

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ДИСПЕРГИРОВАННОГО ГРАФИТА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ ПЛЕНОК

И.В. Братков, Т.Ф. Юдина, А.Г. Мельников, Т.В. Ершова, Д.А. Филимонов

Илья Викторович Братков*, Татьяна Федоровна Юдина, Алексей Георгиевич Мельников, Татьяна Вениаминовна Ершова

Кафедра технологии электрохимических производств, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: bratkov37@bk.ru*, yudina@isuct.ru, tanya.ersh@yandex.ru

Дмитрий Александрович Филимонов

Кафедра аналитической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: daf81@mail.ru

В работе рассмотрены вопросы получения новых электродных материалов, используемых в источниках электрической энергии. Электродный материал получали с помощью анодного электрофоретического осаждения в щелочной среде наноразмерных графитовых частиц. Наноразмерную углеродную фазу получали посредством анодной поляризации графитовой фольги в серной кислоте с последующим ультразвуковым диспергированием получаемого порошка. Электрофоретические покрытия наносили на электроды из нержавеющей стали в диапазоне потенциалов 5-10 В. Методом ИК-Фурье спектроскопии исследованы свойства поверхности получаемых пленок. Показано, что в результате электрофореза происходит достаточно сильное восстановление поверхностных кислородсодержащих групп, представленных в основном фенольными группами. Определено оптимальное значение потенциала для получения электрофоретических пленок – 5 В, при данном значении после 5 мин электрофореза образуется пленка толщиной 430 нм с минимальным содержанием кислородсодержащих поверхностных групп. Методом циклической вольтамперометрии в кислой среде определены электрохимические свойства полученной пленки. Установлено, что при значении скорости развертки потенциала 20 мВ/с удельная емкость пленки составила 117 Ф/г.

Ключевые слова: электрофоретическое осаждение, электрохимическое диспергирование, графит, графен

UDC: 66.087.7

ELECTROPHORETIC DEPOSITION OF DISPERSED GRAPHITE AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF OBTAINED FILMS

I.V. Bratkov, T.F. Yudina, A.G. Mel'nikov, T.V. Ershova, D.A. Filimonov

Ilya V. Bratkov*, Tatyana F. Yudina, Aleksey G. Mel'nikov, Tatiana V. Ershova

Department of Technology of Electrochemical Production, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: bratkov37@bk.ru*, yudina@isuct.ru, tanya.ersh@yandex.ru

Dmitriy A. Filimonov

Department of Analytical Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: daf81@mail.ru

The paper considers the problems of obtaining the new electrode materials used in the electric power sources. The electrode material was prepared by anodic electrophoretic deposition in an alkaline medium of graphite nanosized particles. Nanoscale carbon phase was obtained by graphite foil anodic polarization in sulfuric acid followed by ultrasonic dispersing of the obtained powder. Electrophoretic coatings were deposited on a stainless steel electrode at applied potentials in the range of 5-10 V. The dependence of the anodic current density and specific capacity of the deposited film is linear on the anode potential. The method of FT-IR spectroscopy to study the properties of the surface of the obtained film was used. It was shown that as a result of electrophoresis the sufficiently strong reduction of surface oxygen-containing groups represented mainly phenolic groups occurs. The optimal value of the potential for deposition of electrophoretic films - 5 V, for a given value after 5 min of electrophoresis formed film thickness is 430 nm with a minimum content of oxygen-containing surface groups. Electrochemical properties of the resulting films were determined with a cyclic voltammetry in an acidic medium. It was found that at value of the potential sweep rate of 20 mV/s the specific film capacity was 117 F/g.

Key words: electrophoretic deposition, electrochemical dispersion, graphite, graphene

Для цитирования:

Братков И.В., Юдина Т.Ф., Мельников А.Г., Ершова Т.В., Филимонов Д.А. Электрофоретическое осаждение диспергированного графита и электрохимические свойства полученных пленок. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 3. С. 77–82.

For citation:

Bratkov I.V., Yudina T.F., Mel'nikov A.G., Ershova T.V., Filimonov D.A. Electrophoretic deposition of dispersed graphite and electrochemical properties of obtained films. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 3. P. 77–82.

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1], что частицы коллоидного раствора, получаемого диспергированием окисленных соединений графита, представляют собой смесь не разбившихся крупных частиц оксида графита и наночастиц оксида графена, обладающих отрицательным зарядом.

Графен, состоящий из sp^2 -гибридизированных атомов углерода, привлекает к себе повышенный интерес, так как обладает уникальными свойствами: химическая стойкость, высокая электропроводность, высокая удельная поверхность, хорошая термическая стабильность и гибкость.

В настоящее время авторов [2-4] привлекает возможность использования графена и его оксида в качестве электродного материала в электрохимических суперконденсаторах. Как правило, во всех исследуемых работах электродный материал получают с помощью вакуумного фильтрования коллоидного раствора оксида графена через фильтровальную бумагу из целлюлозы. При этом, для сборки модельного суперконденсатора, требуется нанесение активного вещества с обеих сторон бумаги и применение коллекторов тока, что усложняет как изготовление электрода, так и сборку конденсатора.

Поскольку частицы в коллоидных растворах обладают отрицательным зарядом, возможно получение пленок оксида графена посредством электрофоретического осаждения. При этом возникает возможность точного контроля толщины осаждаемой пленки, что позволяет контролировать ее электрохимические свойства.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Ультрадисперсную графитовую фазу получали из фольги терморасширенного графита с помощью электрохимического диспергирования в серной кислоте [5]. Полученный порошок подвергали ультразвуковой обработке в водной среде при охлаждении на ледяной бане. Мощность излучения составляла 4 Вт/мл, время обработки 1 ч. Для увеличения выхода нанодисперсной фазы, стабилизации коллоидных частиц, а также увеличения электропроводности коллоидного раствора перед УЗ-обработкой корректировали pH среды до $pH = 12$ с помощью 25-% раствора NH_4OH . Не разбившиеся при УЗ-обработке частицы отделяли от коллоидного раствора центрифугированием при 1000 об/мин в течение 1 ч. Концентрация дисперсной фазы в образующемся коллоидном растворе составляла 0,5 мг/мл [5].

Электрофоретическое осаждение проводили на нержавеющую сталь марки 20Х13 в диапазоне напряжений 5-10 В. Напряжение задавали с помощью потенциостата Elins Р 30-Ж. Получаемые пленки подвергались сушке под вакуумом при температуре 60 °С в течении 4 ч.

Электрохимические свойства полученных пленок определяли при помощи метода циклической вольтамперометрии [6].

Морфологию поверхности пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии, на приборе SOLVER P-47 PRO.

Расшифровка полосы поглощения различных поверхностных гетероструктур проводили с помощью сравнения ее с известными полосами на ИК спектрах органических соединений, имеющих в своем строении подобные функциональные группы. Анализ образцов проводили с помощью прибора Bruker Tensor 27 в режиме диффузного отражения с помощью камеры фирмы HARRICK.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Осаждение пленок из коллоидного раствора проводилось при различных значениях приложенного потенциала и продолжительности процесса. В ходе эксперимента обнаружено, что видимые пленки образуются при значении потенциала не менее 5 В, а при превышении 10 В происходит быстрая агломерация частиц коллоидного раствора, связанная с интенсивным разложением воды, в результате чего меняется рН среды.

Осажденные пленки получают равномерными, гомогенными. С поверхности стальной подложки удаляются при помощи скотча. Такое слабое сцепление объясняется усилением гидрофобных свойств осаждаемой пленки в результате проведения процесса электрофореза. Морфология поверхности получаемой пленки представлена на рис. 1а, б и 2.

Данные атомно-силовой микроскопии показали, что толщина пленки, образующейся при рассматриваемых параметрах осаждения, составляет приблизительно 400 нм (рис. 2). Пленка состоит из наслаивающихся друг на друга частиц, осажденных, как правило, параллельно поверхности подложки. Размеры осажденных частиц различны, наибольшим количеством в составе пленки обладают частицы с размерами 10×15×15 нм и 5×200×200 нм (рис. 1а), однако встречаются частицы как меньшего, так и большего размера. Таким образом, основную часть наночастиц составляют многослойные графены толщиной 3-8 слоев.

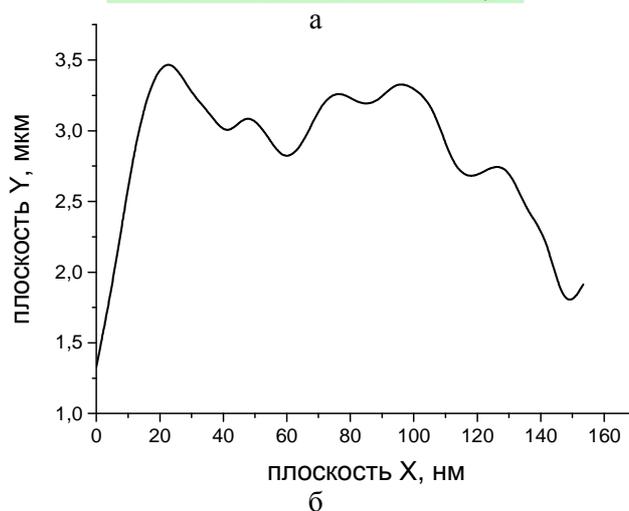
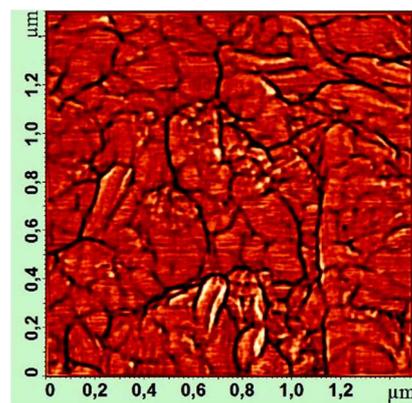


Рис. 1. Атомно-силовая микроскопия поверхности пленки, полученной при 5 В и продолжительности процесса электрофореза 5 мин: а – изображение поверхности образца, б – профиль поверхности образца
Fig. 1. AFM of surface of the film obtained at 5 V and electrophoresis process duration of 5 min, а – surface topology; б – surface profile

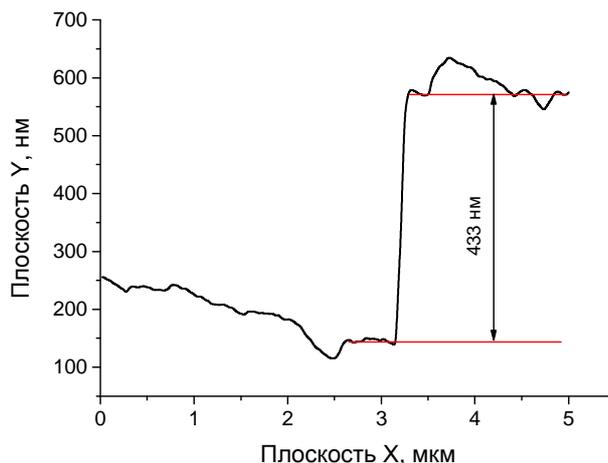


Рис. 2. Профиль поверхности образца с осажденной пленкой, полученной при 5 В и продолжительности процесса электрофореза 5 мин
Fig. 2. The profile of the sample surface with a deposited film obtained at 5 V and electrophoresis process duration of 5 min

Процесс электрофоретического осаждения углеродных наночастиц из полученного коллоидного раствора характеризуется линейной зависимостью удельной массы осаждаемой пленки и рабочей анодной плотности тока от приложенного потенциала. При увеличении значения приложенного потенциала с 5 до 10 В удельная масса пленки увеличивается с 0,04 до 0,10 мг/см², а анодная плотность тока – с 0,75 до 2,75 мА/см².

В процессе электрофореза коллоидного раствора происходит значительное восстановление поверхности графеновых наночастиц (рис. 3).

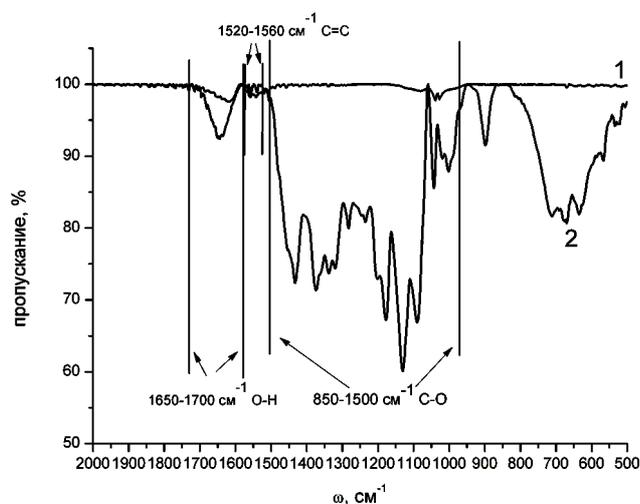


Рис. 3. ИК-Фурье спектры поверхности наночастиц: 1 – до проведения процесса электрофореза; 2 – осаждаемой пленки, полученной при 5 В

Fig. 3. FT-IR spectra of the nanoparticles surface: 1 – before the electrophoresis process; 2 – deposited film obtained at 5 V

На ИК-Фурье спектре образца исходного коллоида наблюдаются достаточно интенсивные полосы поглощения при 1500-850 см⁻¹, соответствующие колебанию связей С-О фенольных групп, а также при 1650-1700 см⁻¹, соответствующие вращательному колебанию связи О-Н фенольных групп. Интенсивность колебания ароматической связи С=C при 1560 см⁻¹ невелика, что говорит о достаточно сильном нарушении графеновой сетки в процессе электрохимического диспергирования. В результате электрофоретического осаждения при значении потенциала 5 В происходит существенное восстановление поверхностных кислородсодержащих групп на частицах оксида графена. На это указывает значительное уменьшение интенсивности колебания связей С-О и О-Н, интенсивность колебания связи С=C наоборот возрастает.

Значение приложенного потенциала также оказывает влияние на состав поверхностных функциональных групп осаждаемых пленок (рис. 4).

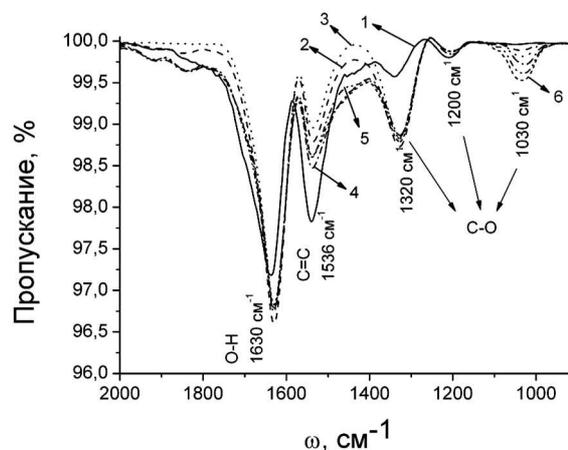


Рис. 4. ИК-Фурье спектры пленок, осаждаемых при различных значениях потенциала, В: 1 – 5, 2 – 6, 3 – 7, 4 – 8, 5 – 9, 6 – 10

Fig. 4. FT-IR spectra of films deposited at different values of the potential, V: 1 – 5, 2 – 6, 3 – 7, 4 – 8, 5 – 9, 6 – 10

Полученные ИК-Фурье спектры свидетельствуют о том, что по мере роста значения приложенного потенциала происходит частичное окисление поверхности осаждаемой пленки, характеризующееся увеличением интенсивности колебаний связей С-О (1320, 1200, 1030 см⁻¹) и уменьшением интенсивности колебания связи С=C (1536 см⁻¹).

Для дальнейших исследований выбраны образцы покрытий, полученных электрофорезом коллоидного раствора при значении приложенного потенциала 5 В и продолжительности осаждения 5 мин. Выбор обоснован тем, что при данных параметрах процесса электрофореза получают сплошные пленки с наименьшим содержанием поверхностных функциональных групп.

Электрохимические свойства полученных пленок определяли в двухэлектродной системе (моделируя электрохимический суперконденсатор) методом циклической вольтамперометрии в кислом растворе (10% H₂SO₄) [6]. На рис. 5 представлены циклограммы, полученные при различных скоростях сканирования.

Наблюдаемый характер I-E-кривых свидетельствует об отсутствии фарадеевских процессов, т.е. электродный материал обладает емкостным поведением. При скоростях развертки потенциала выше 100 мВ/с происходит значительное увеличение угла наклона циклических кривых, что свидетельствует о падении емкости электродного материала [6].

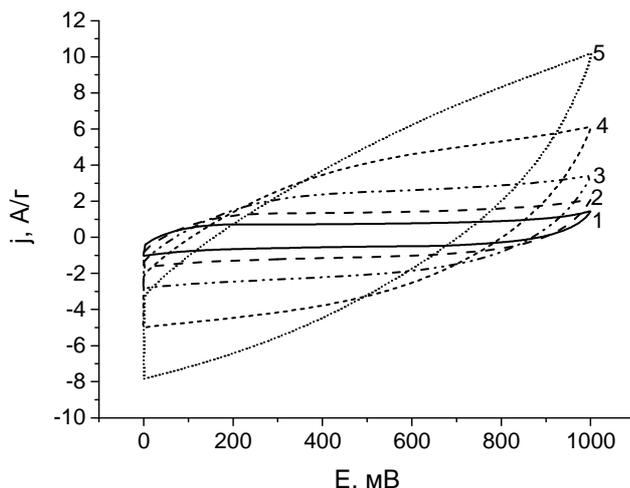


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы электрофоретической пленки при различных скоростях сканирования потенциала, мВ/с: 1 – 20, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 230, 5 – 500

Fig. 5. Cyclic voltammograms of electrophoretic film at different potential scan rates, mV/s: 1 – 20, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 230, 5 – 500

Для определения удельной емкости электродного материала проводили циклирование модельного суперконденсатора в течение 20-ти циклов при скоростях развертки потенциала 20 и 40 мВ/с, т.к. в таком случае получаемые значения удельной емкости электродного материала наиболее полно соответствуют значениям, получаемым из гальваностатических кривых заряда-разряда суперконденсатора [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Бейлина Н.Ю. Братков И.В. Елизаров П.Г. Ершова Т.В. Маянов Е.П. Смирнов Н.Н. Строгая Г.М. Юдина Т.Ф. Использование терморасширенного графита для получения коллоидных растворов оксида графена. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 80-82.
2. Zhiqian Wang, Zheqiong Wu, Giuseppe Di Benedetto, James L. Zunino, Somenath Mitra. Microwave synthesis of highly oxidized and defective carbon nanotubes for enhancing the performance of supercapacitors. *Carbon*. 2015. V. 91. P. 103-113. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.04.045.
3. Jie Wang, Bing Ding, Xiaodong Hao, Yunling Xu, Ya Wang, Laifa Shen, Hui Dou, Xiaogang Zhang. A modified molten-salt method to prepare graphene electrode with high capacitance and low self-discharge rate. *Carbon*. 2016. V. 102. P. 255-261. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.02.047.
4. Zhe Weng, Yang Su, Da-Wei Wang, Feng Li, Jinhong Du, Hui-Ming Cheng. Graphene-Cellulose Paper Flexible Supercapacitors. *Adv. Energy Mater.* 2011. V. 1. P. 917-922. DOI: 10.1002/aenm.201100312.

Удельную емкость определяли путем обработки вольтамперограмм для 20-го цикла развертки потенциала по формуле [6]:

$$C_{уд} = \frac{I}{V_p \cdot m} \cdot 4,$$

где I – среднее значение величины тока между катодной и анодной частью кривой при 0,5В, А; V_p – скорость развертки потенциала, В/с; m – масса активного вещества на обоих электродах, г; численный показатель 4 – регулирует емкость ячейки, соотнося массу 2 электродов к емкости и массе одинарного электрода [6].

Удельная емкость электродного материала составила 117 и 99 Ф/г при скорости развертки потенциала 20 и 40 мВ/с соответственно.

ВЫВОДЫ

Показана возможность получения углеродных пленок на металлической поверхности электрофоретическим осаждением из коллоидного раствора электрохимически диспергированного графита. Определены оптимальные параметры процесса электрофореза. Исследовано строение пленок. Методом циклической вольтамперометрии в кислой среде оценены их электрохимические свойства и показана возможность использования в качестве электродного материала в электрохимических источниках электричества.

REFERENCES

1. Beylina N.Yu. Bratkov I.V. Elizarov P.G. Ershova T.V. Mayanov Ye.P. Smirnov N.N. Strogaya G.M. Yudina T.F. The use of expanded graphite for obtaining graphene oxide colloidal solutions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 7. P. 80-82 (in Russian).
2. Zhiqian Wang, Zheqiong Wu, Giuseppe Di Benedetto, James L. Zunino, Somenath Mitra. Microwave synthesis of highly oxidized and defective carbon nanotubes for enhancing the performance of supercapacitors. *Carbon*. 2015. V. 91. P. 103-113. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.04.045.
3. Jie Wang, Bing Ding, Xiaodong Hao, Yunling Xu, Ya Wang, Laifa Shen, Hui Dou, Xiaogang Zhang. A modified molten-salt method to prepare graphene electrode with high capacitance and low self-discharge rate. *Carbon*. 2016. V. 102. P. 255-261. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.02.047.
4. Zhe Weng, Yang Su, Da-Wei Wang, Feng Li, Jinhong Du, Hui-Ming Cheng. Graphene-Cellulose Paper Flexible Supercapacitors. *Adv. Energy Mater.* 2011. V. 1. P. 917-922. DOI: 10.1002/aenm.201100312.

5. **Ching-Yuan Su, Ang-Yu Lu, Yanping Xu, Fu-Rong Chen, Khlobystov A.N., Lain-Jong Li.** High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation. *ACS Nano*. 2011. V. 3. N 5. P. 2332–2339. DOI: 10.1021/nn200025p.
6. **Stoller M.D., Ruoff R.S.** Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. *Energy Environ. Sci.* 2010. V. 3. P. 1294–1301. DOI: 10.1039/c0ee00074d.
5. **Ching-Yuan Su, Ang-Yu Lu, Yanping Xu, Fu-Rong Chen, Khlobystov A.N., Lain-Jong Li.** High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation. *ACS Nano*. 2011. V. 3. N 5. P. 2332–2339. DOI: 10.1021/nn200025p.
6. **Stoller M.D., Ruoff R.S.** Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. *Energy Environ. Sci.* 2010. V. 3. P. 1294–1301. DOI: 10.1039/c0ee00074d.

*Поступила в редакцию 13.10.2016
Принята к опубликованию 11.01.2017*

*Received 13.10.2016
Accepted 11.01.2017*