

**КРИНИЧНАЯ Елена Павловна**

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР**

**02.00.04 - Физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Черноголовка 2003**

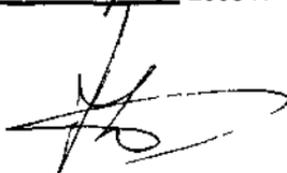
- Научный руководитель:** кандидат химических наук  
**Ефимов Олег Николаевич**
- Научный консультант:** доктор химических наук  
**Стрелец Владимир Васильевич**
- Официальные оппоненты:** доктор химических наук,  
главный научный сотрудник  
**Алпатова Нинель Михайловна**
- доктор химических наук, профессор  
**Раков Эдуард Григорьевич**
- Ведущая организация:** **Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет**

Защита состоится «22» октября 2003 г. в 10<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 002.082.02 при Институте проблем химической физики РАН по адресу: 142432 г. Черноголовка Московской области, Институтский пр., д.14, корпус общего назначения Института проблем химической физики РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института проблем химической физики РАН.

Автореферат разослан «16» сентября 2003 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор химических наук



**Джабиев Т.С.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Многие из перспективных направлений в материаловедении, нанотехнологии и наноэлектронике связываются в последнее время с углеродными наноматериалами (УНМ) - фуллеренами, углеродными нанотрубками (НТ), графитовыми нановолокнами (ГНВ) и их функциональными производными. Внимание исследователей к УНМ обусловлено особенностями их строения, уникальными свойствами (форма, размер, электронная структура, симметрия, электропроводность, теплопроводность, механическая прочность, коррозионная стойкость) и возможностью их практического использования, прежде всего в электрохимии (литиевые источники тока, суперконденсаторы, топливные элементы) и молекулярной электронике (полупроводниковые приборы, полевые эмиттеры, зонды туннельных микроскопов, «квантовые провода» и др.).

В настоящее время особый интерес привлекает исследование **интеркаляционных** процессов в электрохимии фуллеренов, которое не сопровождается растворением **фуллереновых** покрытий электродов. Реакционная способность фуллеренов существенно возрастает при **редокс-активации** (переходе к их анион-радикальным и анионным состояниям). В результате, для радикалов, анион-радикалов и анионов  $C_{60}$  становятся возможными реакции (например, известная реакция электрополимеризации эпоксифуллерена  $C_{60}O$  и др.), неосуществимые для их нейтральных предшественников, или которые происходили только при термическом, фотохимическом или термобарическом воздействиях. Однако работы по **редокс-активированным** реакциям фуллеренов немногочисленны и механизм процессов мало изучен в отличие от широко исследованных процессов анодной электрохимической полимеризации мономеров с образованием полисопряженных проводящих полимеров, таких как полиацетилен, полипиррол, полианилин и др. Изучение индуцируемых переносом электрона реакций твердофазной электрополимеризации (ЭП)  $C_{60}$  и ЭП из раствора  $C_{60}$  с получением нерастворимых пленок электроактивного **полифуллерена**, выяснение основных закономерностей этих процессов, природы электропроводности и величины электрической емкости позволит проводить целенаправленный и контролируемый синтез фуллереновых покрытий с заданными свойствами. Электрохимическое допирование полимерной пленки фуллерена ионами калия может, в принципе, привести к образованию фазы  $K_3C_{60}$ , т. е. к реализации электрохимического способа получения сверхпроводящего материала.

Химическая модификация фуллеренов и НТ является перспективным направлением, поскольку **способна** изменить свойства и расширить область их применения. **Фуллерены  $C_{60}$ , функционализованные** ферроценом, **пирролидиновыми** и **1-замещенными пирролидиновыми аддуктами**, могут быть использованы при создании **наноструктурных** оптических и электрохимических устройств.

Благодаря высокой электронной проводимости, удельной поверхности (открытой сети мезопор), коррозионной стойкости НТ и ГНВ являются

вполне подходящими электродными материалами при создании электрохимических конденсаторов (ЭК) с двойным электрическим слоем (ДЭС). Возможность накопления водорода внутри НТ и в межслоевом пространстве ГНВ существенно облегчит их доставку непосредственно в зону электрохимической реакции. Предполагается, что реакция электрогенерации-электровосстановления водорода обеспечит существенное увеличение суммарной емкости электродов ЭК. Эта емкость является суммой емкости ДЭС и псевдоемкости фарадеевских реакций с участием водорода, причем величина фарадеевских составляющих значительно больше величины емкости ДЭС.

Разработка и исследование композитов на основе УНМ важны при создании литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Известно, что электроды на основе термоструктурированного полиакрилонитрила (ТСПАН) проявляют высокую емкость и хорошую **циклируемость**, но вследствие низкой проводимости ТСПАН они могут работать только при низких плотностях тока ( $< 0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Нерастворимые в большинстве органических растворителей **полифуллерены** с их способностью к многочисленным редокс-переходам и НТ могут быть прекрасными кандидатами на включение в полимерную матрицу для увеличения емкости электродов.

Основной трудностью для исследования и широкого практического использования является ограниченная доступность ГНВ, **одностенных (ОНТ)**, **двустенных (ДНТ)** и **многостенных (МНТ) нанотрубок**, обусловленная большой трудоемкостью процессов синтеза и очистки, и, соответственно, их высокой стоимостью. Поэтому синтез и разработка эффективной методики очистки этих УНМ является актуальной задачей в настоящее время.

**Цель работы.** Настоящая работа включала следующие задачи:

1. Электросинтез и свойства покрытий на основе фуллерена **C<sub>60</sub>**.
2. Синтез и свойства УНМ, разработка эффективной методики их очистки.
3. Изучение пористой структуры, **электросорбционных** и электрохимических свойств ОНТ и ГНВ.
4. Разработка и исследование композитов на основе УНМ и проводящих полимеров.

**Научная новизна работы.** Впервые обнаружено явление твердофазной ЭП Сво в пленках фуллерена на **Pt-электроде** при катодной поляризации в растворе с образованием **ковалентных С-С-связей** между их углеродными остовами. Установлено, что ряд свойств электрохимически полученного полимера совпадает со свойствами полимера, синтезированного из фуллерита Сво **под действием** высокого давления и температуры.

Впервые разработан эффективный метод ЭП **фуллереновых** пленок из раствора Сво. Методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и препаративного электролиза показано, что индуцируемое переносом электрона осаждение фуллерена в смесях толуола (Т) с ацетонитрилом (АН), диметилформамидом (ДМФ) и диметилсульфоксидом (**ДМСО**), приводит к образованию нерастворимых электроактивных Сво пленок на электродах-подложках (Pt, Ni, **In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>**, углеволокна).

Выяснены основные кинетические закономерности, изучен детальный механизм процесса ЭП фуллерена  $C_{60}$ , определена природа электрогенерированных частиц, промежуточных продуктов процесса и их взаимных превращений и предложена схема ЭП  $C_{60}$ . Подтвержден радикальный тип ЭП  $C_{60}$ . Обнаружены фазовые переходы в процессе роста плотной полимерной  $C_{60}$  пленки, которые сопровождаются периодическим изменением электропроводности.

Методом электронной дифракции (ЭД) установлено, что для полимерных фуллереновых пленок формального стехиометрического состава  $KC_{60}$ , осажденных на углеволокнах, характерна упорядоченная кристаллическая структура.

Впервые проведено сравнительное изучение электрохимического поведения нанесенных различными способами мономерных и полимерных пленок  $C_{60}$  в различных электролитах. Показана устойчивость к растворению, электропроводность, электрохимическая обратимость в процессе циклирования и хорошие адгезионные свойства полученных полимерных пленок на углеволокнах (пиролизированный полиакрилонитрил ППАН, YS-80-60S). В сравнении с мономерными пленками интенсивность сигналов пленок  $C_{60}$ /ППАН в режиме циклирования потенциала электрода от цикла к циклу не уменьшается, т. е. пленки существенно более стабильны. Для полимерных пленок  $C_{60}$ /ППАН обнаружено значительное повышение обратимости редокс-переходов полимера, увеличение редокс-емкости, что связано не только с увеличением массы полимера и редокс-активностью допанта, но и с кристаллической структурой полимерной пленки.

Изучено пространственное формирование ленгмюровских пленок 2-ферроценил-фуллеренопирролидинового аддукта,  $C_{60}rug - Fc$ , на поверхности водной субфазы. Исходя из особенностей  $\pi-A$  изотерм и микрофотографий установлено, что поведение пространственного распределения  $C_{60}rug - Fc$  аддукта в ленгмюровских пленках зависит от pH фазы водного раствора. Исследование методами ЦВА и пьезоэлектрической микрогравиметрии (ПГМ) с использованием электрохимических кварцевых микровесов (ЭХКМ) Ленгмюра-Блуджетт пленок  $C_{60}rug - Fc$ , перенесенных на Au-кварцевые электроды, показало, что устойчивость пленок к растворению и их электрохимические свойства зависят от природы катиона электролита.

Методом ЦВА показана возможность обратимого электрохимического накопления водорода в ОНТ при потенциалах более отрицательных, чем потенциал стандартного водородного электрода.

**Практическая значимость работы.** Обнаруженная реакция ЭП фуллерена  $C_{60}$  с получением нерастворимых электропроводящих полимерных покрытий на различного типа подложках открывает широкие перспективы для создания принципиально новых электродных материалов. Впервые предложены в качестве электрода-подложки углеволокна, что имеет существенное значение для последующего формирования определенных поверхностных фаз покрытия, интеркалированного катионами электролита, и позволяет проводить циклирование при комнатной

температуре в области высоких отрицательных потенциалов с образованием редокс-состояний вплоть до  $C_{60}^{3-}$  без разложения электролита. Найденные новые электролитические системы обеспечивают высокую растворимость солей калия в **апротонных** средах и достаточно высокую электропроводность растворов, необходимую для проведения ЭП  $C_{60}$ . Полученные важные сведения о новой реакции ЭП  $C_{60}$  и электропроводящих свойствах новых полимерных электродных материалов могут быть использованы в микроэлектронике.

Большое количество полученных экспериментальных данных и критический анализ научной и патентной литературы в области электродугового и пиролитического синтеза НТ, исследований кинетики и механизма их образования, а также опубликованных способов выделения и очистки НТ различного типа от примесей, позволили определить оптимальные условия синтеза ОНТ и ДНТ и разработать оригинальную методику их очистки от сопутствующих продуктов конденсации углеродного пара. Разработанная методика очистки НТ проверена на лабораторном оборудовании фирмы «Materials and Electrochemical Research Corporation» (г. Тусон, США) и открывает реальные перспективы для получения значительных количеств ОНТ (чистотой > 95%). Для проведения исследований получены образцы МНТ методом каталитического пиролиза как в виде порошка, так и в виде ориентированных массивов, непосредственно выращенных на электродах-подложках, которые представляют наибольший интерес для создания микробатарей и электрохимических сенсоров.

Предложен оригинальный способ формирования (без полимерного связующего, прессования и термообработки) полимерных композитных покрытий ИК - **пиролизированный** полиакрилонитрил (ИКПАН)/ $C_{60}$  и ИКПАН/МНТ, позволяющий увеличить редокс-емкость ИКПАН.

Результаты, полученные в работе, служат основой для практических рекомендаций по изготовлению новых материалов для суперконденсаторов, литиевых аккумуляторов, электрохимических сенсоров.

**Апробация работы.** Результаты проведенных исследований доложены в виде устных и стендовых докладов на Международных конференциях: «**Фуллерены** и атомные кластеры» IWFAC '1995, IWFAC '1997, IWFAC '1999 и IWFAC '2001, Санкт-Петербург, Россия; The Second International Interdisciplinary Colloquium on the Science and Technology of the Fullerenes. **Keble** College and University of Oxford Museum, Oxford, UK, July 7–10, 1996; International Conference on Synthetic Metals (**ICSM '98**), France; 195<sup>th</sup> Electrochemical Society **Meeting**, Seattle, 1999; XVIII Российская конференция по электронной микроскопии, 5–8 июня 2000, Черноголовка, Россия; Всероссийский семинар «**Наночастицы** и нанохимия», Черноголовка, 2-5 октября 2000 г.; Fifth **ISTC** Scientific Advisory Committee Seminar «**Nanotechnologies** in the **area** of **physics**, chemistry and biotechnology», St.-Petersburg, Russia, May 27-29, 2002; Международный симпозиум «Фуллерены и **фуллереноподобные** структуры в конденсированных системах», 4-8 июня 2002 г., Беларусь, г. Минск: VII International Conference

(ICHMS '2001), Alushta, Crimea, Ukraine, September 16-22, 2001; Научные исследования в наукоградах Московской области. Новые материалы и технологии. Инновации XXI века. Черноголовка. 1–4 октября 2001 г.; MRS '2002, April 1-5, 2002, San Francisco, CA.; XLV Meeting of the Polish Chemical Society, Cracow, 9-13 September 2002; Международная конференция «Электрокатализ в электрохимической энергетике», Москва, Россия, 15-17 апреля 2003 г.; на конкурсах и семинарах ИПХФ РАН.

**Публикации.** По результатам работы опубликовано 11 статей и тезисы 15 докладов.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация изложена на 150 страницах, содержит 9 таблиц, 62 рисунка и включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы и список цитируемой литературы из 368 наименований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 98-03-32293, 99-03-32260), Программой «Фуллерены и атомные кластеры» (грант № 94051), фирмы «PIRELLI CAVI e SISTEMI S.p.A.» (г. Милан, Италия).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы, сформулированы основные цели и задачи диссертационной работы, научная новизна и основные положения, выносимые на защиту, показана практическая значимость работы.

**В Главе 1** проанализированы и обобщены имеющиеся литературные данные по изучению электрохимического поведения фуллеренов, их производных, НТ и ГНВ, а также представлена сравнительная информация методов синтеза полимерных материалов на основе  $C_{60}$ . Рассмотрено современное состояние использования УНМ в области создания электрохимических устройств.

**В Главе 2** описаны экспериментальные методы: получения полимерных, мономерных и ЛБ пленок на основе фуллерена; проведения измерений с использованием ЦВА, ПГМ и ЭХКМ; получения композитов на основе УНМ и проводящих полимеров; очистки химических реактивов и растворителей для электрохимических, спектральных и полимеризационных экспериментов.

При изучении механизма ЭП  $C_{60}$ , влияния состава электролита, природы катиона и аниона электролитической соли, структуры, химического состава и морфологии тонких полимерных пленок, а также композитов на основе УНМ были использованы следующие методы: ЦВА, дифференциальная импульсная вольтамперометрия (ДИВ), ПГМ с использованием ЭХКМ, ЯМР-, ИК- и Раман-спектроскопия, ЭД, рентгеноструктурный анализ, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и электронная

микроскопия высокого разрешения (ЭМВР), термогравиметрия (ТГМ) и атомно-адсорбционный анализ.

Глава 3 посвящена синтезу и исследованию свойств покрытий на основе фуллерена  $C_{60}$ .

Разработаны методы получения мономерных (сублимация, поливыпаривание, напрессовывание, метод Ленгмюра-Блоджетт) и полимерных (термобарический способ, электроосаждение) фуллереновых покрытий и исследованы их свойства. Методом ЦВА показано, что полученные мономерные пленки  $C_{60}$  являются неустойчивыми из-за растворения анионных и полианионных форм  $C_{60}$  в электролите и имеют низкую проводимость. Термобарически полученные полимерные пленки  $C_{60}$  в отличие от мономерных не подвергаются растворению даже в заряженном состоянии, но вследствие плотной упаковки полимерных цепей в структуре, препятствующей интеркаляции катионов из раствора электролита, их электрическая емкость в 12 раз ниже, чем емкость исходных мономерных пленок. Таким образом, вследствие низкой электрохимической активности как мономерные, так и термобарически полимеризованные пленки  $C_{60}$  малоперспективны для изучения их проводящих свойств.

Нами впервые показано, что при катодной поляризации твердых пленок фуллерита, полученных сублимацией

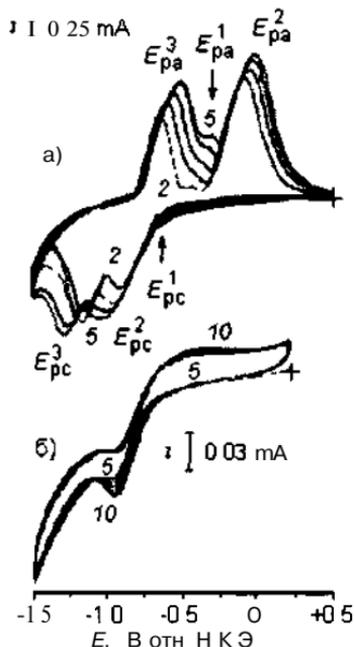


Рис. 1. ЦВА  $C_{60}$  (а) и поли- $C_{60}$  (б) на Pt-электроде ( $S = 19.5 \text{ мм}^2$ ) в среде  $\text{AH}/0.05 \text{ M TBA PF}_6$  при скорости развертки потенциала 10 и 50  $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ , соответственно (а) и (б) Цифрами указаны номера циклов.

$C_{60}$  в вакууме ( $10^{-8}$  Торр) при  $390^\circ \text{C}$  в течение 1 часа на Pt-электроде, в среде  $\text{AH}/0.05 \text{ M TBA PF}_6$  (рис. 1 а) происходит электрохимическая полимеризация  $C_{60}$ . Видно, что в режиме циклирования потенциала в интервале  $+0.5 \text{ В}$  до  $-1.5 \text{ В}$  (отн. Н.К.Э.), на ЦВА наряду с известными пиками  $E^2$  и  $E^3$ , отвечающими соответственно редокс-переходам  $C_{60}^{0/-}$  и  $C_{60}^{-/2-}$ , появляется новый пик  $E^1$ , высота которого нарастает от цикла к циклу. Потенциалы всех пиков приведены в таблице 1. При циклировании высоты пиков  $E^2$  и  $E^3$  изменяются более сложным образом: вначале возрастают, а затем уменьшаются. Последний эффект в отношении пиков  $E^2$  и  $E^3$  обусловлен тем, что вначале пленка набухает и ее проницаемость для противоионов увеличивается (наблюдается рост сигналов), а затем осыпается и растворяется вследствие растворимости восстановленных форм

$C_{60}$  (уменьшение сигналов). В то же время высота пика  $E^1$  монотонно нарастает от цикла к циклу (до тех пор, пока не происходит существенного осыпания фуллерена с электрода), т. е. вещество и/или новая фаза, ответственная за появление этого пика, нерастворима и остается на электроде. Такое поведение обусловлено появлением новой нерастворимой полимерной фазы, частично образующейся в объеме исходной пленки при катодной полимеризации. Для выяснения природы пика  $E^1$  обратимся к рис. 1 б, на котором приведена ЦВА пленок  $C_{60}$ , предварительно обработанных под давлением 1.5 ГПа при температуре 330° С. В условиях такой термобарической обработки фуллерен превращается в полифуллерен, в котором молекулы  $C_{60}$  соединены между собой ковалентными С-С-связями, образуя циклобутановые фрагменты. Для такой полимерной пленки в этой же исследуемой области потенциалов на ЦВА наблюдается только пик  $E^1$  (рис. 1 б). Соответствующий пик  $E^1$  термобарически полученной полимерной пленки увеличивается до некоторого предельного значения при циклировании вследствие постепенной пропитки электролитом и сопутствующего увеличения проницаемости пленки для допирования катионами тетрабутиламмония. После предварительной разработки поверхности этот полимерный  $C_{60}$  катод может циклироваться долгое время в указанной области потенциалов с небольшими изменениями на ЦВА. Таким образом, пик  $E^1$ , регистрируемый как при термобарической обработке исходного мономера, так и при его электрохимической обработке, отвечает редокс-переходу, связанному с появлением новой фазы - полифуллерена. Этот один и тот же редокс-переход в обоих случаях является доказательством имеющей место электрохимической полимеризации  $C_{60}$  мономерной твердой пленки, индуцируемый переносом двух электронов на молекулу  $C_{60}$ . Из табл. 1 видно, что величины  $E^1_{pc}$  для пленок  $C_{60}$ , обработанных термобарически и электрохимически, заметно различаются. Это обусловлено тем, что степень полимеризации электрохимически генерируемого полифуллерена более низкая и количество этой фазы значительно ниже, чем полученной термобарически. В последнем случае компактная, адгезионная и нерастворимая пленка полифуллерена существенно менее проницаема. Эти причины, а также сильная суперпозиция катодных пиков на рис. 1 а и вызывают заметное различие в измеряемых величинах  $E^1_{pc}$  электрохимически и термобарически полученного полифуллерена.

Нагревание пленки полифуллерена до 200° С в течение 1.5 часов сопровождается превращением полимера в мономер, и ЦВА пленок  $C_{60}$  и термообработанного полифуллерена становятся практически идентичными (табл. 1). Таким образом, при изучении электрохимического поведения мономерных  $C_{60}$  пленок, полученных сублимацией  $C_{60}$  на поверхности электродов, нами была обнаружена реакция твердофазной ЭП фуллерена, индуцируемая переносом электрона. Следовательно, получение полифуллерена возможно не только термобарически, фотохимически или в результате переноса заряда со щелочных металлов (М) на молекулу  $C_{60}$  в

соединениях  $M_1C_{60}$ , но и электрохимически при катодной поляризации в твердых пленках фуллерита. Наиболее вероятно твердофазная ЭП происходит на стадии электрогенерирования дианиона  $C_{60}^{2-}$  и осуществляется по реакции [2+2]-циклоприсоединения.

**Таблица 1.** Потенциалы пиков\* ( $V$ , нас. к. э.) пленок  $C_{60}$ , нанесенных на Pt-электрод до (1) и после (2) термобарической обработки, а также пленки поли- $C_{60}$  после нагрева до  $200^\circ C$  в течение 1.5 час. (3).

Тип пленки	Номер цикла	$-E_{pc}^1$	$-E_{pa}^1$	$-E_{pc}^2$	$-E_{pa}^2$	$-E_{pc}^3$	$-E_{pa}^3$
мономерная (?)	2	0.55	0.35	1.00	0.15	1.20	0.60
	4	0.55	0.37	0.97	0.15	1.15	0.60
поли- $C_{60}$ (2)	5	0.92	0.41	-	-	-	-
	10	0.92	0.41	-	-	-	-
поли- $C_{60}$ деструкция $200^\circ C$ (3)	2	0.55	0.32	0.95	0.13	1.10	0.50
	4	0.55	0.35	0.92	0.15	1.10	0.50

**Примечание.** \* $E_{pc}$  и  $E_{pa}$  - потенциалы катодного и анодного пиков, соответственно. Среда -  $AN/0.05 M TBAPF_6$ ,  $20^\circ C$ , скорость развертки потенциала  $10$  (1, 3) и  $50$   $mV \cdot s^{-1}$  (2).

Впервые разработан эффективный метод ЭП фуллереновых пленок из раствора  $C_{60}$ . Методами электрохимического и спектрального мониторинга было проведено подробное кинетическое изучение реакции ЭП с целью разработки детального механизма электродных процессов и определения оптимальных условий роста электроактивных полимерных пленок  $C_{60}$ . Первоначально были выполнены эксперименты по ЭП  $C_{60}$  на Pt-электроде в  $A : T (1 : 4)/0.02 M TBAPF_6$  и  $2.2 \cdot 10^{-4} M C_{60}$  (455 циклов). Известно, что высоковосстановленные формы  $C_{60}$  легко растворяются в органических растворителях. Напротив, в наших условиях в режиме длительного потенциодинамического циклирования в области потенциалов первых двух редокс-переходов  $C_{60}$  ( $C_{60}^{0/-2-}$ ) на ЦВА наблюдается увеличение интенсивностей анодных и катодных токов двух первых обратимых редокс-переходов  $C_{60}$  (рис. 2 а, б), которое свидетельствует об образовании полимерной пленки на поверхности Pt-электрода. Затем был исследован процесс ЭП  $C_{60}$  в присутствии следов кислорода методом ЦВА и ПГМ с использованием ЭХКМ. Кислород в этой области потенциалов восстанавливается до супероксидного анион-радикала  $O_2^{\cdot-}$ . Присутствие в растворе следовых количеств  $O_2$  является, по-видимому, необходимым условием для иницирования ЭП  $C_{60}$ . Поэтому было изучено влияние концентрации  $O_2$

на степень ЭП и установлено, что значение оптимальной концентрации  $O_2$ , является приблизительно равным  $0,8 \cdot 10^{-4} + 3,0 \cdot 10^{-4} M O_2$

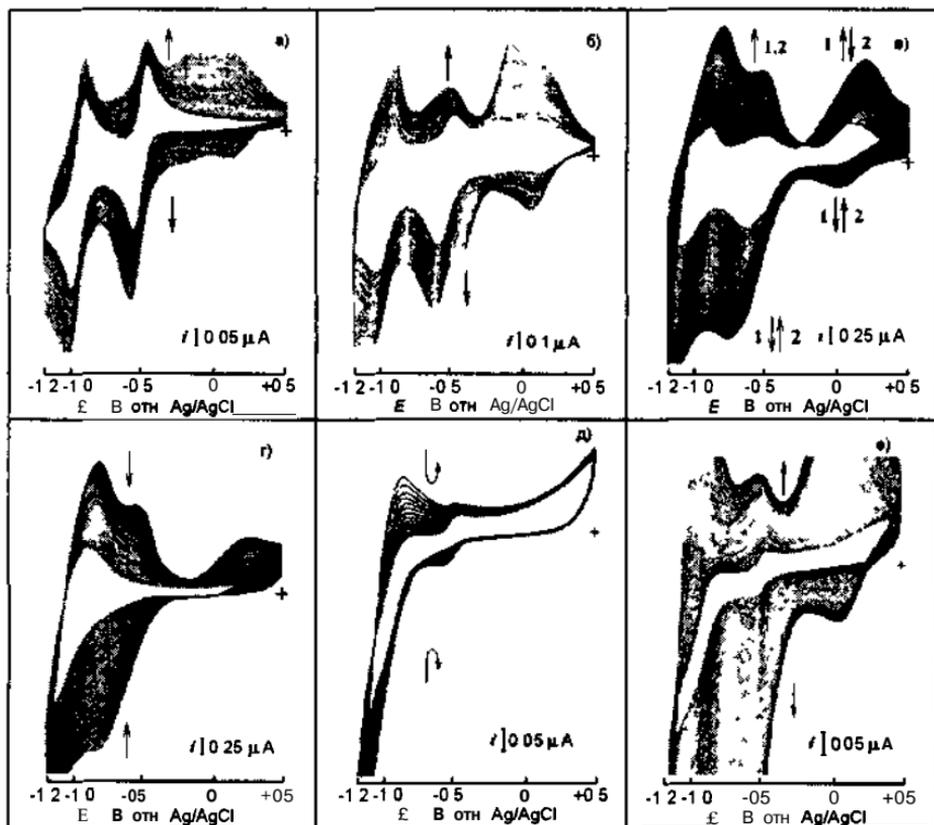


Рис. 2. Эволюция ЦВА Pt-электрода ( $S = 0,8 \text{ мм}^2$ ) в среде АН Т (1/4)/0,02 М ТВАРФ<sub>6</sub>, содержащей  $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ М С}_{60}$ , при циклировании потенциала электрода от +0,5 В до -1,2 В (а)  $Kn < 52$ , (б)  $53 < n < 88$ , (в)  $89 < n < 235$ , (г)  $236 < n < 340$ , (д)  $341 < n < 358$  и (е)  $359 < n < 455$  Скорость развертки потенциала  $50 \text{ мВ с}^{-1}$

Можно думать, что ЭП  $C_{60}$  инициируется электрогенерируемым анион-радикалом супероксида  $O_2^{\cdot-}$ . Для доказательства участия свободных радикалов в процессе ЭП  $C_{60}$  были выполнены эксперименты в присутствии спиновой ловушки БФН (N-трет-бутил-α-фенилнитрон). В отсутствие БФН значительное увеличение тока на ЦВА при циклировании потенциала от +0,3 В до -1,4 В свидетельствует о том, что ЭП  $C_{60}$  происходит очень быстро, однако в присутствии БФН в электролите ЭП замедляется или совсем не происходит с ростом концентрации БФН. Очевидно, БФН быст-

ро реагирует с  $O_2^*$ , **электрогенерированным** из кислорода, с образованием устойчивого спинового **аддукта** (стабильного долгоживущего нитроксильного радикала). Следовательно, электрохимически генерированный анион-радикал  $O_2^{\cdot-}$  инициирует радикальную полимеризацию Сад.

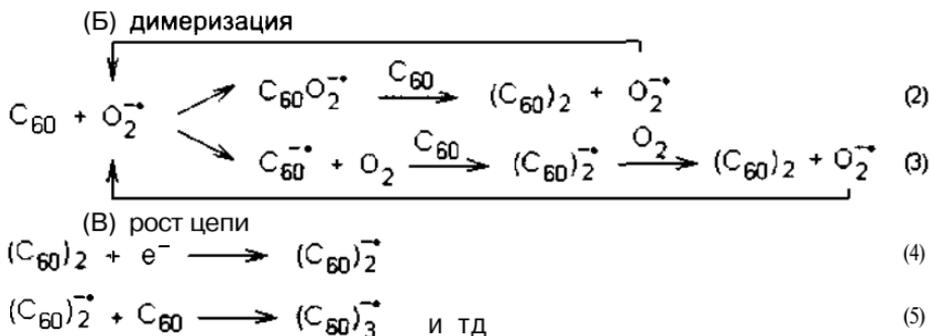
На рис. 2 приведена типичная эволюция последовательных вольтамперограмм при ЭП  $C_{60}$  в среде А : Т (1 : 4)/0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub> в режиме **циклирования** потенциала электрода. На ЦВА наблюдаются два катодных пика, отвечающих восстановлению фуллерена в анионное (-0.57 В) и в дианионное (-0.98 В) состояния, и два соответствующих отчетливо выраженных анодных отклика при -0.46 В и -0.89 В (рис. 2 а, б). Кроме того, на ЦВА наблюдается появление и рост, по крайней мере, двух новых анодных пиков при -0.15 В и +0.10 В, а также и двух катодных пиков при -0.20 В и +0.10 В.

Результаты ЦВА исследований  $C_{60}$  могут интерпретироваться следующим образом. Увеличение токов пиков при увеличении числа циклов показывает, что происходит ЭП. Однако наблюдаемое увеличение анодных пиков  $C_{60}^{-/2-}$  и  $C_{60}^{0/-}$  намного меньшее, чем увеличение соответствующих катодных пиков, может следовать из химических реакций в растворе, в приэлектродном пространстве, после электровосстановления  $C_{60}^{-/2-}$  (E'C'-процесс). То есть, некоторая часть дианионов  $C_{60}^{2-}$  второго электровосстановления используется в этой реакции, которая приводит к небольшому увеличению как  $C_{60}^{-/2-}$ , так и  $C_{60}^{0/-}$  анодных пиков. Химическая реакция  $C_{60}^{2-}$  может вовлекать Сад субстрат и наиболее вероятно заканчиваться образованием поляядерных **фуллереновых** частиц, которыми являются **димеры**  $(C_{60})_2^-$  и/или  $(C_{60})_2^{2-}$ , а также **тримеры**  $(C_{60})_3^-$  и/или  $(C_{60})_3^{2-}$  или анионы даже высших олигомеров Сад.

Очевидно, эти реакции индуцируются анион-радикалом,  $O_2^{\cdot-}$ , который генерируется при электровосстановлении  $O_2$ . Наиболее вероятно,  $O_2^{\cdot-}$  инициирует формирование новых фуллереновых частиц на ранней стадии ЭП, т. е. в течение первых приблизительно 10 циклов. Объяснить наблюдаемые явления можно, предположив следующую схему механизма ЭП Сад, включающую **димеризацию** через [2+2]-циклоприсоединение (две молекулы фуллерена соединяются между собой **ковалентными С-С-связями**, образуя **циклобутановый** фрагмент):

(А) инициирование





Поскольку полиядерные частицы  $C_{60}$  в нейтральных формах гораздо менее растворимы, чем мономер  $C_{60}$ , то они необратимо адсорбируются на поверхности электрода после того, как их анионы разряжаются при электроокислении. Кроме того, эти частицы являются электроактивными, и их электрохимическая активность демонстрируется возникновением новых пар анодных и катодных пиков при потенциалах, более положительных, чем потенциал редокс-пары  $C_{60}^{0/-}$ . В ходе последующего циклирования происходит процесс нуклеации твердой фазы с последующим формированием сплошной компактной полимерной пленки  $C_{60}$ . Наиболее вероятно, что широкий анодный пик при 0 В (рис. 2 б, в) соответствует электроокислению, а катодный пик при 0 В (рис. 2 б) может быть отнесен к электровосстановлению этой пленки.

Методом ДИВ подтверждено образование новой полисопряженной системы на электроде (наличие адсорбционных «предпиков», соответствующих электрохимическому окислению олигомеров  $C_{60}$ ).

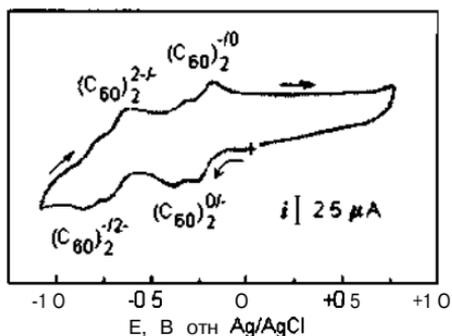


Рис. 3. ЦВА чистого Pt-электрода в среде АН:Т (1:4)/0.1 М ТВАРФ<sub>6</sub>, содержащей  $2.2 \cdot 10^{-4}$  М  $C_{60}$ , после проведения ЭП  $C_{60}$ . Скорость развертки потенциала  $50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ . Площадь электрода  $0.8 \text{ мм}^2$ .

Мы предполагаем, что при циклировании чистого Pt-электрода в электролите после проведения многочасовой ЭП  $C_{60}$  на ЦВА отчетливо наблюдается восстановление-окисление димеров  $C_{60}$  (рис. 3). Эволюция последовательных ЦВА и частотных характеристик  $f_{отн}$ . Б тщательно проанализирована и объяснена на каждой стадии ЭП  $C_{60}$  (232 цикла) в присутствии  $O_2$  (на рис. 4 а приведены ЦВА и  $f_{отн}$ . Б с 8 по 24 цикл). Установлено, что при ЭП

происходит постоянное увеличение массы электрода, несмотря на изменение формы кривой  $\Delta f_{\text{отн}}$ . Е для каждого цикла. При ЭП  $C_{60}$  обнаружен необычный эффект: реакция роста полимерной пленки имеет осциллирующий характер, т. е. все компоненты ЦВА периодически увеличиваются-уменьшаются во времени (рис. 2 и рис. 4 б), при этом на катодных кривых при потенциалах +0.28 В (рис. 2 б) и +0.05 В (рис. 2 г) и на анодной кривой при потенциале -0.26 В (рис. 2 в) образуются отчетливые изопотенциальные точки, которые свидетельствуют о фазовых превращениях поли- $C_{60}$ .

На рис. 4 б приведены зависимости изменения тока ( $A i$ ) и частоты ( $L f$ ) от числа циклов, построенные из полученных данных ЦВА и ЭХКМ во время ЭП пленки  $C_{60}$ . Видно, что число электроактивных центров ( $i$ ) (рис. 4 б, кривая 1) для редокс-перехода  $C_{60}^{-1/2-}$  меняется периодически (переход проводник-диэлектрик) и связано не с растворением, а с предполагаемой структурной реорганизацией пленки, вызванной протекающим в ней процессом фазового превращения в более упорядоченное состояние. Следовательно, генерированный в результате электровосстановления следов  $O_2$ , присутствующих в растворе, анион-радикал  $O_2^{\cdot-}$  инициирует образование олигомеров Саd (димеров, тримеров и т. д.), которые впоследствии необратимо адсорбируются на поверхности электрода в виде полимерной пленки при положительной поляризации электрода.

В исследованиях по ЭП  $C_{60}$  было установлено, что наиболее перспективным объектом для дальнейшего изучения и получения протяженных проводящих структур на основе фуллереновых пленок является нанесение пленки  $C_{60}$  на графитоподобные подложки (углеволокна). Отработаны методики и определены оптимальные условия электроосаждения покрытий  $K_x C_{60}$  ( $x = 1 + 3$ ) на углеволокне и подобраны эффективные электролитические системы, которые обеспечивают достаточно высокую растворимость калиевых солей и фуллерена  $C_{60}$  ( $2 \cdot 10^{-4} M$ ). Использование углеволокон (ППАН и YS-80-60S) в качестве рабочего электрода позволяет расширить область циклирования потенциала в катодном направлении, так что редокс-состояния в пленке вплоть до  $C_{60}^{3-}$  могут быть получены при комнатной температуре без разложения электролита. В режиме длительного потенциодинамического циклирования в среде  $AN : T (1 : 4) / 0.003 M KClO_4$  в области потенциалов первых трех редокс-переходов  $C_{60}^{0/-1/2-1/3-}$  зарегистрировано увеличение интенсивностей анодных и катодных сигналов этих редокс-переходов  $C_{60}$ , которое свидетельствует об образовании твердой полимерной пленки на поверхности ППАН, что подтверждается данными электронной микроскопии (рис. 5 а).

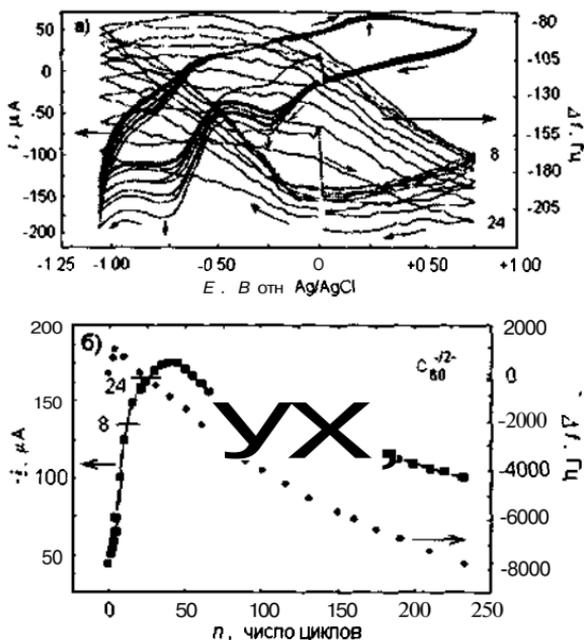


Рис. 4. (а) - Эволюция токовой ( $Li$ ) и частотной ( $C_{60}$ ) характеристик относительно потенциала ( $E$ ) при ЭП  $3.4 \cdot 10^{-4} M C_{60}$  ( $8 \pm 24$  цикл) на  $Au$ -электроде в среде  $AN:T (1:4)/0.1 M KPF_6$ . Скорость развертки потенциала  $50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ .

(б) - Зависимость  $\Delta i$  (1) и  $Af$  (1) от числа циклов (232 цикла) для  $C_{60}^{-/2-}$  при ЭП  $3.4 \cdot 10^{-4} M C_{60}$  на  $Au$ -электроде в среде  $AN:T (1:4)/0.1 M KPF_6$ . Площадь  $Au$ -электрода  $19.5 \text{ мм}^2$ .

Анализ полученных результатов показывает, что для синтеза качественных покрытий лучше всего проводить ЭП **постадийно** с предварительным допированием углеродоволокон ионами калия  $K^+$  в **потенциодинамическом** режиме в отсутствие мономера  $C_{60}$ , которое при последующем электровосстановлении  $C_{60}$  облегчает процессы формирования полимерного фуллеренового покрытия и увеличивает его адгезию к нити. На последней стадии для получения определенного стехиометрического состава пленки  $KC_{60}$ ,  $K_2C_{60}$  и  $K_3C_{60}$  электролиз проводится в потенциостатическом режиме при выбранном потенциале катода:  $-0.75 \text{ В}$ ,  $-1.4 \text{ В}$ ,  $-1.75 \text{ В}$  (отн.  $Ag/AgCl$ ), соответственно. При ЭП в потенциодинамическом режиме одновременно протекают процессы интеркаляции/деинтеркаляции ионов калия  $K^+$ , которые способствуют формированию более плотной и упорядоченной структуры осаждаемой пленки. Предложенный метод ЭП  $C_{60}$  в электролите, содержащем соли калия, позволяет варьировать содержание калия в полимерной пленке.

Преимуществом **электрополимеризованных  $C_{60}$  пленок** является то, что они образуются непосредственно на электроде при контролируемых условиях ЭП и обладают уникальными свойствами, которые были подтверждены при исследовании методами ЭД, ЦВА, электронной микроскопии и **атомно-адсорбционного анализа**.

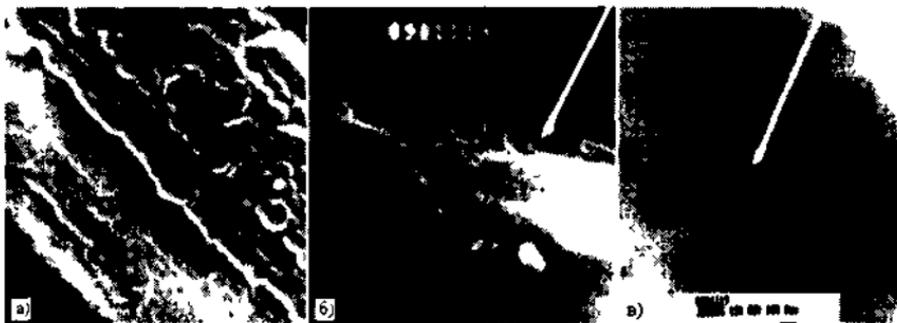


Рис. 5. Микрофотографии полимерной пленки  $C_{60}$ /ППАН (а) и электронограмма (в) на специально созданном поперечном изломе пленки (б) Увеличение  $10^4$  Пленка получена ЭП (25 час) в среде АН Т (1 4)/0 003 М  $KClO_4$ , содержащей  $2 \cdot 2 \cdot 10^{-4}$  М  $C_{60}$

Электронограмма осажденной  $KC_{60}$  пленки свидетельствует о поликристаллической природе пленки (рис. 5 в)

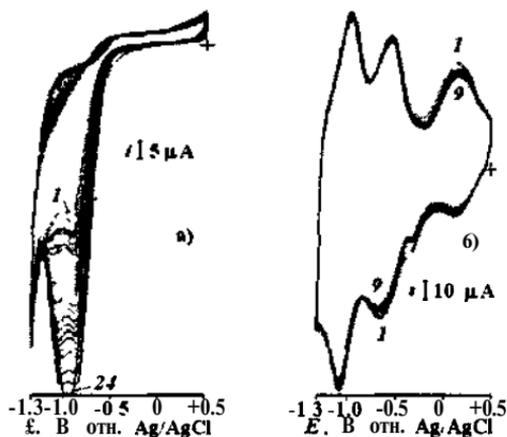


Рис. 6. ЦВА полимерной  $C_{60}$ /ППАН пленки при скорости развертки потенциала  $50 \text{ мВ с}^{-1}$  (а) АН/О 15М  $LiBF_4$  и (б) АН/О 1 М  $TBAF_6$

Площадь углеволокна ППАН  $0,3 \text{ мм}^2$  Цифрами указаны номера циклов

Полимерные  $C_{60}$ /ППАН пленки остаются электрохимически активными в ацетонитрильном растворе, который содержит только фоновый электролит Их электрохимическое поведение зависит от природы катиона электролита (рис. 6 а, б) и области циклирования потенциала. Установлено, что пленка поли- $C_{60}$  обладает ионной и электронной проводимостью и высота катодного пика на ЦВА полимерной  $C_{60}$  пленки в среде АН:Т (1:4)/0.02 М  $TBAF_6$  прямо пропорциональна корню квадратному из скорости развертки потенциала, что говорит о существовании диффузионных ограничений массопереноса при восстановлении/окислении полимера, т. е. при вхождении в пленку катиона  $TBA^+$

Сравнительный анализ мономерных и электрохимически полученных полимерных пленок показал, что полимерные пленки  $C_{60}$ /ППАН обладают устойчивостью к растворению в обычных органических растворителях, высокими адгезионными свойствами, обусловленными высокоразвитой по-

верхностью электрода-подложки (углеволокна), и высокой электрической проводимостью, которая обеспечивается за счет интеркаляции ионов калия  $K^+$  как в полимерную матрицу фуллерена, так и в матрицу углеродного волокна. Высокая электрохимическая обратимость и циклируемость свидетельствуют о высокой емкости  $C_{60}$ /ППАН. Это открывает перспективы для создания нового типа электродов (полимер-углеволокно) для электрохимических систем.

Получены и исследованы редокс-свойства пленок Ленгмюра-Блоджетт 2-ферроценил-фуллеренопирролидинового аддукта,  $C_{60}Pyr$ -Fc. При исследовании формирования ленгмюровских пленок  $C_{60}Pyr$ -Fc на границе раздела вода-воздух

определением  $\pi$ -A изотерм и визуальным наблюдением с помощью оптического микроскопа для водной субфазы различной кислотности было обнаружено, что сформированная пленка является монослойной для 0.1 М HCl субфазы, если сжатие пленки происходит в области  $0 \leq \pi \leq 15 \text{ мМ}^{-1}$ . Однако коэффициент переноса этой пленки на Au-кварцевый электрод очень низкий от 0 до 5%, и на ЦВА и ЭХМ наблюдались слабые токовые сигналы, связанные с небольшими массовыми изменениями.

Для водной субфазы свойства  $C_{60}Pyr$ -Fc ленгмюровской пленки отличаются от свойств ленгмюровской пленки, наблюдаемой для водной субфазы с pH 1. Определенная из  $\pi$ -A изотермы площадь, приходящаяся на молекулу, при нулевом поверхностном сжатии  $A_1(\text{pH } 7) = 0.40 \text{ нм}^2$

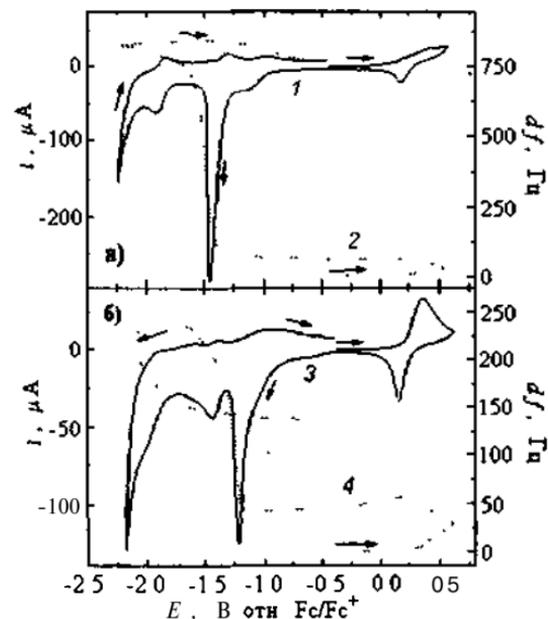


Рис. 7. ЦВА характеристики (кривые 1 и 3) и частотные изменения относительно потенциала (кривые 2 и 4) для ЛБ пленок  $C_{60}Pyr$ -Fc, перенесенных на Au-кварцевые электроды ( $19.5 \text{ мм}^2$ ), в ацетонитрильных средах: (а) 0.1 М  $TBAPF_6$  и (б) 0.1 М  $KPF_6$ . Скорость развертки потенциала  $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ .

меньше, чем площадь, приходящаяся на молекулу, определенная для 0.1 М HCl субфазы ( $A_1(\text{pH } 1) = 0.89 \text{ нм}^2$ ), что связано с образованием агрегированной пленки, коэффициент переноса которой на подложку составляет -20%.

Электрохимические свойства и устойчивость ЛБ пленок  $C_{60}Pyr$ -Fc были изучены как в 0.1 М  $TBAPF_6$ , так и в 0.1 М  $KPF_6$  ацетонитрильных растворах (рис. 7) при одновременном использовании методов ЦВА и ПГМ

с использованием ЭХМ. Масса пленки увеличивается, когда генерируется трианион  $[C_{60}pyr - Fc]^{3-}$  в области третьего катодного сигнала при  $-1.95$  В. Очевидно полученный фуллерид является нерастворимым. Явно выраженный гистерезис на кривой  $\Delta f_{отн. E}$ , зарегистрированной после переключения **циклирования** в положительную область потенциалов, может свидетельствовать о том, что **фуллериды** осаждаются в области потенциалов, характерной для присутствия трианиона  $[C_{60}pyr - Fc]^{3-}$ . Важно отметить, что  $[C_{60}pyr - Fc]$  моноанион растворяется в содержащем  $K^+$  ацетонитрильном растворе и не растворяется в ацетонитрильном растворе  $TBA^+$ , в которых  $[C_{60}pyr - Fc]^{2-}$  дианион растворяется. Следовательно, устойчивость ЛБ пленок  $C_{60}pyr - Fc$  к растворению и их электрохимические свойства зависят от природы катиона электролита.

**Глава 4** посвящена синтезу, разработке методики очистки и изучению свойств УНМ.

Для получения НТ использованы оптимизированный метод электродугового синтеза и каталитического пиролиза. Особое внимание уделено разработке эффективной методики очистки НТ и идентификации их характеристик.

В процессе выполнения работ по синтезу НТ:

(1) Проведено изучение каталитической активности **смесевых** порошков  $Co : Ni$  и  $Ni : Co : Fe : FeS$  в электродуговом синтезе ОНТ и ДНТ, соответственно; определены оптимальные условия, обеспечивающие выход ОНТ  $\sim 25$  масс. % и ДНТ  $> 60$  об. % в продуктах конденсации углеродного пара.

(2) Освоена методика приготовления ориентированных **массивов** каталитических, чистых МНТ на различного типа подложках ( $Ni$ ,  $Ti$ ,  $Nb$  и др.) и **ГНВ**.

(3) Разработана оригинальная эффективная методика постадийной очистки ОНТ (чистотой  $> 95\%$ ) от побочных продуктов (аморфный и графитизированный углерод, металл, **наночастицы**, фуллерены), образующихся при электродуговом испарении металл-графитовых стержней. Контроль чистоты материала проводился методами **Раман-спектроскопии**, **ПЭМ**, **ЭМВР** и **ТГМ** анализа после каждой стадии очистки.

(4) Получено статистическое распределение ОНТ по диаметрам.

Низкая интенсивность сигнала при  $1342\text{ см}^{-1}$  на рамановском спектре ОНТ свидетельствует об отсутствии дефектов структуры ОНТ, наночастиц, аморфного углерода, а расщепление пика при  $1580\text{ см}^{-1}$  обусловлено высоким содержанием ОНТ в образце после проведения процедуры очистки. Тип электропроводности ОНТ был идентифицирован в рамках вычисленных разрешенных оптических переходов [L. Alvarez et al., *Chem. Phys. Lett.* 316 (2000) 186]. В высокочастотной области спектральный профиль тангенциальной моды зависит от энергии излучения лазера. Узкие линии (2.41 эВ) относятся к резонансу полупроводниковых ОНТ с диаметрами 1.293 нм и 1.183 нм, широкий асимметричный профиль (1.96 эВ) - к резонансу металлических ОНТ с диаметрами 1.32 нм, 1.16 нм и 1.03 нм.

Значения диаметров были вычислены по широко используемой корреляции между диаметром ОНТ и полосой поглощения в низкочастотной области рамановского спектра  $d(\text{нм})=223.75/(\text{см}^{-1})$ .

(5) Методом  $^1\text{H}$  ЯМР и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии установлено, что большие 12-членные циклодекстрины типа (п - ЦД) образуют с ОНТ супрамолекулярные системы по типу «гость - хозяин», что способствует их растворению в воде и позволяет частично разделить по диаметрам, а также идентифицировать число различных типов ОНТ, находящихся в образце.

**В Главе 5** исследованы структурные, электросорбционные и электрохимические свойства электродов, изготовленных на основе ОНТ и ГНВ. Диаметры синтезированных ОНТ, определенные из рамановских спектров, равны  $1.03+1.32 \text{ нм}$ , а диаметры ГНВ по данным электронной микроскопии -  $100+300 \text{ нм}$ . По методу эталонной порометрии [Yu.M. Volfkovich et al. *J. Power Sources*. 48(2) (1994) 327] удельный объем микропор ОНТ с радиусами  $r < 1+1.5 \text{ нм}$  равен  $0.29 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , а для ГНВ равен  $0.065 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ . Рассчитанные из порограмм величины удельной поверхности для ОНТ и ГНВ соответственно равны  $815$  и  $170 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Водородсорбционная емкость ОНТ равна  $3.5 \text{ масс.}\%$  при давлении водорода  $10 \text{ МПа}$ . Полагая, что объем микропор равен внутреннему объему ОНТ и адсорбированный водород в основном находится внутри них, установлено, что плотность водорода внутри нанотрубок выше плотности жидкого водорода, что обусловлено сильным взаимодействием между молекулами водорода с внутренней поверхностью нанотрубок. Электрохимические исследования проводились в водном растворе  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . Выделение водорода наблюдалось при  $E < -0.4 \text{ В}$  (рис. 8 а). На ЦВА, из-

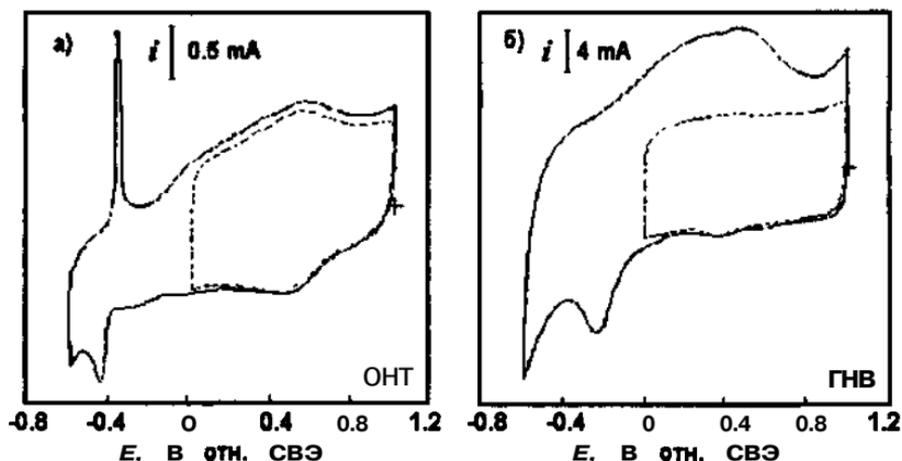


Рис. 8. ЦВА для электрода из ОНТ массой 6 мг (а) и электрода из ГНВ массой 35 мг (б) в среде  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . Скорость развертки потенциала  $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ .

меренных для ОНТ, был обнаружен острый обратимый максимум тока при  $E = -0.3$  В, по нашему мнению, обусловленный генерацией, адсорбцией-десорбцией и ионизацией водорода, что подтверждает сильное взаимодействие молекул водорода с внутренней поверхностью ОНТ. Вероятно катодный максимум обусловлен процессами электрохимического выделения водорода и его последующей сорбцией в ОНТ, а соответствующий анодный максимум - электроокислением сорбированного водорода.

ГНВ в отличие от ОНТ не обладают обратимым максимумом окисления-восстановления водорода (рис. 8 б), что, вероятно, объясняется различными механизмами сорбции водорода. Отличие в электрохимическом поведении между ГНВ и ОНТ, возможно, определяется, прежде всего, структурой поверхности. По-видимому, поверхность ГНВ имеет значительное количество дефектов и механизм сорбции водорода в них подобен механизму сорбции водорода на активированных углях, а сорбция водорода ОНТ существенно отличается от сорбции на углях.

Установлено, что процесс заряжения ДЭС для электродов на основе УНМ происходит значительно быстрее и с хорошей обратимостью по сравнению с активированными углями (АУ). Так, например, для электрода с ДЭС на основе ГНВ зарегистрирована обратимая ЦВА кривая при скорости развертки  $500 \text{ мВ с}^{-1}$  и времени заряда и разряда, равном 2 с (рис. 9 а), а для АУ марки «ТСА» при тех же условиях процесс заряжения ДЭС проходил с большими затруднениями, на что указывает форма ЦВА (рис. 9 б).

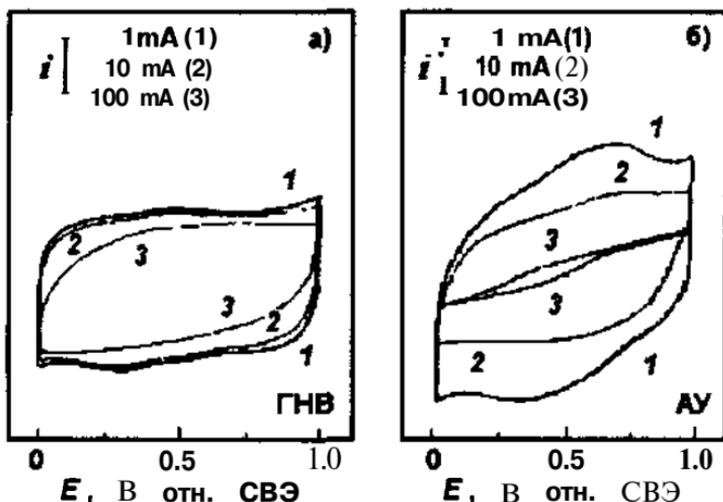


Рис. 9. ЦВА в среде  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  для электрода из ГНВ массой  $35 \text{ мг}$  (а) и электрода из АУТ «ТСА» массой  $35 \text{ мг}$  (б). Скорость развертки потенциала: 1 -  $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ , 2 -  $50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ , 3 -  $500 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Таким образом, для ГНВ оказываются достижимыми времена заряжения электрода порядка 2-х или менее секунд, что существенно ниже соответствующих характерных времен для АУ. При времени заряжения ДЭС, равном 20 с, для АУ емкость  $Q = 100 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ , а для ГНВ -  $20 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ , тогда как при времени заряжения, равном 2 с, для АУ  $Q = 6 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ , а для ГНВ -  $12 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$  (табл. 2). Данный эффект, вероятно, обусловлен отсутствием извилистости пор в ГНВ.

**Таблица 2. Значения электрохимической емкости для АУ и ГНВ.**

Время заряда, с	Электрохимическая емкость, $\text{Ф}\cdot\text{г}^{-1}$	
	АУ	ГНВ
200	160	20
20	100	20
2	6	12

Из полученных данных следует перспективность применения ГНВ в стартовых конденсаторах (увеличение емкости в 2 раза при больших скоростях заряда-разряда по сравнению с электродами из активированных углей).

**Глава 6** посвящена исследованию электрохимических свойств композитов на основе ИКПАН и углеродных компонент:  $\text{С}_{60}$  и МНТ. Один из способов увеличения емкости полимерных электродов заключается во внедрении в полимерную матрицу ИКПАН **редокс-активных** соединений, способных к обратимым окислительно-восстановительным превращениям. **Предложен** оригинальный метод получения композитов, в котором углеродные кластеры ( $\text{С}_{60}$  и МНТ) вводились в исходный полиакрилонитрил перед ИК-пиролизом на стадии образования основной углеродной компоненты - ИКПАН. Так как при **ИК-облучении** композитных тонких пленок образуется значительное количество активных центров, можно ожидать появление связи  $\text{С}_{60}$  с углеродной матрицей и удерживанием фуллерена на поверхности при **циклировании**.

Нерастворимость и высокая термостабильность МНТ значительно облегчили пиролиз в противоположность  $\text{С}_{60}$ , который при высоких температурах легко сублимируется.

Как и предполагалось, введение Сю приводит к значительному росту **редокс-емкости** ИКПАН пленки. На ЦВА ИКПАН/ $\text{С}_{60}$  пленки наблюдаются три редокс-перехода при **циклировании** в катодной области от +0.3 В до -2.2 В (рис. 10 а, кривая 2), потенциалы которых были близки потенциалам, соответствующим редокс-переходам Сад, растворенного в электролите (рис. 10 а, кривая 3). Наблюдается увеличение интенсивности сигналов с **увеличением** температуры пиролиза до 600 °С. ЦВА чистого ИКПАН элект-

рода, не имеет каких-либо отличительных особенностей и является подобной ЦВА аналогичного материала, изученного раньше (рис. 10 а, кривая 1).

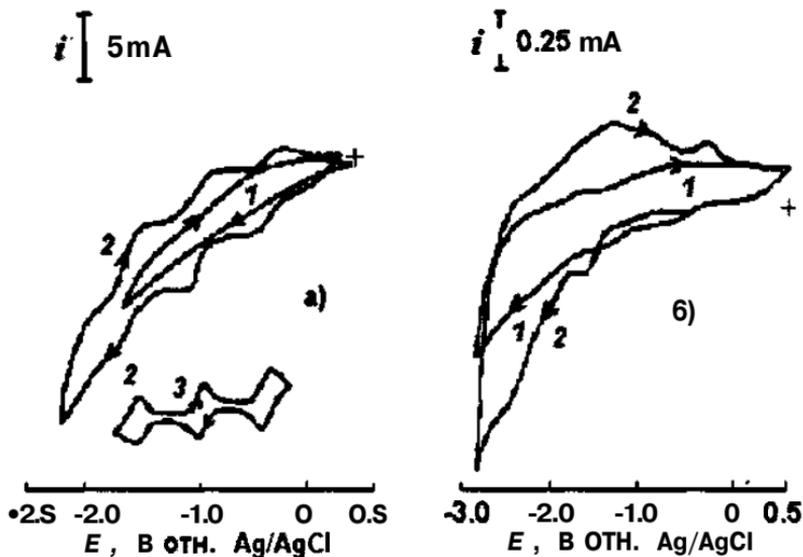


Рис. 10. (а) - ЦВА: 1 - ИКПАН; 2 - ИКПАН + 15%  $C_{60}$ ; 3 -  $C_{60}$  в среде ТГФ/1 МТВАСЮ<sub>4</sub>. (б) - ЦВА: 1 - ИКПАН + 5% ПЭ и 2 - ИКПАН + 15% МНТ + 5% ПЭ в среде ПК : ДМЭ (1 : 1)/1 М LiBF<sub>4</sub>. Площадь электрода 0.8 мм<sup>2</sup>. Электролит: ПК : ДМЭ (1 : 1)/1 М LiBF<sub>4</sub>. Скорость развертки потенциала: (а) 20 мВ с<sup>-1</sup>, (б) 50 мВ с<sup>-1</sup>.

Таким образом,  $C_{60}$  может быть использован в качестве медиатора для повышения электронно-ионной проводимости (ускорение переноса электрона и катиона) в углеродной матрице отрицательного электрода источника тока, а возможность электрохимического интеркалирования щелочных металлов в углеродные матрицы, в первую очередь, лития, обуславливает особый интерес к материалам данного класса при создании химических источников тока.

Введение МНТ в пленку приводит к значительному увеличению редокс-емкости, особенно в отрицательной области потенциалов от -2.2 В до -2.9 В и появлению двух редокс-пар (от -2.3 В до -1.4 В) и (от -1.7 В до -0.5 В) (рис. 10 б). Большое различие в потенциалах катодных и анодных пиков может быть связано с медленной диффузией катионов фонового электролита в более плотные области углеродной матрицы, в которых находятся редокс-центры.

## ВЫВОДЫ

- 1) Впервые обнаружена инициируемая кислородом реакция электрополимеризации фуллерена  $C_{60}$  в апротонных средах на различных электродах (Pt, Ni,  $In_2O_3/SnO_2$ , стеклоуглерод, углеволокна). Определена оптимальная концентрация  $O_2$  в растворе и изучена роль супероксидного анион-радикала  $O_2^-$ , которая указывает на радикальный механизм реакции. Полимерные пленки  $C_{60}$ , остаются редокс-активными в области от 0 до  $-1.4$  В в апротонных средах.
- 2) Обнаружены фазовые переходы в процессе роста плотной полимерной  $C_{60}$  пленки, которые сопровождаются периодическим изменением электропроводности.
- 3) Методом электронной дифракции показана кристаллическая упорядоченность в структуре полимерных пленок  $C_{60}$ .
- 4) Оптимизированы условия электродугового синтеза с выходом ОНТ до 25 вес. % и ДНТ до 60 об. % от веса сажи. Разработана эффективная методика очистки ОНТ (катализатор  $Co : Ni = 3 : 1$ ) от сопутствующих продуктов электродугового синтеза.
- 5) Методом  $^1H$  ЯМР и  $^{13}C$  ЯМР спектроскопии установлено, что большие 12-членные циклодекстрины типа ( $\eta$  - ЦД) образуют с ОНТ супрамолекулярные системы по типу «гость - хозяин», что способствует их растворению в воде и позволяет частично разделить по диаметрам, а также идентифицировать число различных типов ОНТ, находящихся в образце.
- 6) Показана возможность обратимого электрохимического накопления водорода в ОНТ, и впервые установлено, что разряд водорода происходит при потенциалах отрицательнее потенциала стандартного водородного электрода.
- 7) Впервые получены электроактивные композитные материалы, в которых углеродные кластеры ( $C_{60}$  и МНТ) вводились на стадии ИК-пиролиза полиакрилонитрила.

### Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. «Электрополимеризация фуллерена Сад» А.П. Моравский, И.О. Башкин, О.Н. Ефимов, Е.П. Криничная, Е.Г. Понятовский, В.В. Стрелец, *Известия Академии Наук. Серия химическая*, 1997, № 4, с.863–864.

2. «Electrochemical behaviour of polymer compositions containing fullerenes or **nanotubes**» L.M. Zemtsov, G.P. Karpacheva, V.V. Kozlov, E.P. Krinichnaya, O.N. Efimov, A.P. Moravsky, *Molecular Materials*, 1998, Vol.11, pp. 107-110.
3. «Layered materials by electrochemical deposition of alkali **fullerides**» Yu.A. Dubitsky, A. Zaopo, O.N. Efimov, Yu.V. Korneenkov, E.P. Krinichnaya, A.S. Lobach, A.P. Moravskii, V.V. Strelets, L.I. Tkachenko, *Fullerene Science and Technology*, 2000, volume 8, numbers 1&2, pp. 17-25.
4. «Spreading and redox properties of a **ferrocene-C<sub>60</sub>** dyad films» K. Noworyta, E.P. Krinichnaya, W. Kutner, P.M. Smith, G.R. Deviprasad, and F. D'Souza. *Fullerenes 2000 - volume 8, Electrochemistry and Photochemistry*, Editors S. Fukuzumi, F. D'Souza and D.M. Guildi, *Electrochemical Society Proceedings Volume 2000-10*, p. 54-61. The Electrochemical Society, INC. 65 South Main St., Pennington, NJ 08534-2839, USA.
5. «Поглощение водорода фуллеритом и углеродными нанотрубками под высоким давлением» И.О. Башкин, В.Е. Антонов, О.В. Болталиня, И.В. Гольдт, А.Ф. Гуров, А.И. Колесников, Е.П. Криничная, А.П. Моравский, С.С. Хасанов, Ю.М. Шульга, Е.Г. Понятовский, *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*, Выпуск 1, **Саров**, 2000, 134-135.
6. «Double-walled carbon nanotubes fabricated by a hydrogen arc discharge method» J.L. Hutchison, N.A. Kiselev, E.P. Krinichnaya, A.V. Krestinin, R.O. Loutfy, A.P. Moravsky, V.E. Muradyan, E.D. **Obraztsova**, J. Sloan, S.V. **Terekhov**, and D.N. Zakharov, *Carbon*, v. 39(5), 761-770, 2001.
7. «Structural and electrochemical properties of carbon nanotubes and nanofibers» Y.M. Volfkovich, A.Y. Rychagov, O.N. Efimov, B.P. Tarasov, E.P. Krinichnaya, V.E. Sosenkin, N.F. Nikolskaya, A.P. Moravskii. *Russ. J. Electrochem.* 38 (6) (2002) 663.
8. «Межслоевые расстояния в многослойных углеродных **нанотрубках**» Ю.М. Шульга, И.А. Домашнев, Б.П. Тарасов, А.М. Колесникова, Е.П. Криничная, В.Е. **Мурадян**, Н.Ю. Шульга. *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*, № 1 (2002) 70-72.
9. «Water solubilization, determination of the number of different types of single-wall carbon nanotubes and their partial separation with respect to diameters by complexation with  $\eta$ -cyclodextrin» H. Dodziuk, A. Ejchart, W. Anczewski, H. Ueda, E. Krinichnaya, G. Dolgonos, W. Kutner. *Chem. Comm.* (8) 986-987 2003.
10. «Synthesis of carbon nanstructures by arc evaporation of graphite rods with Co-Ni and YNi<sub>2</sub> catalysts» B.P. Tarasov, V.E. Muradyan, Y.M. **Shul'ga**, E.P. Krinichnaya, N.S. Kuyunko, O.N. Efimov, E.D. Obraztsova, D.V. **Schur**, J.P. Maehlen, V.A. **Yartys** and H.-J. Lai. *Carbon*, v. 41(7) (2003) 1357-1364.

11. «Electrical properties of composites based on conjugated polymers and conductive fillers» I.A.Tchmutin, AT. Ponomarenko, E.P. Krinichnaya, G.I. Kozub and O.N. Efimov. *Carbon*, v. **41(7)** (2003)1391-1395.
12. «Electrochemical behaviour of the films of termostucturated **polyacrylonitrile**, containing **fullerenes**» O.N. Efimov, E.P. Krinichnaya, G.P. Karpacheva, L.M. Zemtsov, V.V. Kozlov, The Second International workshop «Fullerenes and atomic clusters» (**IWFAC '95**), St.-Petersburg, Russia, June **19–24, 1995**, p. 162.
13. «Conductive polymer films based on **IR-irradiated fullerene C<sub>60</sub>** containing polyacrylonitrile films (preparation, chemical structure, electrical properties)» G.P. Karpacheva, L.M. Zemtsov, V.V. Kozlov, O.N. Efimov, E.P. Krinichnaya, Yu.M. Shulga, The Second International Interdisciplinary Colloquium on the Science and Technology of the Fullerenes. **Keble College and University of Oxford Museum**, Oxford, UK, July 7-10, 1996, p.58. Abstract book.
14. «Cathode polymerization of solid films of fullerene **C<sub>60</sub>**» E.P. Krinichnaya, A.P. Moravsky, I.O. Bashkin, O.N. Efimov, E.G. Ponyatovsky, and V.V. Strelets, The 3-rd International workshop «Fullerenes and atomic clusters» (**IWFAC '97**), St.-Petersburg, Russia, **1997**, p.82.
15. «Электросинтез полифуллерепа **C<sub>60</sub>**» Е.П. Криничная, А.П. Моравский, Л.И. Ткаченко, О.Н. Ефимов, В.В. Стрелец, Тезисы докладов XIV Совещания по электрохимии органических соединений, ЭХОС-98. Новочеркасск. 1998. С.76.
16. «Electrochemical polymerisation of fullerene **C<sub>60</sub>**» E.P. Krinichnaya, L.I. Tkachenko, O.N. Efimov, A.P. Moravskii, V.V. Strelets, International Conference on Synthetic Metals (**ICSM '98**), Abstracts, France, 1998, p.45.
17. «Electron transfer induced reactions of fullerene **C<sub>60</sub>**» Yu.A. Dubitsky, O.N. Efimov, Y.V. Komeenkov, E.P. Krinichnaya, A.S. Lobach, A.P. Moravskii, V.V. Strelets, L.I. Tkachenko, and A. Zaopo, Meeting Abstracts, **195<sup>th</sup>** Electrochemical Society Meeting, Seattle, 1999, p.444–449.
18. «A parametric study of Co/Ni catalyst for SWNT synthesis» R.O. Loutfy, T.P. Lowe, J.L. Hutchison, N.A. Kiselev, D.N. Zakharov, E.P. Krinichnaya, V.E. Muradyan, B.P. Tarasov, and A.P. Moravsky, The 4th Int. Workshop on Fullerenes and Atomic Clusters (**IWFAC '99**), **3.10–6.10.1999**, St.-Petersburg, Russia, Book of Abstracts, p.117.
19. «Electrosynthesis of fullerene coating on carbon fibres» E.P. Krinichnaya, A.P. Moravsky, V.V. Strelets, and O.N. Efimov, The 4th Int. Workshop on Fullerenes and Atomic Clusters (**IWFAC '99**), **3.10–6.10.1999**, St.-Petersburg, Russia, Book of Abstracts, p.301.
20. «Investigation of porous **structure**, electrochemical and **electrosorbing** properties of carbon **nanotubes** and **nanofibers**» Yu.M. Volfkovich, O.N. Efimov, B.P. Tarasov, A.Yu. Rychagov, E.P. Krinichnaya, V.E. Sosenkin, N.F. **Nikolskaya**, R.O. Loutfy, A.P. Moravsky, *The VII*

*International Conference (ICHMS'2001)*, Alushta, Crimea, Ukraine, September 16–22, 2001, Book of Abstracts, p.600–603.

21. «**Electrophysical properties of composites based on polyacetylene and single-walled nanotubes**» O.N. Efimov, E.P. Krinichnaya, G.I. Kozub, LA. Tchmutin, AT. Ponomarenko and A. Gusev, *MRS Spring Meeting*, San-Francisco, CA, 2002, April 1-5, Book of Abstracts, p.358.
22. «Physical doping of polyacetylene by single-walled nanotubes» O.N. Efimov, E.P. Krinichnaya, G.I. Kozub, LA. Tchmutin, and A.T. Ponomarenko, Fifth **ISTC Scientific Advisory Committee Seminar «Nanotechnologies in the area of physics, chemistry and biotechnology»**, A.041p, St.-Petersburg, Russia, May 27-29, 2002.
23. «Электродуговая установка для синтеза углеродных нанотрубок» В.Е. Мурадян, Е.П. Криничная, А.П. Моравский, Б.П. Тарасов. Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах. Сб. трудов, Минск:УП «Технопринт» (2002) 212-214.
24. «Исследование **одностенных** нанотрубок, полученных электродуговым испарением графита с **Co-Ni** и **YNi<sub>2</sub>**» Б.П. Тарасов, В.Е. Мурадян, Ю.М. Шульга, Е.П. Криничная, Н.С. Куюнко. Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. трудов, Минск: УП «Технопринт» (2002).
25. «Solubilization of carbon nanotubes by complexation with large  **$\eta$ -cyclodextrin**» H. Dodziuk, E. Krinichnaya, H. Ueda, A. Ejchart, W. Anczewski, G. Dolgonos, R. Nowakowski, W. Kutner, *XLV Meeting of the Polish Chemical Society*, Cracow, **9–13** September 2002.
26. «**Сорбционные, двойнослойные** и структурные свойства углеродных нанотрубок и нановолокон» Ю.М. Вольфович, А.Ю. Рычагов, О.Н. Ефимов, Б.П. Тарасов, Е.П. Криничная, В.Е. Сосенкин, Н.Ф. Никольская, А.П. Моравский. Международная конференция «Электрокатализ в электрохимической энергетике», 11-17 апреля 2003 г., Москва, Россия, с. 66.