

УДК 544.63

**МОДИФИКАЦИЯ ГРАФЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ
ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ АРИНОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОЕМКОСТНЫХ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Е.В. Свиридова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. П.С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: evs31@tpu.ru

**ARYNE CYCLOADDITION REACTION AS A FACILE AND MILD MODIFICATION METHOD
FOR DESIGN OF ELECTRODE MATERIALS FOR HIGH-PERFORMANCE SYMMETRIC
SUPERCAPACITOR**

E. V. Sviridova

Scientific Supervisor: Associate Prof., Ph.D. P.S. Postnikov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: evs31@tpu.ru

Abstract. Covalent modification of graphene-based materials can be considered as one of the most promising methods for tailoring their electrochemical properties and extending their application as electrode materials for supercapacitors. In this contribution, we report a facile and mild approach for the covalent functionalization of reduced graphene oxide (rGO) via aryne cycloaddition using pseudocyclic iodoxoborole as an aryne source. The structure and chemical composition of the functionalized rGO (f-rGO) were assessed by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), ultraviolet–visible (UV-vis) absorption spectrophotometry, Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), which revealed the negligible influence of covalent modification on the rGO structure. Transmission electron microscopy (TEM) imaging showed an increase of the interlayer distance from 0.38 to 0.46 nm upon functionalization. The electrochemical performance of f-rGO material was studied by cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge (GCD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques in 2 M KOH aqueous solution as the electrolyte. Under optimized conditions, the f-rGO displayed a high specific capacitance of 297 F g⁻¹ at a current density of 1 A g⁻¹, which is much higher than that of unmodified rGO (170 F g⁻¹ at 1 A g⁻¹). The results obtained in the present study highlight the importance of graphene functionalization as an effective route to fabricate rGO-based materials with enhanced properties in energy storage devices.

Введение. В последние годы, суперконденсаторы привлекают большое внимание в качестве накопителей энергии благодаря высокой удельной мощности, быстрой скорости зарядки-разрядки и длительному сроку службы [1]. Благодаря высокой площади поверхности и хорошей проводимости углеродные материалы, такие как углеродные нанотрубки, углеродные квантовые точки, графен и активированный уголь, обычно выступают в качестве электродов для суперконденсаторов [2].

Однако, применение углеродных наноматериалов в суперконденсаторах на сегодняшний день затруднено в связи с агрегацией графеновых слоев из-за интенсивного π - π взаимодействия, что приводит к уменьшению площади активной поверхности для контакта с электролитом и, как следствие, удельной емкости материала. Для улучшения электрохимических свойств графена и его производных, перспективным подходом является функционализация поверхности. Ковалентная функционализация rGO является одним из наиболее перспективных методов поскольку позволяет создавать устойчивые нанокomпозиты, а также позволяет контролировать процесс модификации, а следовательно, и свойства получаемых материалов. Среди всех методов ковалентной модификации, модификация поверхности с использованием реакций присоединения аринов показывает себя как перспективный подход для улучшения электрохимических свойства углеродных материалов.

Экспериментальная часть. Восстановленная форма оксида графена (rGO) и соль mesityl-2-fluoro-1-phenylboronic acid-6-iodonium triflate (MPB-OTf) были смешаны в растворе метилена хлористого/воды (9/1 v/v) в различном соотношении rGO/MPB-OTf (w/w): 1/0.5 (f1-rGO), 1/0.83 (f2-rGO), 1/1 (f3-rGO). Реакционная смесь была помещена в ультразвуковую ванна на 3 часа, а в дальнейшем оставлена перемешиваться на ночь при комнатной температуре. Синтезированный материал был промыт метиленом хлористым (3×), этанолом (3×), ацетоном (3×) с использованием центрифуги и был высушен при $T=60$ °C в течении 24 часов.

Результаты. Схема модификации восстановленного оксида графена (rGO) солью **MPB-OTf** представлена на **рисунке 1**. Синтез MPB-OTf осуществлялся согласно процедуре опубликованной Yoshimura et al. [3]. Высокая реакционная способность MPB-OTf позволяет проводить данную реакцию при комнатной температуре в мягких условиях в отличие от ранее опубликованных методов. Для того чтобы оценить влияние степени функционализации (количества привитых групп на поверхность rGO), мы осуществили синтез с тремя различными соотношениями между MPB-OTf и rGO.

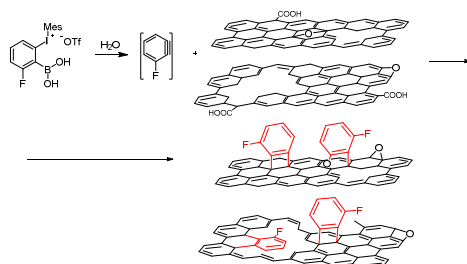


Рис. 1. Схема модификации восстановленного оксида графена MPB-OTf

Полученные материалы были охарактеризованы следующими техниками: Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS), ИК (инфракрасная) и Рамановская спектроскопия, спектроскопия ультрафиолетового и видимого света (UV), а также термогравиметрическими методами (TG). Далее были оценены электрохимические свойства образцов в классической трехэлектродной конфигурации в водном электролите 2 М KOH с помощью циклической вольтамперометрии (CV), анализа гальваностатического заряда-разряда (GCD) и методом электрохимической импедансной спектроскопии (EIS).

Анализ спектров XPS образца rGO позволяет выявить характерные пики C1s (288-282 eV) и O1s (531.5 eV). После модификации наблюдается появление пика при 694-684 eV (F1s) за счет ковалентной

прививки фторфениленовых фрагментов. По полученным данным можно сказать, что модификация идет не селективно и наличие фторбензольных групп в модифицированных образцах крайне мало, что доказывается спектрами XPS. Данные просвечивающей электронной микроскопии позволили измерить среднее расстояние между слоями графеновых листов rGO до и после модификации: после модификация бензинами можно наблюдать увеличение расстояния для всех f-rGO, что является важным фактором для накопления заряда в электрохимических материалах.

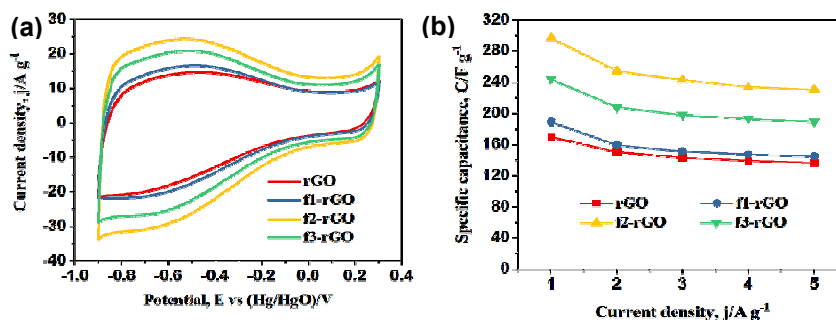


Рис. 2. Электрохимические характеристики электродов, измеренные в классической трехэлектродной конфигурации ячейки в 2 М растворе KOH. (a) CV кривые, полученные при скорости развертки 100 мВ с⁻¹. (b) Удельная емкость материалов при различных плотностях тока

Электрохимические характеристики полученных образцов исследовали в 3-электродной ячейке, содержащей электролит KOH (2 М) (рисунк 2). Из полученных гальваностатических кривых заряда-разряда видно, что образец f2-rGO обладает наибольшей удельной емкостью 296.9 F g⁻¹ при плотности тока 1 А г⁻¹. Однако при дальнейшем увеличении количества вовлекаемого трифлата при модификации материала (образец f3-rGO – соотношение 1-1) удельная емкость уменьшается и достигает 243.7 F g⁻¹ при плотности тока 1 А г⁻¹.

Закключение. Разработанный новый метод модификации функционализации графеновых материалов через реакции циклоприсоединения аренов, по сравнению с предложенными методами, относится к «мягким» методам модификации и при этом позволяет получить материал с высокими емкостными свойствами. Электроды на основе полученного нами f2-rGO обладают улучшенными в 1.5 раза электрохимическими свойствами, нежели исходный наноматериал. Полученные результаты свидетельствуют о том, что модификация аренами улучшает электрохимические свойства материала, таким образом, полученные электроды имеют потенциальную перспективу применения в гибких накопителях энергии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zheng S., Wu Z.-S., Wang S., Xiao H., Zhou F., Sun C., Bao X., Cheng H.-M., Graphene-based materials for high-voltage and high-energy asymmetric supercapacitors // Energy Storage Mater. – 2017. – V. 6. – P. 70–97.
2. Niu Z., Zhang Y., Zhang Y., Lu X., Liu J. Enhanced electrochemical performance of three-dimensional graphene/carbon nanotube composite for supercapacitor application // J. Alloys Compd.-2020.-V. 820.- P. 153114.
3. Yoshimura A., Fuchs J.M., Middleton K.R., Maskaev A.V., Rohde G.T., Saito A., Postnikov P.S., Ysubov M.S., Nemykin V.N., Zhdankin V.V. Pseudocyclic Arylbenziodoxaboroles: Efficient Benzyne Precursors Triggered by Water at Room Temperature // Chem. – A Eur. J. – 2017. – V. 23. – P. 16738–16742.