

*Г. В. Соломахо**

**ВЛИЯНИЕ ПОЛИХИНОНОВ
НА ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТЬ МЕЗОПОРИСТЫХ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ
РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ**

Органические материалы, способные к редокс-превращениям, привлекают внимание ученых и производителей для применения в химических источниках тока. Вместе с общеизвестными и давно изученными редокс-полимерами типа полианилина, полипиррола, политиофена в последнее время растет интерес к редокс-полимерам хиноидного типа. Полихиноны обладают способностью к обратимым редокс-превращениям и потому интересны как компоненты композиционных материалов для химических источников тока, в частности литий-ионных.

Электрохимическая стабильность полихинонов при многократной перезарядке может быть выше, чем у полианилина, поскольку в главной полимерной цепи у полихинонов только атомы углерода, а в полианилине присутствуют гидролитически нестойкие азот-углеродные связи. Полихиноны в большинстве случаев не являются электропроводными, что делает синтез их нанокомпозитов с электропроводящими наноуглеродными носителями актуальным [1].

Существует ряд литературных источников, описывающих способы полимеризации п-бензохинона и нанесения его на углеродные поверхности [2, 3], на основании которых автор данной статьи в составе научной группы проводил свои исследования.

Рассмотрим эксперименты, в ходе которых авторский способ модернизировался до получения оптимальных параметров.

Образец S_083_1. В качестве рабочей емкости использовали круглую колбу, в которую помещали 0,3 г мезопористого углеродного наноматериала (МПУ) (здесь и далее: G_184-A1, производство ООО «Нанотехцентр»), 0,667 г п-бензохинона Ч и 16,6 мл дистиллята. Далее, на «водяной бане» приспособление нагревали до 90 °С, а перемешивание компонентов осуществляли магнитной мешалкой. Весь процесс проходил в постоянном потоке аргона со скоростью 0,5 л/мин. Эксперимент длился 8 ч. Затем готовую смесь промывали через фильтр из полипропиленовой ткани подогретой (50...60 °С) дистиллированной водой и высушивали при 110 °С до постоянной массы. Выход продукта составил 573,1 мг.

* Работа выполнена под руководством д-ра техн. наук, зав. кафедрой «Техника и технологии производства нанопродуктов» ФГБОУ ВО «ТГТУ» А. Г. Ткачева.

Образец S_083_2. Масштабирование эксперимента в 10 раз (3 г МПУ, 6,67 г п-бензохинона Ч и 166,67 мл дистиллята). Также изменился принцип перемешивания, а именно – использовали механическую мешалку – стержень и навеску из полипропилена, скорость вращения 100 RPM. Остальные параметры эксперимента те же, что и в *S_083_1*. После промывания и сушки масса готового продукта составила 6,21 г. Считая, что углерод не сгорает и не улетучивается в процессе осаждения, можно сделать выводы о составе – 48,3% углерода, 51,7% полихинонов.

Образец S_083_3. Снова масштабирование до объема воды 500 мл, т.е. использовали 500 мл дистиллята, 20 г п-бензохинона Ч и 9 г МПУ. Также в этом и последующем экспериментах применяли круглодонную колбу с двойным горлом. К основному выходу аппарата присоединяли стеклянный холодильник, через который осуществлялся вывод отработанных газов, и помещали вал мешалки. Второе же горло служило для подачи аргона в процессе осаждения. Вал и рабочая поверхность мешалки выполнены полностью из полипропилена. Остальные параметры эксперимента остались неизменными. После промывки и сушки масса материала 17,47 г. Следуя вышесказанным допущениям, соотношение масс в продукте – 51,5% МПУ и 48,5% полихинонов.

Образец S_083_4. В данном эксперименте опробован метод осаждения в среде HFeCl_4 3М (к основным компонентам добавлено 100 мл раствора). Весь процесс проводили по аналогии с предыдущими. На выходе получено 20 г продукта, из которых 45% МПУ и 55% полихинонов.

Образец S_083_5. Попытка осаждения хинона на углеродные нанотрубки. Соответственно, вместо МПУ в исходном составе использовали предварительно окисленные гипохлоритом и обработанные ультразвуком УНТ Таунит-М (производства ООО «Нанотехцентр»). Остальные параметры эксперимента по аналогии с *S_083_3*. Выход готового продукта составил 14,69 г и содержание масс – 61,3% УНТ и 38,7% полихинонов.

Образец S_083_6. Аналог предыдущего опыта с добавлением в исходный состав 100 мл HFeCl_4 3М. Теперь масса готового продукта 17 г, а пропорции – 53% УНТ и 47% полихинонов.

Образец S_083_7. В качестве углеродного материала использовали раствор оксида графита 1% (G_001-1, производство ООО «Нанотехцентр»). Соответственно, исходными материалами стали 500 г данного раствора и 20 г п-бензохинона Ч. Технические параметры эксперимента остались неизменными. На выходе получено 12,49 г материала, из которых 40% графена и 60% полихинонов.

Образец S_083_7A. Было решено провести термическую обработку материала *S_083_7*. 2 г порошка помещали с помощью граффлексо-

вой лодочки в трубчатую печь на 1 ч при 200 °С с продувкой аргоном 1 л/мин. Во время обработки материал потерял 0,1 г веса (5%).

Результаты исследований электропроводности. Использовали следующую методику: экспериментальная ячейка – стеклянный корпус (площадь внутреннего сечения 0,06 см²), два металлических стержня суммарной длиной 29,4 мм, приспособления для нагрузки давлением в 10 и 20 МПа, мультиметр. В стеклянный корпус загружали небольшую часть исследуемого образца, придавливали с двух сторон стержнями и с помощью приспособления подвергали нагрузке сначала в 10, затем в 20 МПа. Предварительно учитывали длину стержней без материала и погрешность мультиметра по сопротивлению 0,4 Ом. В момент нагрузки мультиметром считывали сопротивление на концах стержней. Внутренним сопротивлением стержней пренебрегали. Удельное сопротивление вычисляли по формуле

$$\rho = R[\text{Ом}]S[\text{см}^2]/L[\text{см}], \text{ Ом}\cdot\text{см}.$$

Для удобства все экспериментальные данные сведены в таблицу.

Вывод. Наивысшим удельным сопротивлением обладают материалы № 6, 7 и 5, а наименьшим – № 4, в котором применяли осаждение полихинонов на МПУ в среде хлорного железа. Из представленной серии данный образец оптимален для использования в качестве наполнителя для химических источников тока.

Результаты исследований электропроводности

№	Состав	L ₁₀ , мм	L ₂₀ , мм	R ₁₀ , Ом	R ₂₀ , Ом	ρ ₁₀ , Ом·см	ρ ₂₀ , Ом·см	m, г
S_083_1	МПУ (проба № 1)	6,3	5,6	7,4	4,0	0,705	0,428	0,022
S_083_2	МПУ (проба № 2)	6,5	5,6	6,9	3,6	0,637	0,386	0,025
S_083_3	МПУ (полный объем)	5,6	5,0	6,2	3,5	0,664	0,420	0,021
S_083_4	МПУ + железо	11,6	10,3	11,0	6,4	0,569	0,373	0,047
S_083_5	УНТ	7,2	5,3	89,3	32,7	7,442	3,702	0,022
S_083_6	УНТ + железо	11,3	9,4	160,8	61,8	8,538	3,945	0,041
S_083_7	Графен	7,6	6,3	105,3	55,6	8,313	5,295	0,029
S_083_7A	Графен (термообр.)	9,6	8,1	74,0	44,3	4,625	3,281	0,032

Список литературы

1. **Zhiqiang, Zhu.** Review-Advanced Carbon-Supported Organic Electrode Materials for Lithium (Sodium)-Ion Batteries / Zhiqiang Zhu, Jun Chen // Journal of The Electrochemical Society. – 2015. – N 162(14). – A2393 – A2405.

2. **Рагимов, А. В.** Исследование термической полимеризации п-бензохинона / А. В. Рагимов, Ф. Т. Бекташи, Б. И. Лиогонький // Высокомолекулярные соединения. – 1975. – Т. (А) XVII, № 12. – С. 2753 – 2758.

3. **Electrochemically** Stabilised Quinone Based Electrode Composites for Li-ion Batteries / Klemen Pirnat, Robert Dominko, Romana Cerc-Korosec et al. // Journal of Power Sources. – 2012. – N 199. – P. 308 – 314.

*Кафедра «Техника и технологии
производства нанопродуктов» ФГБОУ ВО «ТГТУ»*