



Российская академия наук  
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и  
медицинской химии РАН  
Отдел функциональных материалов для химических источников энергии  
Центр водородной энергетики АФК Система  
Российская научно-производственная компания Smart-Stat  
Малое инновационное предприятие ООО «ПРОМЕТЕЙ РД»  
«Научно-консалтинговый центр «Форум-СМ»

---

Посвящается 30-летнему юбилею Совецаний

Посвящается памяти  
профессора Укше Евгения Александровича

17-е Международное Совецание  
«**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ПРОБЛЕМЫ  
ИОНИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА**»

***ТРУДЫ СОВЕЦАНИЯ***

Московская обл., г. Черноголовка, 16 - 23 июня 2024 г.

# **Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела**

Принято к печати  
Федеральным исследовательским центром проблем  
химической физики и медицинской химии РАН

Составители: Писарева А.В., Писарев Р.В., Букун Н.Г.

*Отпечатано с авторских оригиналов*

Формат 60х90/16.  
Тираж 150 экз.  
Заказ № 1620.

Отпечатано в ООО «Издательский дом «Граница»  
Москва, ул. 1905 года, д. 7, стр. 1  
Тел.: +7 499 259-88-13, +7 495 971-00-75  
E-mail: [granica\\_publish@mail.ru](mailto:granica_publish@mail.ru)  
<http://granicagroup.ru>

---

УДК 544  
ББК 22.333  
Ф 947

ISBN 978-5-9933-0507-3

## С-2-8. НОВЫЕ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИАЗИНОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Писаревская Елена Юрьевна<sup>1</sup>, Озкан С.Ж.<sup>2</sup>, Петров В.А.<sup>2</sup>, Ключев А.Л.<sup>1</sup>, Ефимов О.Н.<sup>3</sup>,  
Карпачева Г.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, Россия

<sup>3</sup> ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, Россия



*Писаревская Елена Юрьевна, к.х.н., с.н.с., Институт физической химии и электрохимии им А.Н. Фрумкина РАН.*

**Научные интересы, область исследований:** Электроактивные полимеры, композиционные материалы, модифицированные электроды.

**e-mail:** elena\_pisarevska@bk.ru

Впервые получены наноконпозиты (НК) на основе незамещенных полифеноксазинов. Проведено сравнение физико-химических и электрохимических свойств НК на основе гетероциклических полиазинов (полифенотиазина (ПФТА) и полифеноксазина (ПФОА)) и углеродных наноматериалов (УНМ). В качестве УНМ использовали восстановленный оксид графена (ВОГ), одностенные и многостенные углеродные нанотрубки (ОСУНТ и МСУНТ). НК синтезировали из раствора полимеров в ДМФА, содержащем УНМ, с последующим удалением растворителя. Структуру и морфологию НК изучали методами ИК-Фурье-спектроскопии, РФА и FE-SEM. Методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и электрохимического импеданса исследовано электрохимическое поведение

новых редокс-активных электродных покрытий на основе НК УНМ/ПФТА и УНМ/ПФОА, для чего на планарный электрод (SPCE) наносили их этанольные суспензии и высушивали. Обнаружено влияние состава НК на его проводимость и редокс-активность. Хотя проводимость ПФОА и УНМ/ПФОА ниже, чем у ПФТА и его НК, а ЦВА ПФОА и его НК менее обратимы, он также проявляет электрокаталитическое поведение, как показано на примере редокс-перехода ферро/феррицианид на SPCE, покрытом ПФОА и его композитами в 0,01M растворе  $K_3[Fe(CN)_6]$  в 1M  $H_2SO_4$ . Изучены электронные спектры поглощения композитов ПФТА, ПФОА и их НК с УНМ, нанесенных из суспензий ДМФА на проводящие стекла. Спектры были записаны *in-situ* в

электрохимической ячейке при изменении потенциала рабочего электрода. Электронные спектры поглощения ПФТА и УНМ/ПФТА проявляют зависимость от потенциала, свидетельствующую об электрохромном эффекте. Для ПФОА и УНМ/ПФОА электрохромный эффект не был обнаружен.

На основании спектров импеданса была предложена единая эквивалентная электрическая схема, позволившая объяснить различные электрохимические свойства полимеров и их композитов на основе УНМ.

На Рис. 1 представлены ЦВА, полученные в 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на SPCE, покрытых ПФОА (а), ПФТА (а-1), их композитов с ВОГ (b, b-1), ОСУНТ (с, с-1), и МСУНТ (d, d-1). При сравнении ЦВА видно, что композиты ПФТА характеризуются существенно более высокими токами при тех же площадях поверхности электродов и методах нанесения пленок.

Этот факт согласуется с более низкой проводимостью ПФОА по сравнению с ПФТА. Как и в случае с ПФТА, добавка УНМ улучшает обратимость ЦВА.

Рис. 2 представляет электронные спектры поглощения, зарегистрированные при различных потенциалах. При ступенчатом переключении потенциала измерения начинались после того, как ток падал и достигал постоянного значения. Видно, что в отличие от спектра ПФОА (b) спектр ПФТА (а) реагирует на изменение потенциала, а именно в полосе поглощения, соответствующей

хинондииминным группам, которые, вероятно, отсутствуют в ПФОА.

Рис. 3 представляет спектры импеданса, записанные при E анодного пика для ПФОА (E<sup>a</sup><sub>рфоа</sub>=+0.1 V) и ПФТА (E<sup>a</sup><sub>рфта</sub>=+0.2 V). Примерно такие же E соответствуют редокс-пикам их композитов, т.е. все пленки находятся в максимально допированном состоянии.

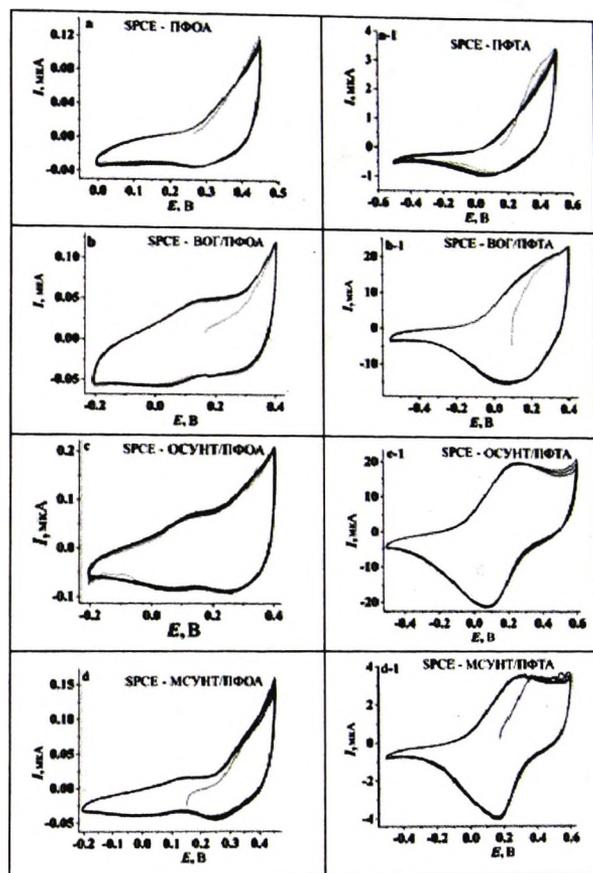


Рис. 1. Электрохимическое поведение ПФОА в сравнении с ПФТА

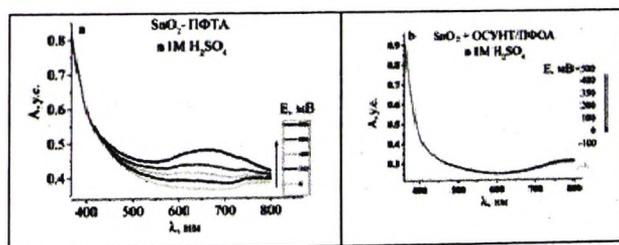


Рис. 2. Электронные спектры поглощения, полученные на стеклах, покрытых SnO<sub>2</sub> и модифицированных ПФТА (а), и ОСУНТ/ПФОА (b) в 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при различных потенциалах

Эквивалентная схема Рис. 4 моделирует спектры импеданса из Рис. 3.  $R_s$  - высокочастотное сопротивление электролита,  $R_f$  сопротивление полимерной пленки,  $CPE_{dl}$  емкость двойного электрического слоя на границе раздела пленка/раствор,  $W$  диффузионный импеданс Варбурга (диффузия противоионов в пленке),  $CPE_p$  - псевдоемкость фарадеевской редокс-реакции полимерной пленки.

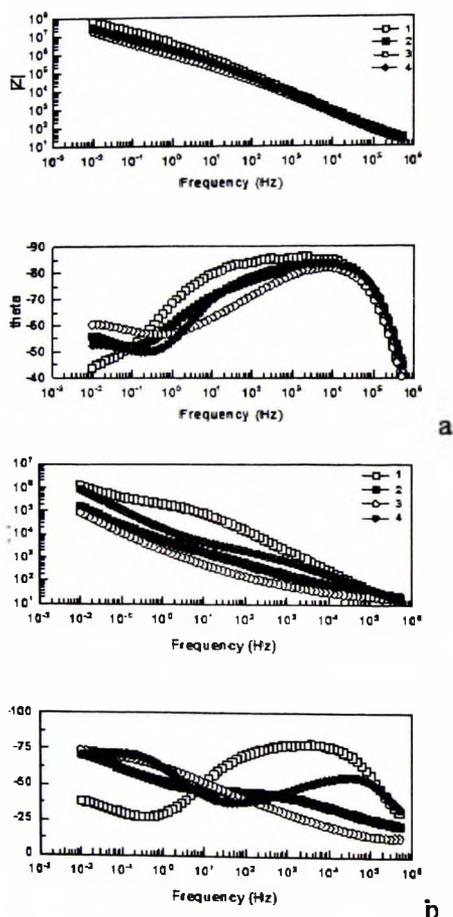


Fig. 3. Диаграммы Боде, снятые при  $E$  анодных пиков на ЦВА для ПФОА ( $E^0_{PFOA} = +0.1$  V) (a) и ПФТА ( $E^0_{PFTA} = +0.2$  V) (b), чистых. - 1 и их НК с ВОГ - 2, ОСУНТ - 3 и МСУНТ - 4

Это первое детальное исследование ряда физико-химических и электрохимических свойств незамещенных ПФОА, ПФТА и их НК с УНМ. Как

полимеры, так и их НК характеризуются зависящей от состава проводимостью и редокс-активностью, но проводимость ПФОА и его НК ниже, чем у ПФТА.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
$R_s$	Free(+)	20.86	0.12903	0.61855
$R_f$	Free(+)	1.4188E6	1.534E5	10.812
W-T	Free(+)	5.5927E-8	3.5907E-10	0.64203
W-P	Free(+)	0.43205	0.0022933	0.5308
CPE dl-T	Free(+)	3.4956E-8	1.9184E-10	0.5488
CPE dl-P	Free(+)	0.95184	0.00051668	0.054282
CPE d-T	Fixed(X)	0	N/A	N/A
CPE d-P	Fixed(X)	1	N/A	N/A

Chi-Squared: 6.209E-5  
 Weighted Sum of Squares: 0.0083201  
 Mode: Run Fitting / Selected Points (0 - 69)  
 Maximum Iterations: 500  
 Optimization Iterations: 300  
 Type of Fitting: Complex  
 Type of Weighting: Data-Modulus

Рис. 4. Эквивалентная схема, моделирующая спектры импеданса рис. 3

Обнаружен электрохромный эффект для ПФТА и УНМ/ ПФТА. Оба полимера и их НК демонстрируют электрокаталитическое поведение, как показано на примере редокс-пары ферро/феррицианид на SPCE. Как следует из анализа спектров импеданса, проводимость пленок в случае композитов УНМ/ППОА на несколько порядков ниже, чем в случае ПФТА. Емкостные характеристики показывают, что композиты УНМ/ПФТА имеют более развитую поверхность, а более высокие коэффициенты Варбурга могут свидетельствовать о более пористой структуре пленок.

**Благодарности.** Работа выполнена при поддержке Государственных программ ИФХЭ РАН (№. 122011300058-3), ФИЦ ПХФ и МХ РАН (№. АААА-А19-119071190044-3), и ИНХС РАН.

#### Список литературы

[1]. Pisarevskaya E.Yu., Ozkan S.Zh., Petrov V.A., Efimov O.N., Karpacheva G.P. // Mater. Chem. Phys. 2024. V. 312. No 128668. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128668>