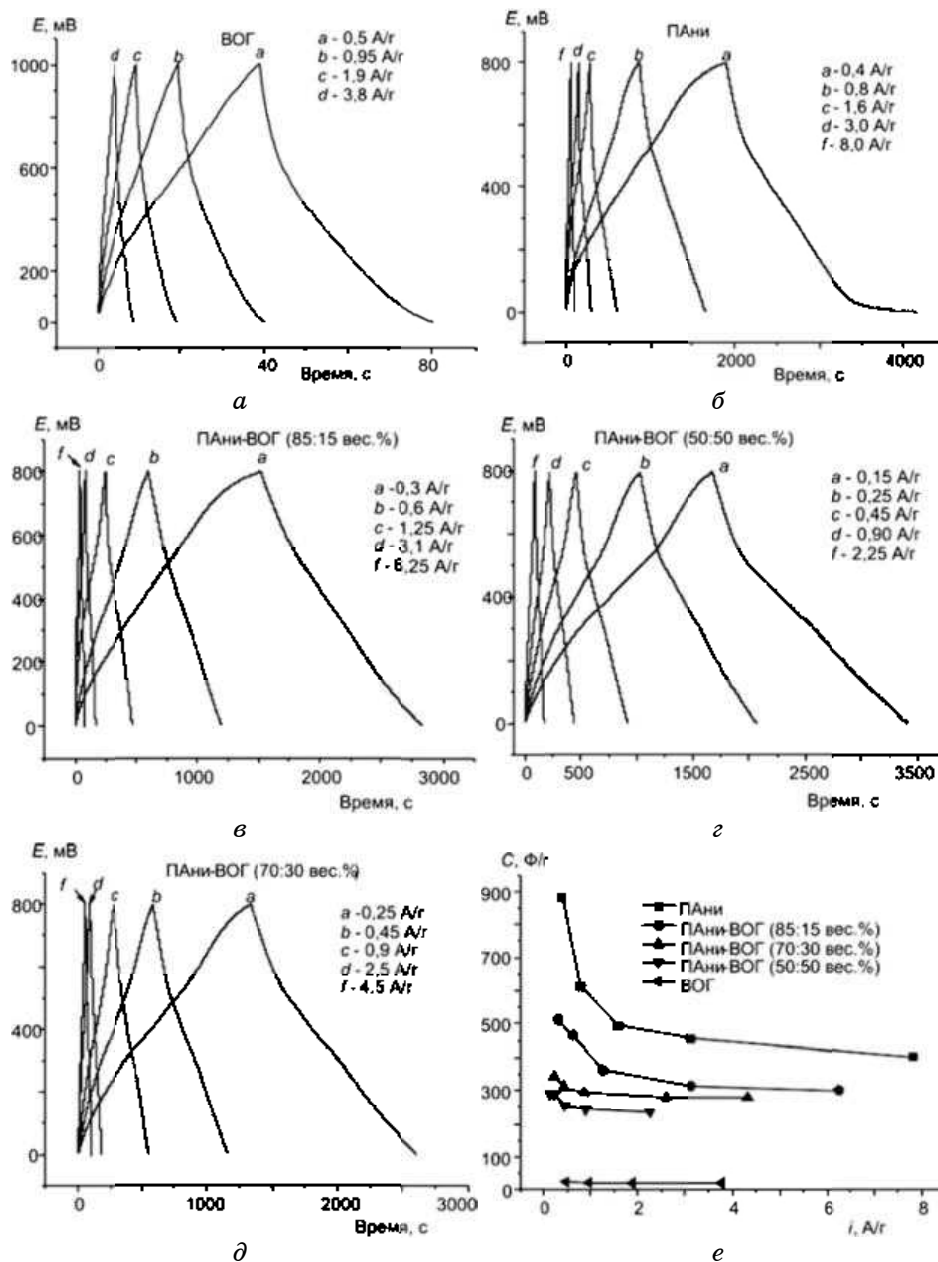
$$C_{sp} = \frac{It}{m\Delta E},$$

где  $I$  — ток разряда,  $t$  — время разряда,  $m$  — вес образца,  $\Delta E$  — интервал потенциалов.

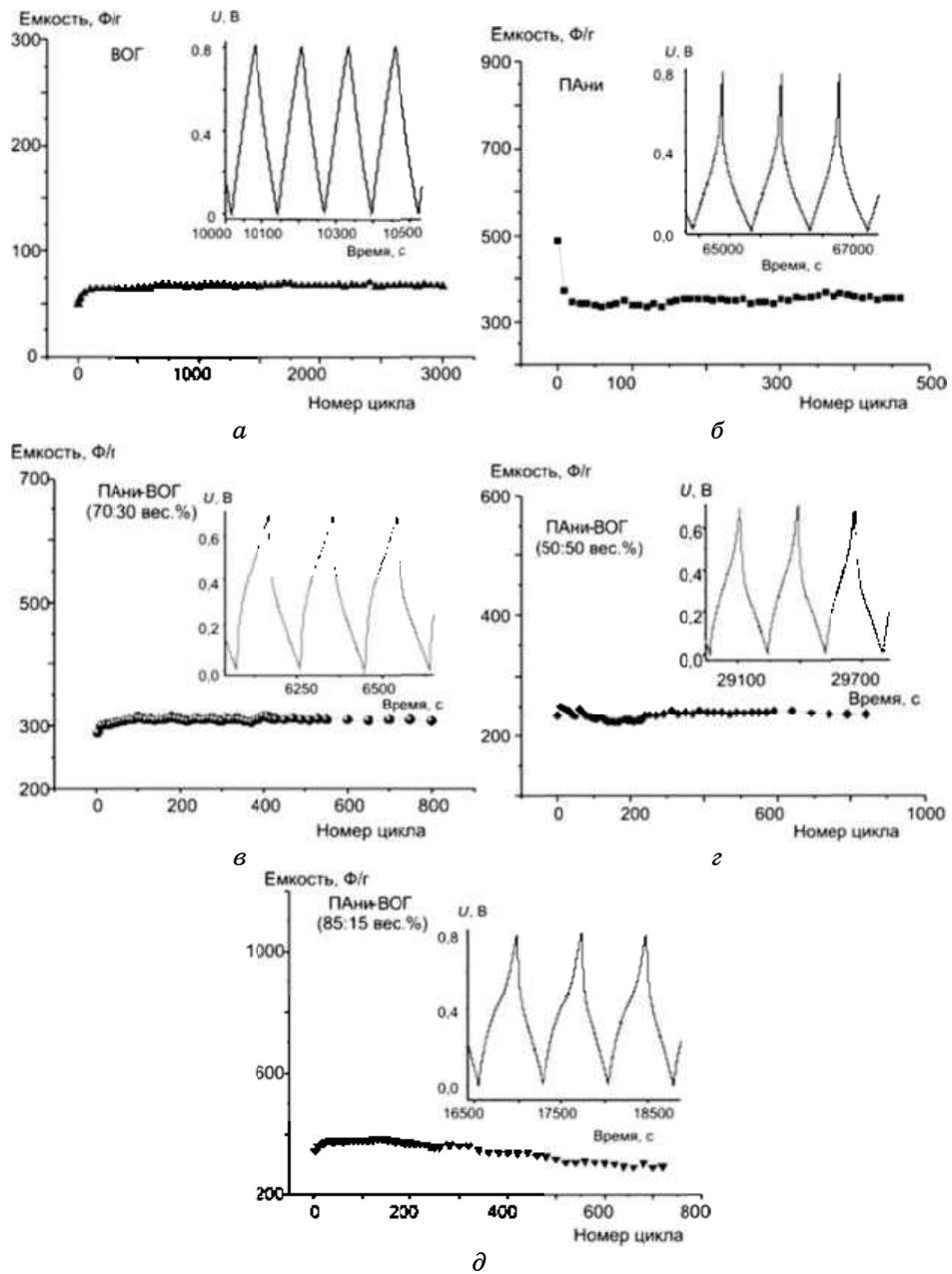
Из рисунка 10 видно, что максимальной ёмкостью обладает чистый ПАни, и при малых плотностях тока его удельная ёмкость превышает 800 Ф/г. Однако псевдоёмкость ПАни значительно снижается при увеличении плотности тока, так, при значении в 3 А/г ёмкость снижается на 50%. Минимальные значения ёмкости наблюдаются у образца ВОГ (около 24 Ф/г), но ёмкость ВОГ слабо зависит от плотности тока и практически не меняется до значений 4 А/г.

Ёмкости композитов ПАни-ВОГ занимают промежуточные значения — от 250 до 550 Ф/г. Причём, чем больше процентное содержание полианилина в образце, тем выше ёмкость и тем сильнее проявляется зависимость от плотности тока.

Испытания ресурсных возможностей образцов СК в пакетной сборке проводили в интервале потенциалов 0–0,8 В и при постоянном токе 1 мА.



**Рис. 10.** Зарядно-разрядные кривые: *a* — ВОГ; *б* — ПАни и композитов; *в* — ПАни-ВОГ (85:15 вес.%); *г* — ПАни-ВОГ (50:50 вес.%); *д* — ПАни-ВОГ (70:30 вес.%) (плотности тока в А/г указаны на графиках); *е* — рассчитанные удельные ёмкости образцов как функции плотности тока.



**Рис. 11.** Зависимость ёмкости от количества циклов заряда–разряда: *а* — ВОГ; *б* — ПАни и композитов: *в* — ПАни-ВОГ (85:15 вес.%); *г* — ПАни-ВОГ (70:30 вес.%); *д* — ПАни-ВОГ (50:50 вес.%) и вид зарядно-разрядных кривых (вставка).



Зависимость ёмкости от количества циклов заряда–разряда для образцов и вид заряд–разрядных кривых (на вставке) приведены на рис. 11.

Стоит отметить высокую устойчивость к циклированию восстановленного оксида графена, на протяжении 3000 циклов наблюдается монотонный прирост ёмкости.

Из композитов наиболее устойчивым при циклировании и обладающим приемлемой ёмкостью является состав ПАни-ВОГ 70:30 вес. %.

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанных экспериментов были разработаны методики получения композитов на основе восстановленного СВЧ-облучением оксида графена и полианилина (ПАни-ВОГ), обладающих высокой удельной ёмкостью при их использовании в качестве электродов суперконденсаторов. Проведено исследование структуры и физико-химических свойств композитов различного процентного состава с помощью широкого набора методов анализа. Показано, что ВОГ обладает высокой стабильностью при длительном циклировании в режиме заряд–разряд, но низкими показателями ёмкости ( $\cong 22$  Ф/г), а чистый ПАни, наоборот, имеет высокую удельную ёмкость пределах 800–850 Ф/г и недостаточную устойчивость при циклировании. Ёмкостные показатели и стабильность при продолжительных гальваностатических испытаниях ПАни-ВОГ-композитов занимают промежуточные значения по сравнению с составляющими их компонентами. Из трёх исследованных композитов наиболее устойчивым к циклированию и обладающим приемлемыми ёмкостными показателями (более 300 Ф/г) является состав 70 вес. % ПАни и 30 вес. % ВОГ.

Отметим, что предложенный приём введения ВОГ в состав электродной массы является достаточно универсальным для создания развитого токоотвода и стабилизации электродных характеристик и может быть использован для приготовления электродных материалов на основе кобальтита лития (в том числе модифицированного другими оксидами металлов) в литий-ионных аккумуляторах. Предварительные исследования в рамках ГК № 16.513.11.3038 от 12.04.2011 показали, что возможна модификация электродного материала путём введения ВОГ, полученного химическим восстановлением оксида графена гидразином. В этом случае тонкоизмельчённый электродный материал  $\text{LiNi}_1/3\text{Co}_1/3\text{Mn}_1/3\text{O}_2$  можно вводить в водную дисперсию ВОГ, а затем подвергать длительной обработке в ультразвуковой ванне. После ультрацентрифугирования и сушки в состав полученного композита вводят 20 вес. % сополимера поливинилиденфторид-гексафторпропилен (ПВДФ-ГФП) в

качестве связующего агента. При этом не требовалось введения токопроводящей добавки сажи, так как ВОГ обладает высокой проводимостью и равномерно распределяется в электродной массе. Полученную массу наносили на стеклоуглеродную пластину (марки СУ-2000) размером 1×4 см. Изготовленный таким образом электрод сушили на воздухе при 60°C в течение 24 часов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №12-03-90916-мол\_снг\_нр, грант № 12-03-00261-а), а также в рамках госпрограммы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» (мероприятие 1.3 «Проведение проблемно-ориентированных поисковых исследований и создание научно-технического задела в области индустрии наносистем и материалов») при финансовой поддержке ГК № 16.513.11.3038 от 12.04.2011.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Панкрашин, *Компоненты и технологии*, № 9: 12 (2006).
2. P. Simon and Y. Gogotsi, *Nature Mater.*, **7**, No. 11: 845 (2008).
3. C.-C. Hu, K.-H. Chang, M.-C. Lin, and Y.-T. Wu, *Nano Lett.*, **6**, No. 12: 2690 (2006).
4. Y. G. Wang, H. Q. Li, and Y. Y. Xia, *Adv. Mater.*, **18**, No. 19: 2619 (2006).
5. J. Zhang, L.-B. Kong, B. Wang, Y.-C. Luo, and L. Kang, *Synth. Metals*, **159**, Nos. 3–4: 260 (2009).
6. M. Cochet, G. Louarn, S. Quillard, J. P. Buisson, and S. Lefrant, *J. of Raman Spectroscopy*, **31**, No. 12: 1041 (2000).
7. X. S. Du, M. Xiao, and Y. Z. Meng, *European Polymer Journal*, **40**, No. 7: 1489 (2004).
8. S. R. Sivakkumar, W. J. Kim, J. A. Choi, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, and D.-W. Kim, *J. of Power Sources*, **171**, No. 2: 1062 (2007).
9. Y. Sun, S. R. Wilson, and D. I. Schuster, *JACS*, **123**, No. 22: 5348 (2001).
10. Y.-G. Wang, H.-Q. Li, and Y.-Y. Xia, *Adv. Mater.*, **18**, No. 19: 2619 (2006).
11. Da-Wei Wang, Feng Li, Jinping Zhao, Wencai Ren, Zhi-Gang Chen, Jun Tan, Zhong-Shuai Wu, Ian Gentle, Gao Qing Lu, and Hui-Ming Cheng, *ACS Nano*, **3**, No. 7: 1745 (2009).
12. Hualan Wang, Qingli Hao, Xujie Yang, Lude Lu, and Xin Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, No. 3: 821 (2010).
13. Qiong Wu, Yuxi Xu, and Zhiyi Yao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, No. 4: 1963 (2010).
14. Jingjing Xu, Kai Wang, Sheng-Zhen Zu, Bao-Hang Han, and Zhixiang Wei, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, No. 9: 5019 (2010).
15. Jun Yan, Tong Wei, Bo Shao, Zhuangjun Fan, Weizhong Qian, Milin Zhang, and Fei Wei, *Carbon*, **48**, No. 2: 487 (2010).
16. L. Mao, K. Zhang, H. S. O. Chan, and J. S. Wu, *J. of Materials Chem.*, **22**, No. 1: 80 (2012).
17. J. Li, H. Q. Xie, Y. Li, J. Liu, and Z. X. Li, *J. of Power Sources*, **196**, No. 24: 10775 (2011).
18. X. J. Lu, H. Dou, S. D. Yang, L. Hao, L. J. Zhang, L. F. Shen, F. Zhang, and X. G. Zhang, *Electrochimica Acta*, **56**, No. 25: 9224 (2011).
19. H. L. Wang, Q. L. Hao, X. J. Yang, L. D. Lu, and X. A. Wang, *Nanoscale*, **2**,

- No. 10: 2164 (2010).
20. K. Zhang, L. L. Zhang, X. S. Zhao, and J. S. Wu, *Chemistry of Materials*, **22**, No. 4: 1392 (2010).
  21. J. Yan, T. Wei, Z. J. Fan, W. Z. Qian, M. L. Zhang, X. D. Shen, and F. Wei, *J. of Power Sources*, **195**, No. 9: 3041 (2010).
  22. S. Liu, X. H. Liu, Z. P. Li, S. R. Yang, and J. Q. Wang, *New Journal of Chemistry*, **35**, No. 2: 369 (2011).
  23. H. Gomez, M. K. Ram, F. Alvi, P. Villalba, E. Stefanakos, and A. Kumar, *J. of Power Sources*, **196**, No. 8: 4102 (2011).
  24. Yu. M. Shulga, S. A. Baskakov, V. V. Abalyaeva, O. N. Efimov, N. Yu. Shulga, A. Michtchenko, L. Lartundo-Rojas, L. A. Moreno, J. G. Cabanas-Moreno, and V. N. Vasilets, *J. of Power Sources*, **224**: 195 (2013).
  25. В. Е. Мурадян, М. Г. Езерницкая, В. И. Смирнова, Н. М. Кабаева и др., *Журнал общей химии*, **61**, № 12: 2626 (1991).
  26. Ю. М. Шульга, С. А. Баскаков, Н. Н. Дремова, Н. Ю. Шульга, Е. А. Скрылева, *Фундаментальная и прикладная физика*, № 01: 7 (2012).
  27. Y. Si and E. T. Samulski, *Nano Lett.*, **8**: 1679 (2008).
  28. H.-K. Jeong, Y. P. Lee, M. H. Jin et al., *Chem. Phys. Lett.*, **470**: 255 (2009).
  29. L. J. Cote, R. Cruz-Silva, and J. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**: 11027 (2009).
  30. Show-An Chen and Hsun-Tsing Lee, *Macromolecules*, **28**: 2858 (1995).
  31. S. Hong, S. Jung, S. Kang, Y. Kim, X. Chen, S. Stankovich, S. R. Ruoff, and S. Baik, *J. of Nanoscience and Nanotechnology*, **8**: 424 (2008).
  32. G. Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu, and J. Yao, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 8192 (2008).
  33. Y. Matsumoto, M. Koinuma, S. Y. Kim, Y. Watanabe, T. Taniguchi, K. Hatakeyama, H. Takiishi, and S. Ida, *Appl. Mater. Interfaces*, **2**, No. 12: 3461 (2010).
  34. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. B. T. Nguen, and S. R. Ruoff, *Carbon*, **45**: 1558 (2007).
  35. T. S. Sreerasad, A. K. Samal, and T. Pradeep, *J. Phys. Chem. C*, **113**: 1727 (2009).
  36. K. N. Kudin, B. Ozbas, H. C. Schniepp, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, and R. Car, *Nano Lett.*, **8**, No. 1: 36 (2008).
  37. W. Cai, R. D. Piner, Y. Zhu, X. Li, Z. Tan, H. C. Floresca, C. Yang, L. Lu, M. J. Kim, and R. S. Ruoff, *Nano Res.*, **2**: 851 (2009).
  38. Y. Furukawa, F. Ueda, Y. Hyodo, I. Harada, T. Nakajima, and T. Kawagoe, *Macromolecules*, **21**: 1297 (1988).
  39. M. Lapkowski, K. Berrada, S. Quillard, J. G. Louarn, and S. Lefrant, *Macromolecules*, **28**: 1233 (1995).
  40. S. Quillard, G. Louarn, J. P. Buisson, S. Lefrant, J. Masters, and A. G. MacDiarmid, *Synth. Metals*, **49–50**: 525 (1992).
  41. S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. B*, **50**: 12496 (1994).
  42. M.-C. Bernard and A. Hugot-Le Goff, *Synth. Metals*, **85**, Iss. 1–3: 1145 (1997).
  43. M. Cochet, G. Louarn, S. Quillard, J. P. Buisson, and S. J. Lefrant, *Raman Spectrosc.*, **31**: 1041 (2000).
  44. L. D. Arsov, W. Plieth, and G. Koumehl, *J. Solid State Electrochem.*, **2**: 355 (1998).
  45. Lijuan Zhang and Meixiang Wan, *J. Phys. Chem. B*, **107**: 6748 (2003).

## REFERENCES

1. A. Pankrashin, *Komponenty i Tekhnologii*, No. 9: 12 (2006) (in Russian).

2. P. Simon and Y. Gogotsi, *Nature Mater.*, **7**, No. 11: 845 (2008).
3. C.-C. Hu, K.-H. Chang, M.-C. Lin, and Y.-T. Wu, *Nano Lett.*, **6**, No. 12: 2690 (2006).
4. Y. G. Wang, H. Q. Li, and Y. Y. Xia, *Adv. Mater.*, **18**, No. 19: 2619 (2006).
5. J. Zhang, L.-B. Kong, B. Wang, Y.-C. Luo, and L. Kang, *Synth. Metals*, **159**, Nos. 3–4: 260 (2009).
6. M. Cochet, G. Louarn, S. Quillard, J. P. Buisson, and S. Lefrant, *J. of Raman Spectroscopy*, **31**, No. 12: 1041 (2000).
7. X. S. Du, M. Xiao, and Y. Z. Meng, *European Polymer Journal*, **40**, No. 7: 1489 (2004).
8. S. R. Sivakkumar, W. J. Kim, J. A. Choi, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, and D.-W. Kim, *J. of Power Sources*, **171**, No. 2: 1062 (2007).
9. Y. Sun, S. R. Wilson, and D. I. Schuster, *JACS*, **123**, No. 22: 5348 (2001).
10. Y.-G. Wang, H.-Q. Li, and Y.-Y. Xia, *Adv. Mater.*, **18**, No. 19: 2619 (2006).
11. Da-Wei Wang, Feng Li, Jinping Zhao, Wencai Ren, Zhi-Gang Chen, Jun Tan, Zhong-Shuai Wu, Ian Gentle, Gao Qing Lu, and Hui-Ming Cheng, *ACS Nano*, **3**, No. 7: 1745 (2009).
12. Hualan Wang, Qingli Hao, Xujie Yang, Lude Lu, and Xin Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, No. 3: 821 (2010).
13. Qiong Wu, Yuxi Xu, and Zhiyi Yao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, No. 4: 1963 (2010).
14. Jingjing Xu, Kai Wang, Sheng-Zhen Zu, Bao-Hang Han, and Zhixiang Wei, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, No. 9: 5019 (2010).
15. Jun Yan, Tong Wei, Bo Shao, Zhuangjun Fan, Weizhong Qian, Milin Zhang, and Fei Wei, *Carbon*, **48**, No. 2: 487 (2010).
16. L. Mao, K. Zhang, H. S. O. Chan, and J. S. Wu, *J. of Materials Chem.*, **22**, No. 1: 80 (2012).
17. J. Li, H. Q. Xie, Y. Li, J. Liu, and Z. X. Li, *J. of Power Sources*, **196**, No. 24: 10775 (2011).
18. X. J. Lu, H. Dou, S. D. Yang, L. Hao, L. J. Zhang, L. F. Shen, F. Zhang, and X. G. Zhang, *Electrochimica Acta*, **56**, No. 25: 9224 (2011).
19. H. L. Wang, Q. L. Hao, X. J. Yang, L. D. Lu, and X. A. Wang, *Nanoscale*, **2**, No. 10: 2164 (2010).
20. K. Zhang, L. L. Zhang, X. S. Zhao, and J. S. Wu, *Chemistry of Materials*, **22**, No. 4: 1392 (2010).
21. J. Yan, T. Wei, Z. J. Fan, W. Z. Qian, M. L. Zhang, X. D. Shen, and F. Wei, *J. of Power Sources*, **195**, No. 9: 3041 (2010).
22. S. Liu, X. H. Liu, Z. P. Li, S. R. Yang, and J. Q. Wang, *New Journal of Chemistry*, **35**, No. 2: 369 (2011).
23. H. Gomez, M. K. Ram, F. Alvi, P. Villalba, E. Stefanakos, and A. Kumar, *J. of Power Sources*, **196**, No. 8: 4102 (2011).
24. Yu. M. Shulga, S. A. Baskakov, V. V. Abalyaeva, O. N. Efimov, N. Yu. Shulga, A. Michtchenko, L. Lartundo-Rojas, L. A. Moreno, J. G. Cabanas-Moreno, and V. N. Vasilets, *J. of Power Sources*, **224**: 195 (2013).
25. V. E. Muradyan, M. G. Ezernitskaya, V. I. Smirnova, N. M. Kabaeva et al., *Zhurnal Obshchey Khimii*, **61**, No. 12: 2626 (1991) (in Russian).
26. Y. M. Shulga, S. A. Baskakov, N. N. Dremova, N. Y. Shulga, and E. A. Skryleva, *Fundamentalnaya i Prikladnaya Fizika*, No. 01: 7 (2012) (in Russian).
27. Y. Si and E. T. Samulski, *Nano Lett.*, **8**: 1679 (2008).
28. H.-K. Jeong, Y. P. Lee, M. H. Jin et al., *Chem. Phys. Lett.*, **470**: 255 (2009).
29. L. J. Cote, R. Cruz-Silva, J. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**: 11027 (2009).
30. Show-An Chen and Hsun-Tsing Lee, *Macromolecules*, **28**: 2858 (1995).
31. S. Hong, S. Jung, S. Kang, Y. Kim, X. Chen, S. Stankovich, S. R. Ruoff, and

- S. Baik, *J. of Nanoscience and Nanotechnology*, **8**: 424 (2008).
32. G. Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu, and J. Yao, *J. Phys. Chem. C*, **112**: 8192 (2008).
  33. Y. Matsumoto, M. Koinuma, S. Y. Kim, Y. Watanabe, T. Taniguchi, K. Hatakeyama, H. Takiishi, S. Ida, *Appl. Mater. Interfaces*, **2**, No. 12: 3461 (2010).
  34. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. B. T. Nguen, S. R. Ruoff, *Carbon*, **45**: 1558 (2007).
  35. T. S. Sreerupasad, A. K. Samal, and T. Pradeep, *J. Phys. Chem C*, **113**: 1727 (2009).
  36. K. N. Kudin, B. Ozbas, H. C. Schniepp, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, and R. Car, *Nano Lett.*, **8**, No. 1: 36 (2008).
  37. W. Cai, R. D. Piner, Y. Zhu, X. Li, Z. Tan, H. C. Floresca, C. Yang, L. Lu, M. J. Kim, and R. S. Ruoff, *Nano Res.*, **2**: 851 (2009).
  38. Y. Furukawa, F. Ueda, Y. Hyodo, I. Harada, T. Nakajima and T. Kawagoe, *Macromolecules*, **21**: 1297 (1988).
  39. M. Lapkowski, K. Berrada, S. Quillard, J. G. Louarn, S. Lefrant, *Macromolecules*, **28**: 1233 (1995).
  40. S. Quillard, G. Louarn, J. P. Buisson, S. Lefrant, J. Masters, and A. G. MacDiarmid, *Synth. Metals*, **49–50**: 525 (1992).
  41. S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. B*, **50**: 12496 (1994).
  42. M.-C. Bernard and A. Hugot-Le Goff, *Synth. Metals*, **85**, Iss. 1–3: 1145 (1997).
  43. M. Cochet, G. Louarn, S. Quillard, J. P. Buisson, and S. J. Lefrant, *Raman Spectrosc.*, **31**: 1041 (2000).
  44. L. D. Arsov, W. Plieth, and G. Koumehl, *J. Solid State Electrochem.*, **2**: 355 (1998).
  45. Lijuan Zhang and Meixiang Wan, *J. Phys. Chem. B*, **107**: 6748 (2003).