МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования*
**«Южный федеральный университет»**

*На правах рукописи*

**НЕДОЕДКОВА** Ольга Вадимовна

# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА И ОКСИДА ГРАФЕНА

*Специальность*

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация
*на соискание учёной степени*
**кандидата** физико-математических наук

*Научный руководитель*:
доктор физико-математических наук,
доцент **Яловега** Галина Эдуардовна

Ростов-на-Дону-2026

Содержание

Введение ..... 4

1 Электродные композитные материалы на основе полианилина и оксида графена для суперконденсаторов ..... 13

1.1 Электродные материалы на основе графена и оксида графена ..... 16

1.2 Полианилин и электродные материалы на основе полианилина, допированного оксидами металлов ..... 17

2 Объекты и методы их приготовления и исследования ..... 28

3 Особенности строения и электрофизические свойства оксида графена (ОГ), полианилина (ПАНИ) и композита оксид графена полианилин (ОГ-ПАНИ) ... 35

3.1 Морфология поверхности и особенности структуры оксида графена, полианилина и композита оксид графена-полианилин ..... 35

3.2 Электрофизические свойства мономатериалов оксида графена, полианилина и композита оксид графена-полианилин ..... 48

4 Особенности морфологии поверхности, строения и электрофизические свойства композитов ОГ-ПАНИ-Ме ..... 52

4.1 Морфология поверхности и особенности структуры композитов ОГ-ПАНИ-Ме ..... 52

4.2 Электрофизические свойства композитов ОГ-ПАНИ-Ме ..... 62

5 Проводящие и ёмкостные свойства электродов с рабочей поверхностью на основе композитов ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Ме ..... 67

5.1 Определение типа проводимости методом Мотта-Шоттки электродов с рабочей поверхностью на основе композитов ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Ме ... 67

5.2 Определение ёмкостных характеристик электродов с рабочей поверхностью на основе композитов ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Ме ..... 79

Заключение ..... 87

Список цитированной литературы ..... 90

Приложение А. Список публикаций автора по теме диссертации ..... 110

Приложение Б. Перечень используемых в тексте обозначений и сокращений 118

## Введение

**Актуальность темы.** Создание новых технологических решений в области энергетики и технологии накопления энергии имеет стратегическое значение, поскольку способствует укреплению научно-технического потенциала страны и развитию отечественного производства, независимого от импорта. Отсюда вытекает необходимость разработки новых типов систем накопления энергии, таких как электрохимические конденсаторы, суперконденсаторы или ультраконденсаторы. Основные усилия специалистов, разработчиков и учёных направлены на технологию создания соответствующих материалов и новых инженерных решений, позволяющих в ближайшем будущем создавать производство надёжных, экологичных суперконденсаторов с высокой мощностью и плотностью энергии, быстрой зарядкой, большим жизненным циклом и низкими затратами на обслуживание. Суперконденсаторы можно использовать [1-3] в качестве альтернативных систем хранения и сбора энергии для электрических мобильных систем, в частности, электромобилей, космических солнечных панелей и ветровых турбин. Столь непростая задача может быть решена не только и не столько продуманным дизайном конденсаторов, но и разработкой [4] новых материалов для электродов и электролитов для конденсаторов.

Функциональные свойства электродных материалов влияют на характеристики суперконденсаторов, например: их удельная ёмкость сильно зависит от площади рабочей поверхности применяемых электродных материалов. Кроме способа повышения ёмкости путём увеличения диэлектрической проницаемости материала и площади поверхности, аналогичный результат может быть достигнут и за счёт уменьшения размера составляющих частиц до субнанометрового размера, а увеличение электропроводности материала – за счёт допирования ионами металлов, создающими появление дополнительных носителей заряда.

Одними из перспективных и активно синтезируемых в последнее время материалов для суперконденсаторов являются нанокомпозитные системы на основе полимеров и углеродных материалов, допированные переходными металлами. Объединение в одном композите этих материалов, с одной стороны, приводит к суммированию их преимуществ, с другой - взаимно компенсирует их недостатки. Электрофизические свойства таких материалов в большинстве случаев определяются их измерением, в то время как уникальную информацию о причине тех или иных изменений в этих свойствах может дать изучение структурных характеристик нанокомпозитов.

С фундаментальной точки зрения такие особенности строения, как морфология, атомная и электронная структуры в размерной шкале от нано- до микроуровня являются основополагающими в регулировании физико-химических свойств таких материалов, так как электронная структура, химические связи, поверхностная энергия и химическая активность непосредственно связаны с окислительно-восстановительными реакциями, определяющими их электрическую активность. Роль кристаллической, молекулярной, атомной и электронной структуры повышается в таких сложных многокомпонентных системах, так как введение неорганических составляющих в органическую матрицу, приводит к структурной перестройке как самой матрицы, так и введенных составляющих из-за чего свойства композита будут определяться строением межфазных областей и природой их взаимодействий.

Характер корреляционных связей в рамках фундаментального треугольника «состав – структура – свойство» играет особую роль при создании композитных электродных материалов для суперконденсаторов. Синтез таких новых материалов с электронной и ионной проводимостью требует фундаментального понимания принципов их работы. Таким образом, установление взаимосвязей особенностей строения и электрофизических и электрохимических свойств ряда электродных композитных материалов состава полимер-оксид графена-металл, которые важны для развития физики конденсированного состояния, является *актуальной задачей.*

**Объекты исследования:**

– мономатериалы: оксид графена (ОГ), полианилин (ПАНИ);

– композит оксид графена – полианилин (ОГ-ПАНИ) с соотношением компонент (массовых частей) 1:1, 1,5:1, 2:1;

– модельные соединения полианилин – Me (ПАНИ-Me (Ni или Mn)), оксид графена-Me (Ni или Mn);

– композиты оксид графена–полианилин-Me (ОГ-ПАНИ-Me (Ni или Mn)) с соотношением компонент (массовых частей) (1/1,5/2):1:3, 1/1,5/2:1:6, 1/1,5/2:1:9; (Me-Ni, Mn металл добавляется в количестве 3 / 6 / 9 массовых частей на 100 массовых частей суммы оксид графена+полианилин);

– модельные электроды суперконденсаторов: композиты оксид графена – полианилин, оксид графена–полианилин–Me (ОГ-ПАНИ, ОГ-ПАНИ-Me (Ni или Mn)), нанесённые на никелевую пену.

**Цель исследования:** установить влияние особенностей строения композитных материалов на основе полианилина, оксида графена и металлов Mn и Ni для суперконденсаторов на их электрофизические и электрохимические свойства.

В соответствии с поставленной целью решали следующие **задачи.**

1. Определить состав, микроструктуру, кристаллическую, молекулярную, атомную и электронную структуру, а так же межфазные взаимодействия в порошковых образцах оксида графена, полианилина и композитов на их основе, в том числе допированных Mn или Ni, комплексом взаимодополняющих экспериментальных методов: растровая электронная микроскопия, трансмиссионная электронная микроскопия, ультрафиолетовая-видимая спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, рентгеновская дифракция, энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ с применением картирования распределения металлов в объёме образца, спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгеновская спектроскопия поглощения.

2. Определить состав, морфологию поверхности, кристаллическую, молекулярную и электронную структуру рабочего слоя электродов на основе оксида графена (ОГ), полианилина (ПАНИ) и композитов ОГ-ПАНИ, ОГ-ПАНИ-Me (Mn или Ni) методами растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

3. Измерить удельную проводимость, концентрацию и подвижность носителей заряда мономатериалов оксида графена (ОГ), полианилина (ПАНИ) и композитов ОГ-ПАНИ, ОГ-ПАНИ-Me (Mn или Ni) четырёхзондовым методом Холла и провести прецизионные измерения спектров импеданса для них в диапазоне частот от 80 Гц до 1 кГц.

4. Выявить механизмы проводимости электродов методом Мотта-Шоттки.

5. Определить электрохимическую активность поверхности электродов, использующих композиты ОГ-ПАНИ, ОГ-ПАНИ-Me (Mn или Ni) в качестве рабочей поверхности, методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряда/разряда.

**Научная новизна** заключается в том, что для синтезированных композитов на основе оксида графена и полианилина, допированных металлами, а также рабочей поверхности электродов на их основе *впервые* установлено:

– в результате проведенного синтеза формируется композит оксид графена-полианилин, отличающийся по своему строению от составляющих его мономатериалов и имеющий строение, в котором нановолокна полианилина плотно обёрнуты вокруг агломерированных нанолистов оксида графена, интегрированных в полианилине, с уменьшением количества слоёв и расстояний между ними;

– удельная электропроводность синтезированного композита оксид графена-полианилин $\sigma$ = 1,16 $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ выше по сравнению с

электропроводностью мономатериалов оксида графена и полианилина: $\sigma = 1{,}12 \cdot 10^{-4}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$ и $\sigma = 1{,}1 \cdot 10^{-7}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$ соответственно;

– допирование композитов металлами Mn или Ni снижает удельную проводимость оксида графена-полианилина с Ni до $\sigma$ = 0,58 Ом$^{-1}$·см$^{-1}$, а его проводимость с Mn до $\sigma$ = 0,78 Ом$^{-1}$·см$^{-1}$ по сравнению с исходным композитом, у которого $\sigma$ = 1,16 Ом$^{-1}$·см$^{-1}$, при растущей концентрации носителей заряда, что указывает на то, что падение проводимости вызвано резким снижением подвижности носителей заряда до $\mu$ = 0,21 и 0,36 см$^2$/В·с для Ni и Mn, соответственно, против исходного оксида графена-полианилина, у которого $\mu$ = 1,2 см$^2$/В·с;

– в композитах оксид графена-полианилин и оксид графена-полианилин-металл Mn или Ni наблюдаются области аномальной дисперсии вблизи частот $f$ = 170, 350 и 700 Гц, связанные с релаксационными процессами на внутренних межчастичных границах раздела, что отражает сложную морфологию перколяционной сети композита;

– при введении ионов переходных металлов Mn или Ni в состав композитов на основе оксида графена–полианилина их потенциал плоских зон смещается в область более отрицательных значений, а эффективная концентрация основных носителей заряда – электронов, снижается, что обусловлено эффектом компенсации донорных центров акцепторными ловушками в узлах координационной сшивки полианилина с функциональными группами оксида графена;

– рабочие поверхности электродов оксида графена, полианилина и композитов оксид графена-полианилин и оксид графена-полианилин-металл Mn или Ni обладают *n*-типом проводимости.

**Практическая значимость** заключается в возможности использования полученных результатов экспериментальных исследований особенностей структуры, электрофизических и электрохимических свойств при разработке и оптимизации функциональных композитных материалов для электронных и

электрохимических устройств, включая электродные материалы для устройств накопления энергии, особенно для суперконденсаторов, с высокой удельной ёмкостью электрода, например композита оксид графена-полианилин-никель.

**Основные научные положения, выносимые на защиту:**

**1.** Повышение удельной электропроводности композита оксид графена-полианилин до $\sigma$ = 1,16 $Ом^{-1}·см^{-1}$ по сравнению с мономатериалами оксидом графена и полианилином, у которых она заметно меньше: $\sigma = 1{,}12 \cdot 10^{-4}$ $Ом^{-1}·см^{-1}$ и $\sigma = 1{,}1 \cdot 10^{-7}$ $Ом^{-1}·см^{-1}$, соответственно, вызвано увеличением подвижности носителей заряда за счёт влияния кислород-содержащих групп на поверхности и в порах нанолистов оксида графена, которые ограничивают скручивание полимерной цепи и способствуют формированию развитой системы π-π-стэкинга и водородных связей с атомами азота полианилина.

**2.** Допирование металлами Mn или Ni снижает удельную проводимость композитов оксид графена-полианилин-Ni до $\sigma$ = 0,58 $Ом^{-1}·см^{-1}$ и оксид графена-полианилин-Mn до $\sigma$ = 0,78 $Ом^{-1}·см^{-1}$ по сравнению с исходным композитом оксид графена-полианилин, у которого $\sigma$ = 1,16 $Ом^{-1}·см^{-1}$, а концентрация носителей заряда возрастает, что указывает на то, что снижение проводимости вызвано резким уменьшением подвижности носителей $\mu$ = 0,21 и 0,36 $см^2/В·с$ для композитов с Ni и Mn, соответственно, против $\mu$ = 1,2 $см^2/В·с$ для композита оксид графена-полианилин из-за рассеяния на дефектах и ионах металлов.

**3.** В композитах оксид графена-полианилин и оксид графена-полианилин-металл Mn или Ni наблюдаются области аномальной дисперсии вблизи $f$ = 170, 350 и 700 Гц, связанные с релаксационными процессами на внутренних межчастичных границах раздела и контактным сопротивлением измерительной ячейки, что отражает сложную морфологию перколяционной сети композита.

**4.** Полупроводниковые рабочие поверхности электродов, сформированные методом механического нанесения оксида графена,

полианилина, композитов оксид графена-полианилин, оксид графена-полианилин-металл обладают устойчивым электронным *n*-типом проводимости, кроме того наблюдаемое при введении металлов отрицательное смещение потенциала плоских зон и снижение эффективной концентрации доноров в приповерхностном слое обусловлены эффектом компенсации донорных состояний акцепторными ловушками в виде координационных узлов металл–азот, локализующих электронную плотность в области пространственного заряда.

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается применением комплекса взаимодополняющих аттестованных современных экспериментальных методов исследования и сопоставлением результатов, полученных различными методами, а также согласованностью экспериментальных данных с современными представлениями о структурных, электронных, электрофизических и электрохимических свойствах композитных материалов и не противоречат литературным данным. Обоснованность сформулированных выводов определяется соответствием их поставленным задачам. Результаты работы опубликованы в высокорейтинговых рецензируемых научных журналах и апробированы на конференциях и семинарах.

**Апробация** основных результатов диссертации происходила на следующих всероссийских, международных научных конференциях и семинарах: Всероссийская молодёжной конференция «Высокоточная диагностика функциональных материалов: лабораторные и синхротронные источники», (Воронеж, Россия, 2022 и 2024), Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, Россия, 2023 и 2024), Всероссийская научная конференции студентов физиков и молодых ученых «ВНКСФ» (Россия, 2023 и 2024), Международный форум природоподобных технологий «Курчатовский форум синхротронных и нейтронных исследований» (Москва, Россия, 2023), Всероссийская ежегодная

молодёжная научная конференция с международным участием «Наука Юга России: достижения и перспективы» (Ростов-на-Дону, Россия, 2024 и 2026), Международный междисциплинарный молодёжный симпозиум «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование экосистем (Анализ современного состояния и перспективы развития) («LFPM»)» (Ростов-на-Дону, Россия, 2024 и 2025).

**Публикации автора.** Основные результаты диссертации опубликованы в 22 работах, из которых 1 статья – в рецензируемом научном журнале из Перечня ВАК Минобрнауки РФ, 2 статьи – в научных изданиях, входящих в Scopus и Web of Science, 1 статья – в ином журнале и 18 тезисов докладов – в трудах международных и всероссийских конференций. В конце диссертации приведён список публикаций автора, отмеченных литерой «А».

**Личный вклад соискателя** состоит в регистрации и интерпретации спектров импеданса, УФ-видимых спектров поглощения, в том числе расчёте ширины запрещённой зоны методом Тауца, NEXAFS спектров за *K*-краем углерода, обработке и интерпретации дифрактограмм и спектров комбинационного рассеяния света композитов с различным соотношением компонентов. Автор участвовала в интерпретации изображений, полученных методом растровой электронной микроскопии, рентгеновских фотоэлектронных спектров и электрофизических исследований методом Холла, кроме того, автором выполнена подготовка образцов для электрофизических исследований и импедансной спектроскопии и участвовала в подготовке материалов статей, графического материала и формулировок выводов.

Соответствие специальности **1.3.8. «Физика конденсированного состояния» (отрасль науки – физико-математические).** Диссертационная работа соответствует следующим направлениям исследований специальности 1.3.8.: п.1. Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и, в том числе, материалов световодов как в твёрдом (кристаллы,

поликристаллы), так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления, п.2. Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств упорядоченных и неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы, дисперсные, и квантовые системы, п.6. Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами.

**Научные проекты,** в рамках которых были получены основные результаты диссертации: грант РНФ, регистрационный номер: № РНФ/23-17-ФФ «Изучение механизмов проводимости в гибридных нанокомпозитных материалах для суперконденсаторов на основе полимеров и оксида графена», государственное задание ЮНЦ РАН, регистрационный номер: №121100500084-2, направление ПФНИ 1.4.3.4. «Многофункциональные углеродные материалы для электрохимических источников тока, электроники, медицины и высокоэффективных адсорбентов» и внутренний грант ЮФУ ВнГр-07/2020-01-ИФ «Электронное, атомное строение, химический и фазовый состав наноразмерных многослойных систем, комплексов металлов и композитных наноматериалов для целей спинтроники и фотоники по данным рентгеноэлектронной, рентгеновской спектроскопии и дифракции».

**Объём и структура работы**. Диссертация состоит из введения, пяти разделов, заключения, списка литературы и двух приложений, изложенных на 118 страницах, включая 38 рисунков, 6 таблиц, библиографию из 148 наименований.

# 1 Электродные композитные материалы на основе полианилина и оксида графена для суперконденсаторов

Батареи и конденсаторы известны как системы накопления энергии. Батареи предпочтительны для применения в областях, где требуется высокая плотность энергии и её длительное использование, но ограниченная выходная мощность. Конденсаторы предпочтительны для применения в областях, где необходима подача энергии на большой мощности. Как батареи, так и конденсаторы не подходят для применения в областях, требующих высокой плотности энергии и удельной мощности. Это стимулирует интенсивное исследование и разработку новых типов систем накопления энергии, таких как электрохимические конденсаторы, суперконденсаторы или ультраконденсаторы. Суперконденсаторы с высокой мощностью, быстрой зарядкой, большим жизненным циклом и низкими затратами на обслуживание, являются перспективными кандидатами в поиске решений по созданию новых устройств хранения энергии, удовлетворяющие растущему спросу на возобновляемые источники энергии, который в последнее время становится все более серьезной проблемой. Благодаря колоссальному развитию технологий в области исследований суперконденсаторов [5, 6] и их улучшенным значениям плотности энергии, суперконденсаторы оказались ближе к альтернативным источникам энергии, чем обычные батареи.

В суперконденсаторах запас энергии аккумулируется в виде заряда на поверхности электрода или подповерхностного слоя, вследствие чего они могут обеспечить более высокую мощность по сравнению с традиционными устройствами, из-за способности более лёгкого высвобождения энергии с поверхности электродных материалов. Аккумулирование заряда на катоде осуществляется вследствие окислительно-восстановительных реакций, что увеличивает удельную ёмкость конденсатора, а также расширяет область рабочих напряжений. Одним из видов суперконденсаторов являются устройства гибридного типа, в которых композитные электроды сочетают в себе

проводящие полимеры и смешанные оксиды металлов, обеспечивающие синергетический прирост псевдоёмкости.

Однако стоит упомянуть *преимущества и недостатки различных видов электродных материалов*. Перспективные электродные материалы для суперконденсаторов в основном можно разделить на три группы: материалы на основе углерода, оксиды /гидроксиды металлов и проводящие полимеры. Несмотря на то, что все эти материалы являются распространёнными электроактивными материалами для суперконденсаторов, каждый из них имеет свои преимущества и недостатки. Углеродные материалы могут обеспечить высокую мощность и длительный срок службы, но их малая удельная ёмкость ограничивает их применение для устройств с высокой плотностью энергии. Оксиды/гидроксиды металлов обладают высокой ёмкостью и имеют широкий потенциальный диапазон заряд/разряд, однако они имеют относительно небольшую площадь поверхности и малый жизненный цикл. Проводящие полимеры имеют преимущества высокой ёмкости, хорошей проводимости, низкой стоимости и простоты синтеза, но они имеют относительно низкую механическую стабильность и срок службы. Следовательно, объединение уникальных преимуществ разнородных электродных материалов для суперконденсаторов с образованием электроактивного нанокомпозита является технологическим прорывом для создания перспективных электродных материалов с целью повышения производительности суперконденсаторов. Это подтверждается рядом публикаций [7 - 11], которые показали, что высокой электронной проводимостью могут обладать нанокомпозиты на основе полимеров и наноструктурированного углерода, допированные оксидами переходных металлов. При этом наблюдалось резкое увеличение переноса заряда в гибридных структурах в зависимости от вида химической связи между металооксидными наночастицами и углеродными/полимерными матрицами. В процессе диагностики свойств таких нанокомпозитов становится очевидным значимость влияния межфазных взаимодействий и химических связей на их проводящие свойства.

Материалы с высокой диэлектрической проницаемостью в последние годы привлекают все больший интерес из-за их важных применений в конденсаторах, аккумуляторах и импульсных источниках питания с высокой плотностью энергии. Благодаря своим превосходным свойствам (например, низким диэлектрическим потерям, гибкости, простоте обработки и низкой стоимости), полимеры и диэлектрики на основе полимеров представляют собой привлекательную альтернативу традиционным керамическим диэлектрикам во многих областях. Но, с другой стороны, полимеры обычно характеризуются малой диэлектрической проницаемостью (в основном менее 10). Поэтому для решения этой проблемы широко изучаются композитные материалы, поскольку они могут сочетать уникальные свойства различных материалов для удовлетворения различных потребностей.

Псевдо-ёмкостные материалы, такие как гидроксиды [12 - 15], оксиды [16 - 24] и полимеры [25 - 28], широко изучаются в качестве перспективных материалов для суперконденсаторов. Однако использование «псевдо-конденсаторов» зачастую сопряжено с компромиссами с точки зрения их способности управлять быстрыми процессами зарядки и разрядки, а также их обратимости. Это связано, прежде всего, с протеканием фарадеевских окислительно-восстановительных реакций, которые затрудняют достижение желаемых характеристик. Кроме того, активные материалы, обычно используемые в псевдо-конденсаторах, обладают недостаточной проводимостью для обеспечения быстрого движения электронов, необходимого для достижения высоких скоростей зарядки [31 - 33]. Композиты на основе полимеров и наноструктурированного углерода, обладающие высокой электронной проводимостью, активно синтезируются в качестве материалов для суперконденсаторов [31]. Разработка композитов на их основе, с одной стороны, приводит к суммированию их преимуществ, с другой – к взаимной компенсации их недостатков и в целом является важным подходом к созданию электродных материалов для повышения производительности суперконденсаторов.

## 1.1 Электродные материалы на основе графена и оксида графена

Графен считается одними из самых перспективных материалов для гибких тонкоплёночных суперконденсаторов следующего поколения, благодаря своим уникальным особенностям взаимосвязи структура-свойства [32, 33]:

1) двумерная структура может обеспечить большую площадь поверхности, которая служит обширной транспортной площадкой для ионов электролитов;

2) высокая проводимость листов графена облегчает диффузию ионов, что приводит к увеличению удельной мощности и удельной плотности энергии;

3) превосходные механические характеристики благодаря свойству графеновых листов легко собираться в отдельно стоящие плёнки с высокой прочностью и механической стабильностью.

Добавление ионов металлов и полимеров к оксиду графена может существенно изменить его физические и химические свойства, что может привести к разработке широкого спектра композитов на основе этих материалов [35 - 38]. Графен может образовывать многочисленные нанокомпозиты с другими элементами или функциональными группами. Высокую проводимость графена обеспечивает низкое сопротивление диффузии ионов, что приводит к увеличению мощности и плотности энергии [32, 34]. Однако, обработка графеновых материалов затруднена из-за агломерации и переупаковки графеновых листов в результате межплоскостного π-π-взаимодействия и сил Ван-дер-Ваальса, которые могут значительно ограничить диффузию ионов электролита между слоями графена [39]. Решением проблемы является разделение графена соответствующими прокладками, такими как углеродсодержащие материалы, металлы или оксиды металлов и другие псевдо-ёмкостные материалы, например, проводящие полимеры [40].

Псевдо-конденсаторы на основе *оксидов металла* обеспечивают высокую удельную проводимость, что обеспечивает и высокую удельную ёмкость. Так, материалы на основе оксидов переходных металлов достигают сверхвысоких значений удельной емкости, особенно такие как $Co_3O_4$, $MnO_2$, $Fe_3O_4$ и ZnO.

Оксиды металлов имеют более высокую ёмкость [41], чем углеродсодержащие материалы и проводящие полимеры.

## 1.2 Полианилин и электродные материалы на основе полианилина, допированного оксидами металлов

*Полианилин (ПАНИ)* известен как синтетический материал, отличающийся экологической безопасностью и экономической эффективностью. Алан Макдиармид, Алан Хигер и Хидэки Сиракава стали [42] основоположниками интереса к проводящим полимерам после публикации своих работ, в которых была показана возможность окислительно-восстановительного модифицирования полиацетилена для придания ему электропроводности, сопоставимой с электропроводностью металлов. Кроме того, он может использоваться в качестве электродного материала для хранения энергии, но отсутствие химической и термической стабильности, а также технологичности ограничивает его применение в устройствах длительного действия.

Макромолекулы ПАНИ – это полимерная цепь, состоящая из повторяющихся звеньев, каждое из которых состоит из трёх (рисунок 1.1) бензольных колец, разделённых аминными группами (N-фенил-п-фенилендиаминных) и хиноидного кольца, окружённого иминными группами.

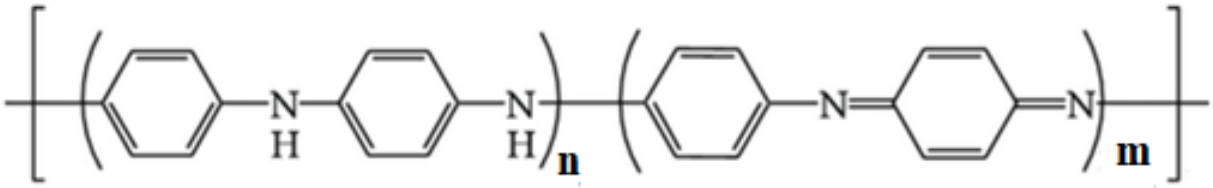



Рисунок 1.1 – Структурная формула ПАНИ: цепь из чередующихся N-фенил-п-фенилендиаминных (восстановленных) и хинондииминных (окисленных) блоков.

ПАНИ существует в различных структурных формах, различающихся химическими и физическими свойствами. Три основные структурные формы полианилина, отвечающие различной степени окисления полимерной цепи,

различаются соотношением входящих восстановленных и окисленных фрагментов: лейкоэмеральдин (полностью восстановленный), эмеральдин (полуокисленный) и пернигранилин (полностью окисленный). Полимеризованный из мономера анилина, полианилин может находиться в одной из трёх основных форм (рисунок 1.2), в каждой из которых он имеет различные степени окисления:

– эмеральдин;
– пернигранилин;
– лейкоэмеральдин.

Лейкоэмеральдин с $n = 1$, $m = 0$ представляет собой полностью восстановленное состояние. Пернигранилин находится в полностью окисленном состоянии ($n = 0$, $m = 1$) с иминными звеньями вместо аминных звеньев. Эмеральдиновая ($n = m = 0{,}5$) форма полианилина, часто называемая эмеральдиновым основанием, либо нейтральна, либо полуокислена. Эмеральдиновое основание считается наиболее технически значимой формой полианилина из-за его высокой стабильности при комнатной температуре по сравнению с легко окисляемым лейкоэмеральдином и легко разлагающимся пернигранилином. Полианилин в зависимости от формы может быть как изолятором, так и проводником. Все три формы (рисунок 1.3) связаны кислотно-основными переходами и могут существовать в виде основания или допированной соли.

Переходы между формами полианилина в зависимости от условий окисления и степени протонирования сопровождаются изменением его физико-химических свойств. В процессе химического или электрохимического окисления в полианилине могут образовываться положительные поляроны, которые являются носителями заряда [44], что ведёт к изменению ширины его запрещенной зоны, значения которой могут варьироваться от 0,7 до 4,0 эВ [43].

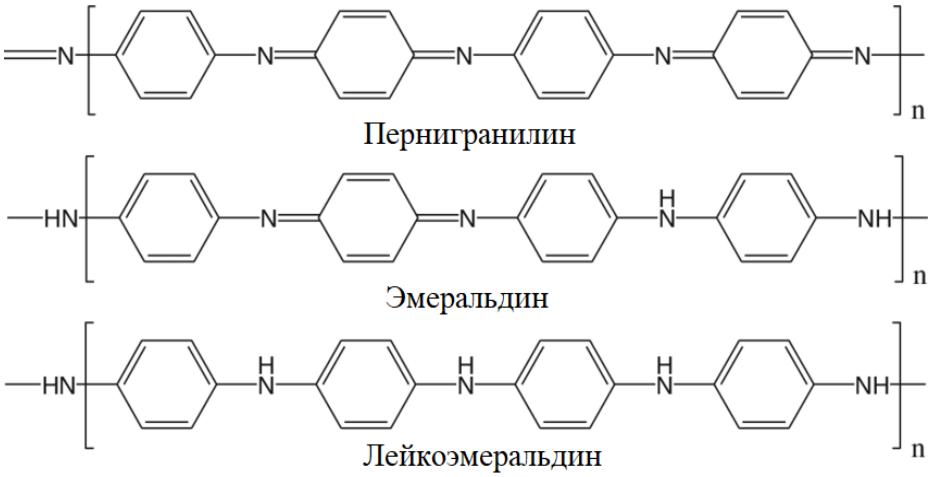



Рисунок 1.2 – Формы полианилина: лейкоэмеральдин ($n$ = 1, $m$ = 0), пернигранилин ($n$ = 0, $m$ = 1) и эмеральдин ($n$ = 0.5, $m$ = 0.5).

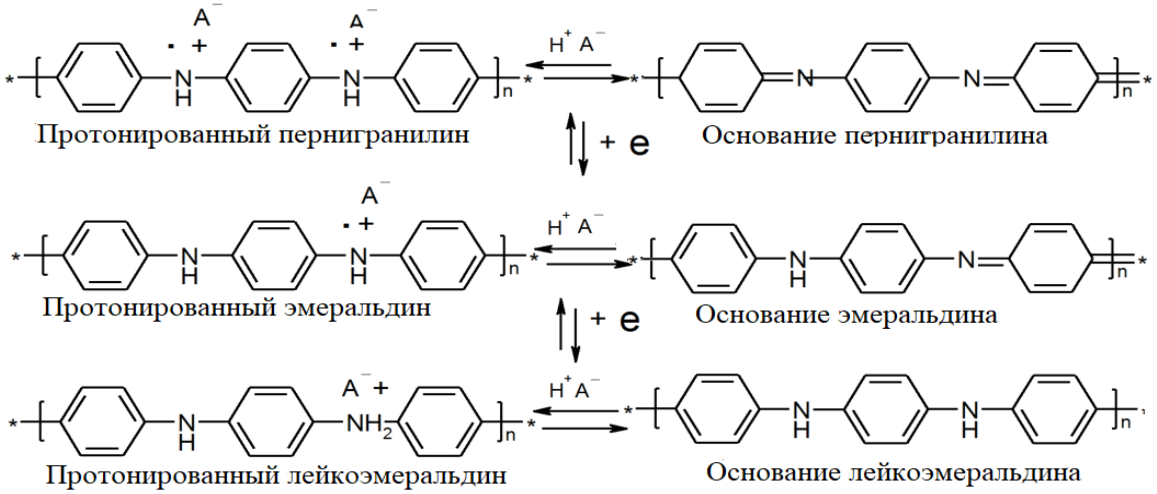



Рисунок 1.3 – Формы полианилина и переходы между ними [43].

Эмеральдин показывает самую высокую электропроводность после легирования протонной кислотой, в то время как лейкоэмеральдин и пернигранилин имеют очень низкую электропроводность и являются типичными изоляторами даже в присутствии протонной кислоты.

Стоит отметить высокую восприимчивость полианилина к высоким температурам, например, эмеральдиновая форма ПАНИ устойчива к температурам до 473 К, так как достижение такой температуры не сказывается на форму и структуру полимера. Далее идёт потеря массы вещества за счёт окисления ПАНИ кислородом и испарения образующейся $H_2O$: нагрев до 573 К – уменьшение массы на 8 - 10 %, 973 - 1273 К - потеря 75 % вещества, нагрев

свыше 1173 К – даёт уменьшение массы полимера до 95 % [45]. Среди различных проводящих полимеров, синтезированных на сегодняшний день, полианилин получил наибольшее внимание из-за его уникальной структуры, высокой химической стабильности и высокой электрической проводимости при соответствующем допировании. Кроме того, он имеет множество промышленных применений – таких как предотвращение коррозии в лакокрасочной промышленности, удаление ртути из воды. Его также можно найти в составе светодиодов, хирургических инструментов, батарей и солнечных элементов и других устройств. К существенным его недостаткам можно отнести трудность его переработки из-за неплавкости и нерастворимости в большинстве органических и неорганических растворителей.

*Основными методами* получения полианилина и композитов на его основе являются электрохимический и химический методы. Недостатком электрохимического синтеза является малое количество синтезируемого материала, что определяется размерами электродов. Методы химического синтеза полианилина более универсальны в своём использовании. Плюсом химической окислительной полимеризации являются простота и возможность получения полимера с высоким выходом. Синтез полианилина и композитов на его основе (рисунок 1.4) обычно проводят в кислой среде при низких температурах. Основными недостатками являются использование коррозионно-активных реактивов, необходимость многократной промывки продуктов реакции для удаления кислотных остатков, частая необходимость удаления примесей из полимера или его нейтрализация аммиаком.

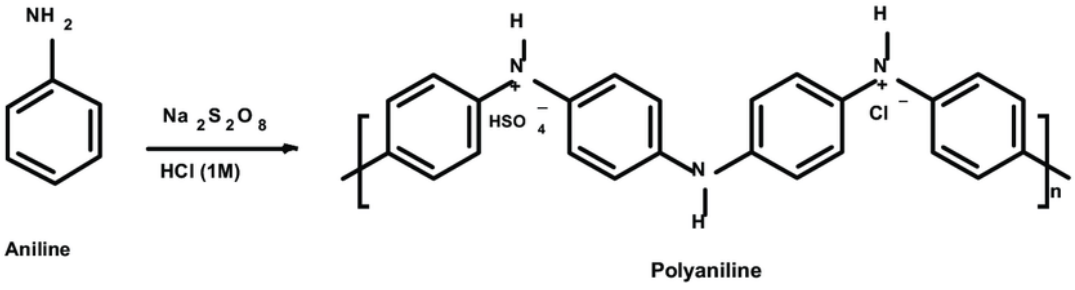



Рисунок 1.4 – Окислительная полимеризация мономера анилина персульфатом натрия [46].

Альтернативным способом получения полианилина на сегодняшний день является бескислотный синтез. Бескислотный синтез позволяет получать полианилин без использования специальных высококонцентрированных кислот и аммиака для нейтрализации полимера [47 - 49], что уменьшает трудоёмкость данного способа и делает его более безопасным для окружающей среды. Термическая обработка ПАНИ при различных температурах вызывает структурные изменения, такие как удаление легирующей примеси, окисление, разрыв цепи. Эти изменения в структуре влияют на свойства полимера в целом, и, в частности на его проводимость, которая падает [50, 51] с увеличением температуры термической обработки. В частности, отметим, что нами полианилин был синтезирован бескислотным методом.

Несмотря на внешнюю простоту, окислительная полимеризация анилина представляет собой сложную многостадийную реакцию. Она включает в себя два взаимосвязанных процесса: сборку мономерных звеньев, ведущую к росту макромолекул, и самоорганизацию растущих цепей в надмолекулярные структуры. Принципиально молекулярная структура цепи, определяемая типом мономерных звеньев анилина, может быть многовариантной, поскольку на основе анилина можно формировать семь типов мономерных единиц. Однако в электропроводящем ПАНИ полимерные цепи на 95–98 % состоят из паразамещенных мономерных звеньев, связанных по типу «голова-хвост», что обеспечивает развитую систему полисопряжения. В зависимости от условий полимеризации ПАНИ способен формировать широкий спектр надмолекулярных структур. Это одно-, двух- и трёх-мерные частицы, а также сложные иерархические образования, которые отражают различные типы упаковки макромолекул. По завершении синтеза сформировавшиеся агломераты макромолекул уже невозможно ни расплавить, ни растворить. Та же ситуация наблюдается для ПАНИ в составе композитов, полученных метод *in situ* полимеризации. Образовавшись, структура полимера и его распределение в среде другого компонента остаются неизменными. Таким образом, синтез

необратимо фиксирует не только молекулярную сборку цепей, но также их надмолекулярную упаковку и структуру композиционных материалов ПАНИ.

Популярность полианилина и композитов на его основе вызвана его уникальными свойствами, возможностью не изменять свою структуру при воздействии на него высоких температур, экологичностью вещества, хорошей стабильностью и низкой себестоимостью, что позволяет находить применение данного вещества в широком аспекте науки и техники [52 - 54]: от электроники и сенсорики до топливных элементов и суперконденсаторов.

Основным ограничением, препятствующим использованию чистого ПАНИ в качестве накопителя энергии, является его низкая циклическая стабильность из-за механической деградации, вызванной значительным изменением объема в процессе легирования/делегирования; он нестабилен при процессах заряда-разряда в течение длительных периодов времени [55]. Взаимодействие различных углеродных материалов с полианилином (ПАНИ) является одним из эффективных способов повышения электрохимической стабильности композита [56].

*Электродные материалы на основе полианилина, допированного оксидами металлов* также нашли широкое применение. Как проводящий полимер, ПАНИ обладает электропроводностью, которая может контролироваться условиями синтеза [57]. Включение в структуру ПАНИ таких компонентов, как переходные металлы или их оксиды, часто используется для улучшения селективности и чувствительности химических взаимодействий [64]. При этом влияние допанта на свойства ПАНИ неоднозначно. Допирование ПАНИ двухвалентными ионами меди, цинка, никеля, кобальта, кадмия приводит к увеличению электропроводности композитов по сравнению с чистым полианилином, связанному с упорядочиванием полимерных цепей в результате взаимодействия с ионами металлов [58, 59]. В то же время модифицирование полианилина наностержнями ZnO приводит к уменьшению электропроводности композита в сравнении с чистым ПАНИ [60]. Модифицирование ПАНИ оксидом $MnO_2$, показало, что этот материал обладает высокой собственной

электропроводностью и хорошей кинетической обратимостью в результате взаимодействия между $MnO_2$ и ПАНИ [61]. Предполагается, что введение неорганических допантов в проводящую полимерную матрицу полианилина является наиболее перспективным путем для создания нанокомпозитов, где делокализованные π-электроны могут взаимодействовать с неорганическими наночастицами, приводя к улучшению его проводящих свойств [62].

Модифицирование полимера полианилина (ПАНИ) оксидом $MnO_2$, показало, что добавление наночастиц $MnO_2$ приводит к увеличению средней удельной ёмкости до ~80 $Ф \cdot г^{-1}$ и очень стабильной кулоновской эффективности ~98% в течение 1000 циклов [61]. Этот материал также обладает высокой собственной электропроводностью и хорошей кинетической обратимостью. Указанные свойства являются результатом взаимодействия между $MnO_2$ и ПАНИ и увеличения эффективной площади поверхности в системе ПАНИ-ND-$MnO_2$ в результате модификации поверхности наночастицами $MnO_2$.

Нанокомпозит ПАНИ-$MnWO_4$ показал хорошие электрохимические свойства: высокую удельную ёмкость $C$ = 475 $Ф \cdot г^{-1}$, которая значительно выше [63], чем у физической смеси ПАНИ и $MnWO_4$ $C$ = 346 $Ф \cdot г^{-1}$. Включение в структуру ПАНИ таких компонентов как металлы или оксиды металлов часто используется, чтобы улучшить селективность и чувствительность химических взаимодействий. Были проведены исследования и синтез композитов полианилина и оксидов металлов, таких как $MnO_2$, $SnO_2$, $SiO_2$, $MnWO_4$, $ZrO_2$.

Показано, что в нанокомпозитах типа ПАНИ – оксид металла, ПАНИ не только служит в качестве электроактивного материала для хранения энергии, но и как хорошее покрытие, удерживающее оксиды металлов от растворения в кислых электролитах. Легирование ПАНИ двухвалентными ионами меди, цинка, никеля, кобальта, где в качестве источников металлов были использованы их хлориды приводит к увеличению проводимости до $\sigma$ = 3,58 См/см (ПАНИ/$CoCl_2$), $\sigma$ = 2,82 См/см (ПАНИ/$NiCl_2$), $\sigma$ = 2,20 См/см (ПАНИ/$CuCl_2$), $\sigma$ = 6,42 См/см (ПАНИ/$ZnCl_2$). Увеличение проводимости авторы работы [58]

связывают с упорядочиванием полимерных цепей в результате взаимодействия с ионами металлов. В то же время модифицирование полианилина наностержнями ZnO приводит к уменьшению электропроводности композита в сравнении с чистым ПАНИ (0,025 См/см), причём электропроводность для композитов ПАНИ-ZnO тем меньше, чем выше содержание оксида цинка в композите (0,0068 См/см для 1%, 0,0029 См/см для 2 %, 0,0014 См/см для 4 % ZnO) [60]. В других источниках допирование полианилина CdO, ZnO и др. показало увеличение электропроводности композитов по сравнению с чистым полианилином [64]. Известно, что на проводимость полианилина кроме типа допирующей примеси, может влиять и степень допирования [65 - 68]. При увеличении степени допирования от нуля до 50 % проводимость увеличивается за счёт образования все более совершенного полярона. Показано, что величина электропроводности полимера, прежде всего, определяется его химическим строением и электронной структурой [69 - 71], особенности которого закладываются при проведении полимеризации. Пленочный электродный материал, где нанопластины $Ni(OH)_2$ внедрены между плотно сложенными листами графена (GNiF), демонстрирует ёмкостные свойства 537 $Ф \cdot г^{-1}$ и высокую объемную ёмкостью 655 $Ф \cdot см^3$ [72]. $MnO_2$ как распространённый псевдо-ёмкостный материал также используется для разделения графеновых слоёв. Плёночный тип электрода был получен путём гибридизации графена с $MnO_2$. Полученная нанокомпозитная плёнка имеет специфическую ёмкость 389 $Ф \cdot г^{-1}$ в 1 М $Na_2SO_4$, сохраняющуюся на 95% после 1000 циклов [73]. Листы графена, интеркалированные в проводящий полимер, также вызывают большой интерес [74, 75]. В нанокомпозите графен-ПАНИ, в котором графен с ~15 масс. % был гомогенно нанесён на листы ПАНИ, удельная ёмкость составила 1046 $Ф \cdot г^{-1}$, и 96 % значения ёмкости сохраняются [76] даже при увеличении плотности тока от 10 до 100 $А \cdot г^{-1}$.

## 1.3 Композиты на основе полианилина и оксида графена

Одними из перспективных и активно синтезируемых в последнее время материалов для суперконденсаторов являются композитные системы на основе полианилина (ПАНИ) [77] и оксида графена (ОГ) [38], обладающие высокой электронной проводимостью.

Нанокомпозиты графен-ПАНИ являются перспективными электродными материалами, благодаря тому, что графен и наноструктуры, полученные на его основе, оказывают [78] значительное влияние на улучшение свойств проводящих полимеров, таких как электрические свойства и структурная стабильность. Путём распределения графена в матрице ПАНИ возможно избежать агрегации графена, что позволяет увеличить количество путей для переноса заряда и улучшить подвижность носителей заряда. Функциональные группы оксида графена обеспечивают высокое взаимодействие с полианилином за счёт водородных и электростатических взаимодействий.

Электропроводность полианилина может быть увеличена при введение углеродных частиц, характеризующихся высокой электропроводностью, высокоразвитой поверхностью и наличием полярных групп на поверхности, способных взаимодействовать с ПАНИ. В этом случае оксид графена (ОГ) является привлекательным наноматериалом благодаря своей низкой стоимости, массовому производству и технологии растворения. Интеграция графена и оксида графена в полимерную матрицу важна для достижения высоких характеристик композитов на их основе [79]. Возможность синтеза композитов графен-ПАНИ в качестве активных материалов для суперконденсаторов была подтверждена различными в работах [80, 81].

В большинстве исследований используется именно оксид графена, поскольку его функциональные группы сильно взаимодействуют с ПАНИ через водородные и электростатические взаимодействия, а также из-за простоты синтеза. Было показано [82, 83], что графен или ОГ могут способствовать лучшему диспергированию других добавок в полимерной матрице. Хорошее

диспергирование компонентов приводит к образованию эффективных сетей для передачи деформации, электричества и тепла в композитных материалах. В последнее время [84, 85] полимеризация полианилина *in situ* на оксиде графена для получения гибридных пластин привлекает большой интерес благодаря его большому потенциалу для использования в качестве электродов суперконденсаторов.

Отмечается в [22, 86], что особое значение имеет соотношение ПАНИ и оксида графена, а также форма существования композитов (плёнка или порошок, встраивание в полимерные матрицы). Для применения в электронных устройствах важным фактором является электропроводность. В работе [87] показано, что распределением нанопластинок в матрице ПАНИ возможно избежать агрегации графена, что позволяет увеличить количество путей для переноса заряда и улучшить подвижность носителей заряда. Функциональные группы ОГ обеспечивают высокое взаимодействие с ПАНИ за счет водородных и электростатических взаимодействий. Возможность синтеза композитов на основе ПАНИ и ОГ в качестве активных материалов для суперконденсаторов была подтверждена в работе [81]. Показано в работе [88], что в таких композитах графеновые пластины могут обеспечить проводящие пути для продуктов деградации ПАНИ в электрохимическом процессе, что позволяет улучшить удельную ёмкость и стабильность всего электрода.

Электропроводность является ключевым аспектом при использовании в электронных устройствах. Согласно работе [89], нанокомпозиты ПАНИ/графен были синтезированы методом полимеризации *in situ*, при этом графен служил шаблоном для роста ПАНИ и способствовал выравниванию полимерной цепи, тем самым улучшая [87] её электропроводность. Это увеличило количество каналов переноса заряда и улучшило подвижность носителей заряда. В настоящее время ведутся работы по адаптации нанокомпозита к различным потенциальным областям применения. Графеновые пластины, обеспечивая формирование проводящих каналов путем создания трехмерной проводящей сети, компенсируют негативное воздействие деградации полимера, что

позволяет улучшить удельную емкость и стабильность всего электрода. Благодаря своей исключительной стабильности и электроактивности, полимерные углеродные композиты на основе переходных металлов могут быть эффективными электрокатализаторами.

Таким образом, изменения электропроводности и ёмкости электродных материалов могут быть вызваны морфологическими изменениями, взаимодействием полимерной цепи с допантами, изменением их локальной и электронной структуры. Понимание механизмов взаимодействия полианилин-оксид графена - металл и влияния этого взаимодействия на механизмы проводимости композита является актуальной задачей материаловедения в области разработки энергоэффективных материалов для их дальнейшего прикладного использования.

## 2 Объекты и методы их приготовления и исследования

Все исследуемые в диссертации объекты были синтезированы Мясоедовой Т. Н. в Институте нанотехнологий, электроники и приборостроения Южного федерального университета. Описание используемых в работе экспериментальных и теоретических методик для диагностики структуры и свойств исследуемых образов, а также параметров экспериментальных установок, режимов измерений и методик обработки и интерпретации полученных данных описаны ниже.

*Объектами исследования* являются мономатериалы:

- оксид графена (ОГ) был получен модифицированным методом Хаммерса путём окисления графита [90]. Графит смешивали с $NaNO_3$ при температуре 0°С, далее в полученную смесь вводили $KMnO_4$, добавляли дистиллированную воду и перемешивали до достижения температурой значения 95°С. В завершение обрабатывали 30 % раствором перекиси водорода. Функционализацию оксида графена аминогруппами (ОГ-$NH_2$) проводили сольвотермальным методом при нагревании порошка оксида графена в этиленгликоле при температуре 180°С в течение 10 часов;

- полианилин (ПАНИ) был получен бескислотным методом, т.е. методом химического окисления анилина без добавления какой-либо кислоты. Для получения образцов персульфат калия растворяли в дистиллированной воде, в раствор при постоянном помешивании добавляли анилин [91, 92].

Модельные соединения: ОГ-ПАНИ с различным соотношением оксида графена и полианилина**,** где ОГ функционализировали амином простым сольвотермическим методом. Формирование композитов ОГ-ПАНИ проводили путём добавления порошка ОГ-$NH_2$ в раствор анилина и персульфата аммония, так чтобы соотношение ОГ: анилин составляло 1:1, 1,5:1, 2:1. Для этого 100 мг ОГ диспергировали в 35 мл этиленгликоля, затем дисперсную смесь перемешивали при температуре окружающей среды в течение 30 мин и

помещали в автоклав, который помещали в предварительно нагретую конвективную печь с температурой 453 К на 6 часов.

Для формирования композитов ПАНИ-Ме (Ni, Mn) к смеси анилина и персульфата аммония добавляли соли металлов ($MnSO_4 \cdot 5H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$). Смесь выдерживали при температуре 60 °С в течение одного часа, после чего промывали дистиллированной водой и высушивали. Был сформирован ряд образцов ПАНИ-Ме (Ni, Mn) с соотношением компонент одна часть к трём (1:3), или к шести (1: 6), или к девяти (1:9) частям.

Композиты ОГ-Ме (Ni, Mn) получали путём введения соответствующей соли металлов на стадии функционализации оксида графена аминогруппами ($ОГ\text{-}NH_2$).

Ряд образцов ОГ-ПАНИ-Ме (Ni, Mn) с различным соотношением компонент (таблица 2.1): 1/1.5/2:1:3, 1/1.5/2:1:6, 1/1.5/2:1:9 был приготовлен путём смешивания ОГ, анилина, раствора персульфата аммония с сульфатом никеля и сульфатом марганца под действием ультразвука.

Таблица 2.1 Состав исследуемых образцов в массовых %

| Образец | ОГ : ПАНИ | Ме, % от ОГ + ПАНИ | ОГ, масс. % | ПАНИ, масс. % | Ме, масс. % | Сумма, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ОГ-ПАНИ 1 | 1:1 | — | 50,00 | 50,00 | 0,00 | 100,00 |
| ОГ-ПАНИ 1.5 | 1,5:1 | — | 60,00 | 40,00 | 0,00 | 100,00 |
| ОГ-ПАНИ 2 | 2:1 | — | 66,67 | 33,33 | 0,00 | 100,00 |
| ОГ-ПАНИ 1-Ме 3 | 1:1 | 3 | 48,54 | 48,54 | 2,91 | 100,00 |

См. окончание таблицы

Окончание таблицы 2.1

| Образец | ОГ : ПАНИ | Me, % от ОГ + ПАНИ | ОГ, масс. % | ПАНИ, масс. % | Me, масс. % | Сумма, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ОГ-ПАНИ 1-Me 6 | 1:1 | 6 | 47,17 | 47,17 | 5,66 | 100,00 |
| ОГ-ПАНИ 1-Me 9 | 1:1 | 9 | 45,87 | 45,87 | 8,26 | 100,00 |
| ОГ-ПАНИ 1.5-Me 3 | 1,5:1 | 3 | 58,25 | 38,83 | 2,91 | 100,00 |
| ОГ-ПАНИ 1.5-Me 6 | 1,5:1 | 6 | 56,60 | 37,74 | 5,66 | 100,00 |
| ОГ-ПАНИ 1.5-Me 9 | 1,5:1 | 9 | 55,05 | 36,70 | 8,26 | 100,00 |
| ОГ-ПАНИ 2-Me 3 | 2:1 | 3 | 64,72 | 32,36 | 2,91 | 100,00 |
| ОГ-ПАНИ 2-Me 6 | 2:1 | 6 | 62,89 | 31,45 | 5,66 | 100,00 |
| ОГ-ПАНИ 2-Me 9 | 2:1 | 9 | 61,16 | 30,58 | 8,26 | 100,00 |

*Модельные электроды* на основе композитов ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Me приготавливали двумя альтернативными методами:

— метод прямого механического нанесения (для Mn-содержащих систем): порошок композита смешивали со связующим поливинилиденфторидом (ПВДФ) в массовом соотношении 9:1, измельчали в N-метилпирролидоне и наносили на никелевую пену площадью (1 $см^2$). Электроды сушили на воздухе в течение 24 часов. Масса порошка составила около 0,0004 г.;

— метод бессвязующего электроосаждения (для Ni-содержащих систем в соответствии с [А3]): ультратонкие покрытия Ni-ПАНИ-ОГ формировали методом электролитического осаждения на подложку из никелевой пены

(активная площадь 0,25 $см^2$) из водного электролита, содержащего 20 г/л $H_3BO_3$, 40 г/л $NH_42SO_4$ и ацетонитрил. Процесс проводили при потенциале 5 В в течение 20 минут.

*Методы исследования объектов.*

Комплекс взаимодополняющих физико-химических методов определения морфологии поверхности, состава и структуры был применён к исследуемым образцам в рамках выполнения работы. Исследование методом растровой электронной микроскопии были реализованы на микроскопе Nova NanoLab 600, Thermo Fisher Scientific Corporation, а энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (EDX) проводили на базе растрового электронного микроскопа VEGA II LMU (TESCAN) при ускоряющем напряжении 20 кВ с использованием системы микроанализа INCA ENERGY 450/XT, оснащенной детектором X-Act DDD в ЦКП «Центр исследований минерального сырья и состояния окружающей среды» ЮФУ.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на рентгеновском дифрактометре (D2 Phaser, Bruker, Германия) с использованием излучения Cu Kα ($Kα_1$ = 1,54060 Å, $Kα_2$ = 1,54443 Å, отношение $Kα_2/Kα_1$ = 0,50) с шагом 0,01 и временем сбора данных 0,3 с в МИИ Интеллектуальные материалы ЮФУ.

Исследование элементного состава и двумерное картирование поверхности образцов выполняли методом микрорентгенофлуоресцентного анализа (микро-РФА) на спектрометре Bruker M4 TORNADO (Bruker, Германия) с родиевым анодом рентгеновской трубки в МИИ Интеллектуальные материалы ЮФУ.

Измерения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) в диапазоне от 500 до 3500 $см^{-1}$ с экспозицией 10 - 30с проводились на спектрометре Renishaw in Via Reflex, оборудованном ПЗС-матрицей с использованием лазеров с длинами волн 325 и 514 нм при комнатной температуре. Измерения проводились на кафедре Нанотехнология ЮФУ.

ИК-спектры регистрировали на Фурье инфракрасном спектрофотометре (ФСМ-1202) в режиме на пропускание, в диапазоне волновых чисел 350 - 4250 $см^{-1}$ с разрешением 2 $см^{-1}$. Образцы были спрессованы в таблетки диаметром 13 мм и толщиной 1 мм. Измерения проводились на кафедре Нанотехнология ЮФУ.

УФ-видимые спектры измерялись на двухлучевом спектрофотометре (Unico 2804, США) в режиме регистрации коэффициента пропускания в диапазоне длин волн от 100 до 1000 нм. Ширина оптической зоны ($Eg$) исследуемых образцов определялась по методу Тауца:

$$(\alpha * h\nu)^{1/N} = f(h\nu), \quad (1)$$

где $\alpha$ -коэффициент поглощения, $h$ - постоянная Планка, $\nu$ - частота фотонов, $N$ = 1/2. $Eg$ определялась путём экстраполяции касательной к линейчатой части спектра до пересечения с осью ($h\nu$).

Диагностика методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС):

- *модельных соединений* проводилась с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра Thermo Fisher Nexsa (Nexsa 1200502), с источником монохроматического рентгеновского излучения Al-Kα (1486,6 эВ). Для обзорного и прецизионного сканирования значения энергии были установлены на 400 эВ и 50 эВ, соответственно. Что касается низкоэнергетических электронов и ионов, то использовалась двухпучковая нейтрализация заряда. Поверхность образца располагалась под прямым углом (90°) к оси входной линзы. В качестве эталонных использовались спектры отдельных остовных уровней, скорректированные по положению пика C1s (284,8 эВ). Для аппроксимации спектров отдельных остовных уровней применялось программное обеспечение Avantage с функцией интеллектуальной коррекцией фона. Измерения проводились в отделе неорганических материалов и катализа, Центрального научно-исследовательского института солей и морских химикатов (CSIR), Индия;

- *соединений* ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Me (Ni, Mn) проводилась в сверхвысоком вакууме ($5{,}8 \cdot 10^{-10}$ мбар) с использованием спектрометра K-alpha Thermo Scientific с источником монохроматического рентгеновского излучения Al-Kα (1486,6 эВ).

Спектры NEXAFS за *K*-краем углерода для образцов ОГ, ПАНИ, ОГ-ПАНИ были получены на экспериментальной станции НАНОФЭС Курчатовского источника синхротронного излучения [93] в режиме регистрации полного выхода фотоэлектронов по току утечки с образца. Для учета поглощения части интенсивности излучения вблизи края углерода рентгеновской оптикой станции и временных нестабильностей синхротрона был использован монитор интенсивности излучения, состоящий из золотой сетки фотокатода с прозрачностью около 50 %. Финальные спектры рассчитывались по формуле:

$$I = I_{обр.} * I_{\text{монит}}, \qquad (2)$$

где $I_{\text{обр.}}$ – интенсивность тока утечки образца, $I_{\text{монит.}}$– интенсивность тока утечки монитора. Исследуемые образцы втирались в индиевую фольгу и закреплялись на держателе образцов станции. Измерения проводили при комнатной температуре с базовым давлением вакуумной системы порядка $10^{-9}$ мбар.

Электрофизические и электрохимические измерения являлись важным этапом исследований. Измерение удельной проводимости, концентрации и подвижности носителей заряда синтезированных материалов осуществлялось четырёхзондовым методом Холла на приборе HMS-3000. Для этого образцы порошков спрессовали под давлением (30 атм) в виде таблеток квадратной формы размером 7х7 мм и толщиной 1 мм. Измерения проводили при комнатной температуре в ИНЭП ЮФУ.

Прецизионные измерения спектров импеданса в диапазоне частот от 80 Гц до 1 кГц проводились с помощью анализатора импеданса Agilent 4294A. Основная погрешность измерения импеданса: ± 0,08 %. Для измерения и анализа спектров пьезорезонанса использовалась программа PRAP. Измерения активного

сопротивления образцов при постоянном электрическом напряжении проводились с помощью тестера Fluke. Измерения проводили на образцах, спрессованных под давлением 50 бар в форме таблеток диаметром 16 мм и толщиной 1 мм. В качестве связующего реагента использовали воду. Измерительные электроды из проводящей серебряной пасты наносили на поверхность образцов. Измерения проводили при комнатной температуре, в НИИ физике ЮФУ.

Электрохимические измерения проводили на электрохимической станции Р-45Х с трёхэлектродной системой в 3,5 М растворе NaOH при комнатной температуре. Рабочим электродом служил модифицированный НФ, а противоэлектродом и электродом сравнения – углеродный электрод и Ag/AgCl, насыщенный KCl, соответственно. Электрохимическую активность электродов оценивали методами импедансной спектроскопии (ЭИС), циклической вольтамперометрии (ЦВА) и гальваностатического заряда/разряда (ГЦД). Измерения циклической вольтамперометрии (ЦВА) проводились при различных скоростях сканирования от 10 до 100 мВ·с$^{-1}$ с разверткой 10 мВ·с$^{-1}$. Исследования методом электрохимической вольтамперометрии (ЭИС) охватывали диапазон частот от 100 кГц до 0,001 Гц при приложенном напряжении 10 мВ. Все измерения проводили в водном электролите 3,5 М NaOH. Удельную ёмкость оценивали по кривым ГЦД следующим образом:

$$C_m = I * {}^{t}/_{(\Delta V * m)}, \quad (3)$$

где $C_m$ – удельная ёмкость (Ф/г$^{-1}$), I – ток заряда/разряда (А), ΔV = 0,5 В (потенциальное окно), m – масса активного материала в электроде. Измерения проводили в ИНЭП ЮФУ.

Измерения методом Мотта-Шоттки проводились при потенциале от -500 до 500 мВ с шагом 20 мВ в диапазоне частот от 0,1 Гц до 50 кГц (Потенциостат-гальваностат Р-45Х, Элинс, Россия). В качестве электролита использовали 3,5 М раствора NaOH. Измерения проводили в ИНЭП ЮФУ.

# 3 Особенности строения и электрофизические свойства оксида графена (ОГ), полианилина (ПАНИ) и композита оксид графена полианилин (ОГ-ПАНИ)

Далее проводили структурную диагностику исследуемых мономатериалов: оксида графена (ОГ) и полимера полианилина (ПАНИ), а также двойного композита ОГ-ПАНИ с различным соотношением компонент методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеноструктурного анализа (РСА), рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), комбинационного рассеяния света (КРС), ИК-спектроскопии, УФ-видимой спектроскопии и рентгеновской спектроскопии NEXAFS. Определены электрофизические свойства исследуемых образцов четырёхзондовым методом Холла.

## 3.1 Морфология поверхности и особенности структуры оксида графена, полианилина и композита оксид графена-полианилин

РЭМ и ТЭМ изображения порошковых мономатериалов ОГ, ПАНИ и композита ОГ-ПАНИ, детали синтеза которых описаны в разделе 2, демонстрируют, что оксид графена (ОГ) представляет собой (рисунок 3.1, а) слоистую структуру с большим количеством «морщин» на его поверхности. По данным ТЭМ, морфология ОГ характеризуется наличием протяжённых ультратонких листов со склонностью к образованию локальных складок и изгибов (см. вставку на рисунке 3.1, а). На загнутом крае нанолиста в центральной части снимка отчётливо визуализируется многослойная периодическая, состоящая из пачки ориентированных слоёв, структура. Наблюдаемая мелкозернистая, квазиаморфная текстура базальной плоскости листов и характерная разупорядоченность атомной решётки обусловлены глубоким окислением исходного графита перманганатом калия. Такой процесс приводит к интенсивному нарушению исходной сопряжённой $sp^2$-системы углерода и формированию большого количества дефектов за счёт ковалентного

присоединения объёмных кислородсодержащих функциональных групп, включая карбоксильные, гидроксильные и другие.

У исходного графита или бездефектного многослойного графена это расстояние строго фиксировано и составляет 0,34 нм. Увеличение параметра решётки более чем в два раза — прямое следствие деструктивного окисления перманганатом калия, из-за которого между слоями вклинились громоздкие группы —OH, –O–, –COOH и молекулы интеркалированной воды. «Морщины» на поверхности ОГ, хорошо визуализируемые на снимках РЭМ, на снимках ТЭМ представляют собой тёмные линии, геометрия которых не идеально прямая и жёсткая (как у многослойных углеродных нанотрубок или чистого графита), а «волнистая» и синусоидальная. Эта деформация возникает из-за локального упругого напряжения: функциональные группы неравномерно распределены по базальной плоскости, заставляя углеродную сетку локально сжиматься и изгибаться. Сверху и снизу от выраженной пачки слоёв наблюдается квазиаморфное окружение, при котором углеродная матрица выглядит абсолютно разупорядоченной, напоминая аморфный углерод. Для оксида графена это нормальное состояние: кристаллическая дальняя упорядоченность полностью разрушена жёстким химическим воздействием.

Полианилин (ПАНИ) обладает (рисунок 3.1, б) высокопористой структурой, состоящей из нановолокон.

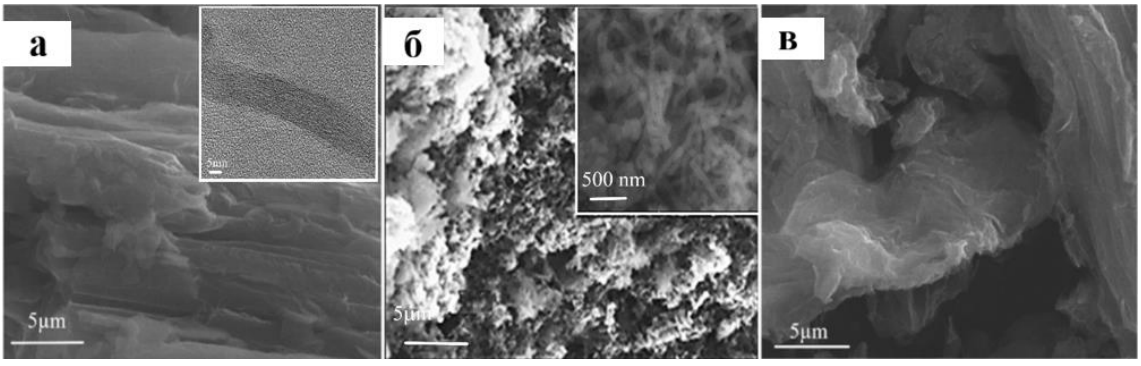



Рисунок 3.1 – РЭМ изображения мономатериалов ОГ (а, вставка ТЭМ)) – слоистая структура подобная нанолистам, ПАНИ (б) – высокопористая структура и композита ОГ-ПАНИ (в) - нановолокона ПАНИ, плотно обёрнутые вокруг агломерированных нанолистов ОГ.

Нами установлено [A1], что композит ОГ-ПАНИ представляет собой нановолокона ПАНИ, плотно обёрнутые вокруг агломерированных нанолистов ОГ (см. рисунок 3.1, в), что обеспечивает эффективную химическую полимеризацию на поверхности ОГ. Кстати, исходная морфология наблюдалась в работах [90, 92] у аналогичных материалов.

Формирование оксида графена подтверждается исследованиями, проведёнными методом комбинационного рассеяния света (КРС), который показал, что форма спектра ОГ совпадает со спектрами из работы [94]. Нами установлена [A1], что оксид графена демонстрирует два характерных пика при ~1352 $см^{-1}$ и 1584 $см^{-1}$, которые соответствуют полосам D и G оксида графена соответственно. Полоса D связана со структурными дефектами, такими как края, примеси и неупорядоченный углерод, тогда как полоса G соответствует упорядоченным атомам углерода с $sp^2$-связями. Сравнительный анализ спектров ОГ и графита показал уширение линий ОГ по сравнению с линиями графита (рисунок 3.2), что связано с высоким количеством дефектов, возникающих вследствие оксидирования графеновой плоскости и хорошо согласуется с данными ТЭМ. Отношение интенсивностей ID/IG в спектре ОГ составляет 0,89, что указывает на многослойность образца ОГ, а оценка количества слоёв [A1] по линиям второго порядка показала наибольшую схожесть аппроксимации с 2−3 слоями (см. вставку на рисунке 3.2). Для образования композита ОГ-ПАНИ, повышения реактивной способности ОГ, необходима функционализация оксида графена аминогруппами (ОГ-$NH_2$).

Сопоставление спектров КРС оксида графена, полианилина, функционализированного оксида графена и композитного материала ОГ-ПАНИ (рисунок 3.3) с различным содержанием ОГ [A1] демонтируют функционализацию ОГ группами $NH_2$, которая нашла своё отражение в небольшом уширении линии D, перераспределении интенсивностей D, G, 2D и D+G по сравнению со спектром ОГ. Отношение интенсивностей ID/IG увеличилось до 1,48, что указывает на увеличение количества дефектов из-за добавления группы $NH_2$.

Результат проведённого анализа спектров КРС подтверждается элементным картированием образцов оксида графена (рисунок 3.4), выполненным методом микро-РФА. Элементное картирование показало наличие в составе ОГ углерода, кислорода и азота, что подтверждает факт его функционализации. ПАНИ демонстрирует характерные пики, которые чувствительны как к уровню окисления, так и к степени протонирования [95 - 97]: 600 $см^{-1}$ и 817 $см^{-1}$ (внутриплоскостные и внеплоскостные колебания кольца протонированной эмеральдиновой формы полианилина), 1154 $см^{-1}$ (изгиб C-H в плоскости), 1176 $см^{-1}$ (хиноидная структура), 1238 $см^{-1}$ (валентные колебания C=N), 1340 $см^{-1}$ (валентные колебания C-N), 1491 $см^{-1}$ (валентные колебания C-C бензольного кольца), 1561 $см^{-1}$ (валентные колебания C-C бензольного кольца), и 2750 $см^{-1}$ (валентные колебания C-C семихинонового кольца) [А1].

Хорошо видно (см. рисунок 3.4), что спектр композитного материала ОГ-ПАНИ отличается как от спектра ОГ, так и от спектра ПАНИ, что подтверждает формирование композита. Спектр композита ОГ-ПАНИ отражает вклады от оксида графена и полианилина, проявляющиеся в раздвоении, перераспределении интенсивности и частотах линий D и G, а также форме линий второго порядка 2D и D+G. Кроме того, на спектре композитного материала наблюдаются линии на частотах $f$ = 616, 824, 1150, 1241 и 2009 $см^{-1}$, характерные для спектра полианилина. что указывает на наличие структуры ПАНИ на поверхности ОГ, в то время как отрицательный сдвиг полосы D (ОГ) обусловлен электронным взаимодействием ПАНИ и ОГ [97]. Таким образом, спектры КРС композита ОГ-ПАНИ имеют большее сходство со спектрами ПАНИ чем ОГ, что свидетельствует о наличии полианилина на поверхности оксида графена. Кроме того, можно заметить, что с увеличением содержания ОГ в составе композита ярче проявляются линии характерные для спектра ПАНИ для частот $f$ = 616, 824, 1150, 1241, 1400 $см^{-1}$.

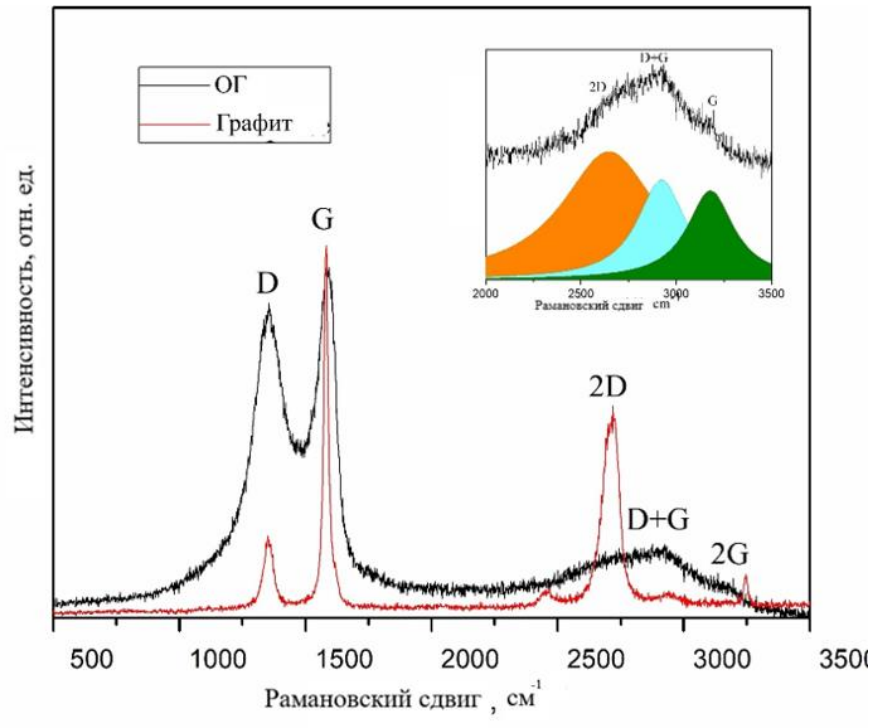



Рисунок 3.2 – Сопоставление КРС-спектров ОГ и графита: полоса D связана со структурными дефектами, полоса G – с упорядоченным атомам углерода с $sp^2$-связями. На *вставке* - аппроксимация линий второго порядка ОГ.

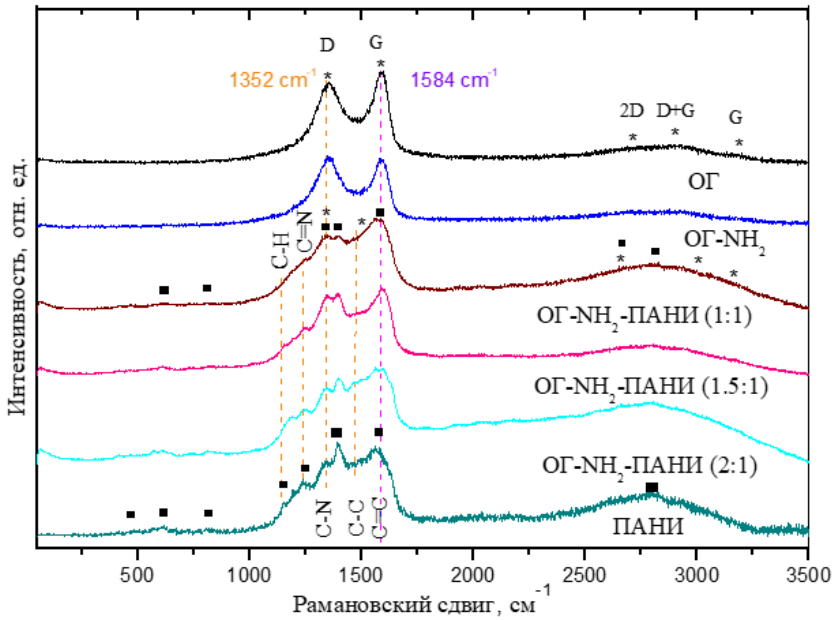



Рисунок 3.3 – Спектры КРС оксида графена, ОГ функционализированного $NH_2$ и композитного материала ОГ-ПАНИ с ОГ к ПАНИ 1:1, 1.5:1, 2:1, соответственно, в сопоставлении с ОГ и ПАНИ.

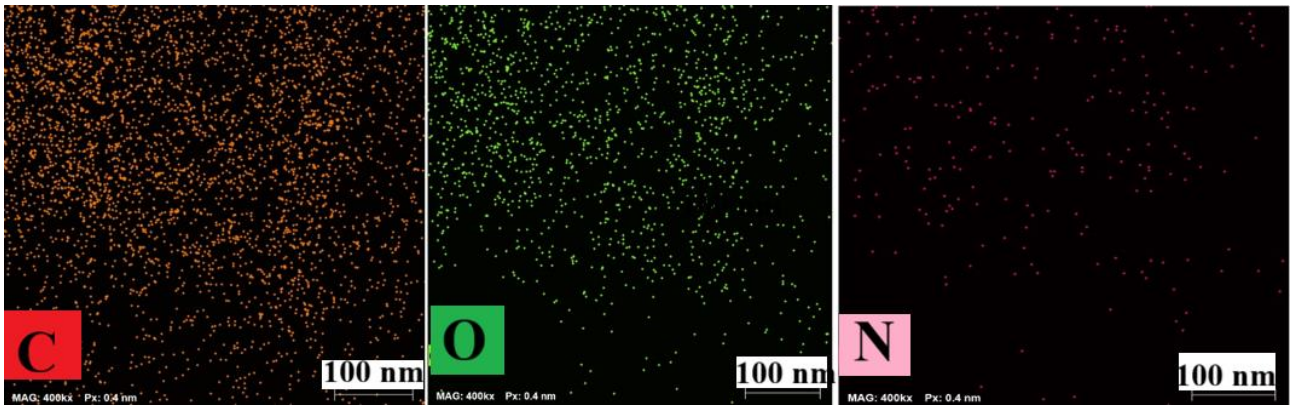



Рисунок 3.4 – Элементное картирование оксида графена (наличие в составе оксида графена углерода, кислорода и азота).

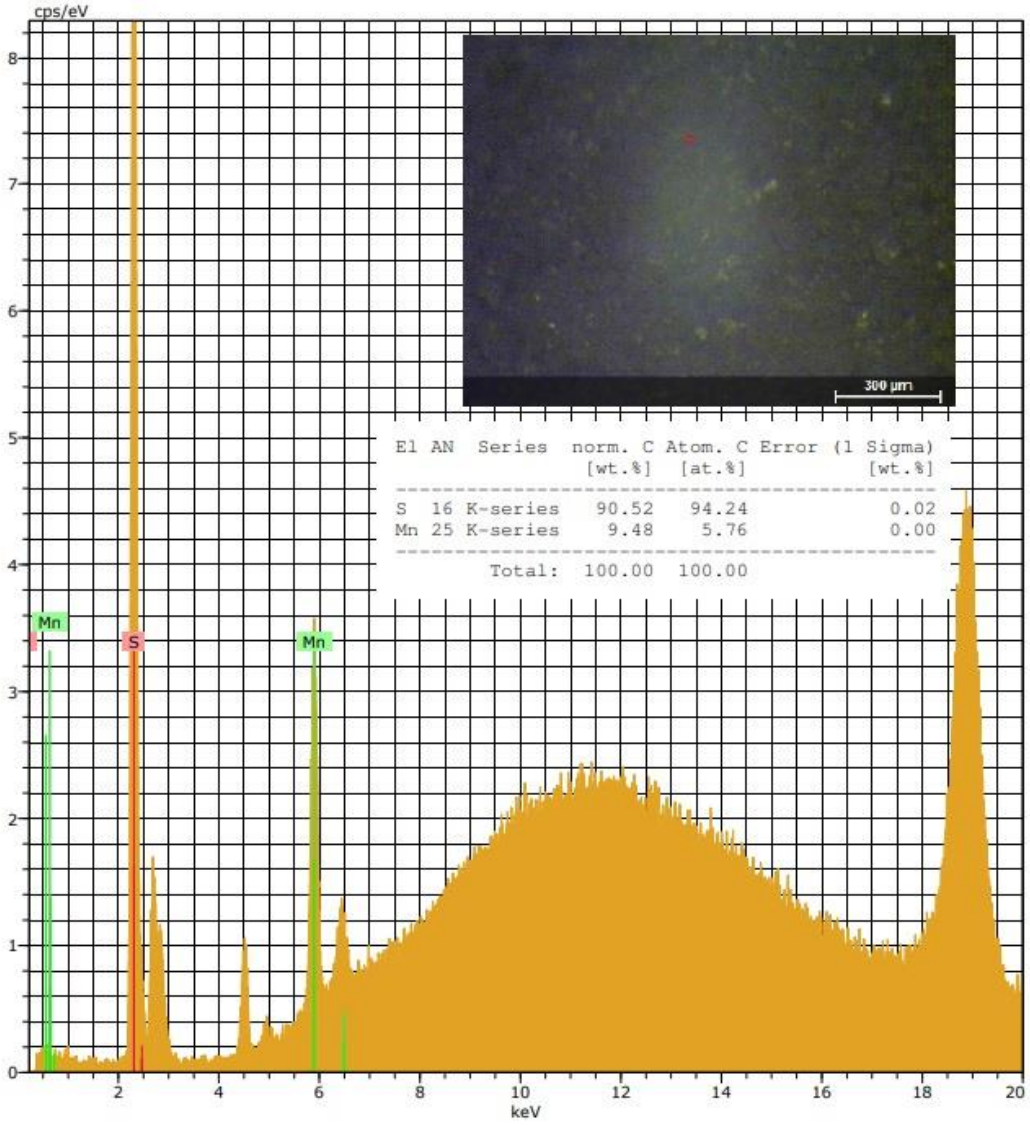



Рисунок 3.5 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа композита ОГ-ПАНИ: примеси серы и марганца с относительным соотношением 90.52%:9.48%.; картирование образца (вставка).

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа композита ОГ-ПАНИ и картирования образца (рисунок 3.5) показывают наличие примесей серы и марганца с относительным соотношением 90,52 % : 9,48 %. Наличие этих примесей обусловлено способом получения материалов, а именно добавлением $KMnO_4$ в смесь при приготовлении оксида графена и персульфата калия при приготовлении полианилина.

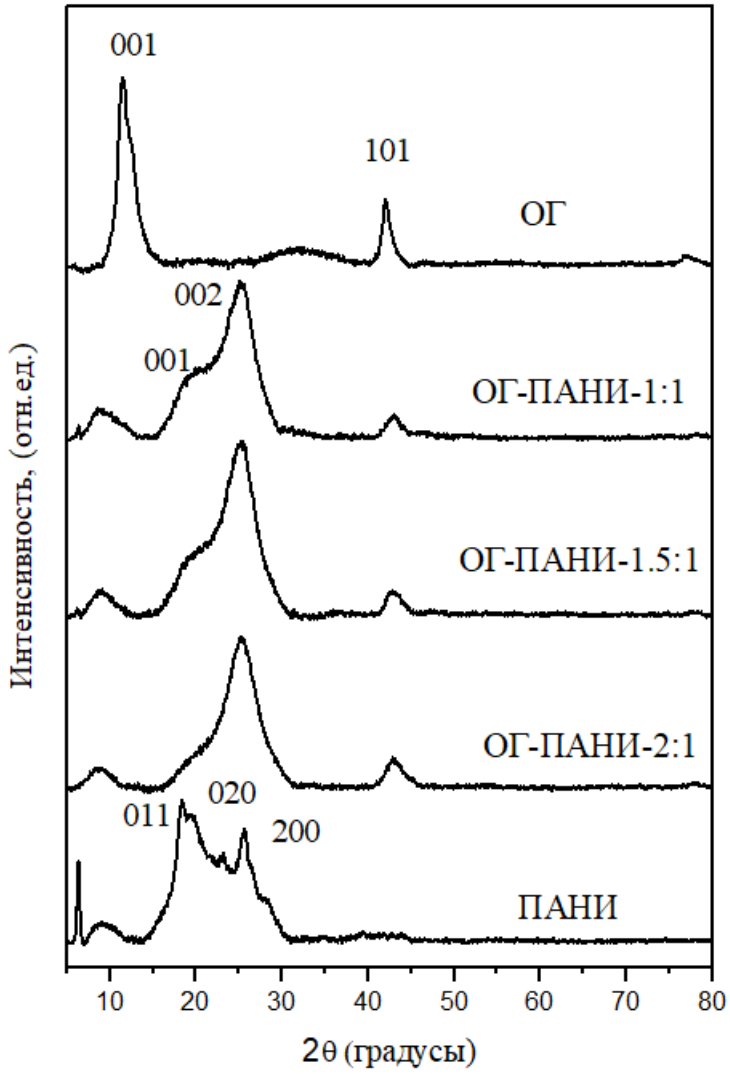



Рисунок 3.6 – Дифрактограммы мономатериалов ОГ, ПАНИ и композитов ОГ-ПАНИ с соотношением компонент ОГ:ПАНИ -1:1, 1.5:1, 2:1.

На дифрактограммах ОГ, ПАНИ и ОГ-ПАНИ с соотношением компонент ОГ:ПАНИ -1:1, 1.5:1, 2:1 (рисунок 3.6) видны отчётливые пики при 12,8º и 42,1º, соответствующие хорошо индексированным межплоскостным отражениям 001

и 100 слоёв оксида графена. Эти пики указывают на наличие гексагональной структуры и кислородсодержащих функциональных групп. На дифрактограмме ПАНИ отчётливые пики при 18,3, 19,6 и 25,6º соответствуют кристаллическим плоскостям 011, 020 и 200.

Полианилин имеет полукристаллическую природу. Он одновременно может находиться как в кристаллической, так и в аморфной форме. В кристаллической фазе полимерные цепи выстраиваются параллельно друг другу и образуют плотно упакованный массив. В аморфной форме структуры полимерной цепи не существует. Пики при 19,6 и 25,6º соответствуют периодически параллельным и перпендикулярным цепям ПАНИ, соответственно, что предполагает существование ПАНИ в виде эмеральдина [98] и указывает на формирование проводящего ПАНИ [99]. Однако, большая ширина пиков указывает на частичную кристалличность ПАНИ, а аморфный фон [100] может возникать из-за полидисперсности или поликристалличности. В результате формирования композита ОГ-ПАНИ дифракционные пики, соответствующие плоскости 001 ОГ исчезают, а новый пик при 24,7º появляется, что указывает на успешную интеграцию ОГ в ПАНИ.

Исчезновение пика 001 вдоль направления укладки слоев оксида графена во время формирования композита может быть вызвано уменьшением количества слоев в структуре полученного материала. Дифракционный пик при 42,1º, связанный с межплоскостными расстояниями оксида графена, смещается в сторону больших углов при формировании композита ОГ-ПАНИ, что соответствует меньшему параметру межплоскостных расстояний [А1].

Такое поведение может быть вызвано двумя причинами: 1) уменьшением степени окисления графена при формировании композита [101 - 104], 2) влиянием адсорбированного кристаллического ПАНИ с меньшей длиной связи С-С [105] на монослои оксида графена по аналогии с влиянием других адсорбированных молекул на длины связей в слое графена [106]. Последний фактор подтверждается увеличением энергии связи С-С при формировании композита ОГ-ПАНИ. Дифрактограммы ОГ-ПАНИ при соотношениях

ОГ:ПАНИ -1:1, 1.5:1, 2:1 имеют практически идентичный вид. Слабые различия заключаются в отсутствии у ОГ-ПАНИ 2:1 пика на 6°, по сравнению с ОГ-ПАНИ-1.5:1 и ОГ-ПАНИ-1:1, а также уменьшением интенсивности пика при 19°.

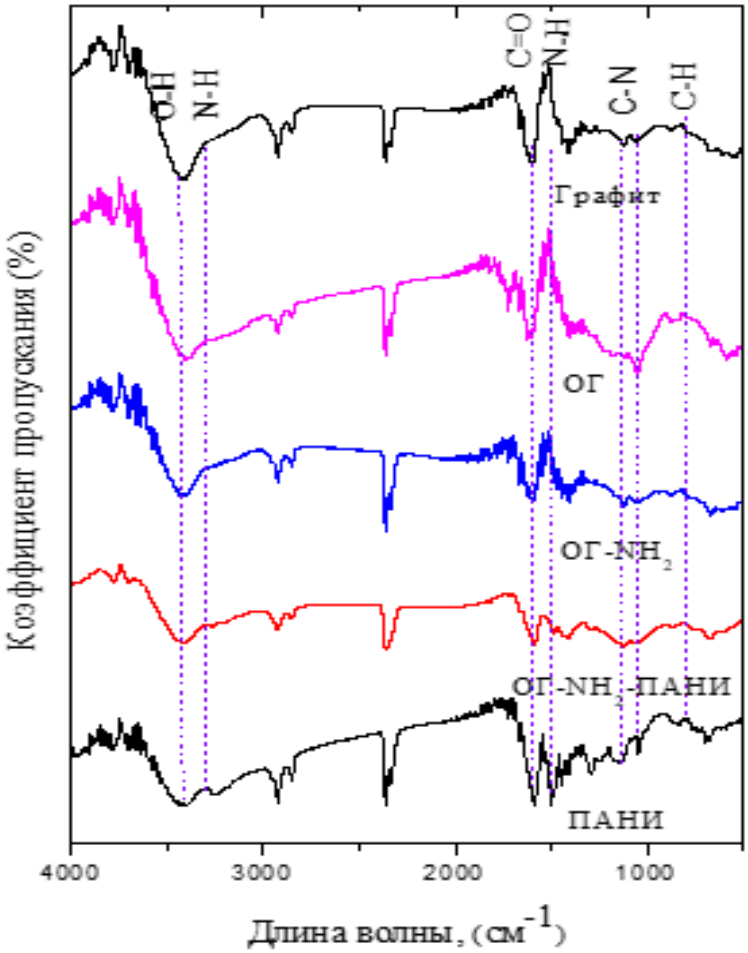



Рисунок 3.7 – ИК спектры графита, оксида графена (ОГ), оксида графена функционализированного амином (ОГ-$NH_2$), композита (ОГ-$NH_2$-ПАНИ) и полианилина (ПАНИ).

ИК-спектры образца ОГ показали (рисунок 3.7) наличие полосы валентных колебаний в группе О-Н примерно от 3650 $см^{-1}$ до 3050 $см^{-1}$. Полоса валентных колебаний при 1726 $см^{-1}$ и 1628 $см^{-1}$ обусловлена карбоксильными связями С=О и валентными колебаниями С=С, соответственно. Связь С-О проявляется в полосах валентных колебаний 1364 $см^{-1}$ и 1049 $см^{-1}$, соответствующих функциональным группам карбонилов и эпоксидов, соответственно. Наличие функциональной группы амина в ОГ-$NH_2$ привело к перекрытию полос с

группой O-H при 3433 $см^{-1}$, 1726 $см^{-1}$ и 1619 $см^{-1}$. Полосы поглощения между 3285 $см^{-1}$ и 3527 $см^{-1}$ обусловлены растяжением связей N-H в аминогруппах, тогда как полоса при 1580 $см^{-1}$ растяжением связей N-H в той же плоскости. При формировании ПАНИ и его композита ОГ - ПАНИ проявляются полосы при 1481 $см^{-1}$, 1293 $см^{-1}$ и в диапазоне ~1235 $см^{-1}$ – 1022 $см^{-1}$, которые соответствуют колебанию C=C бензольного кольца, колебанию C-N между азотом и бензольным кольцом. С другой стороны [89,107], полосы при 858 $см^{-1}$ и 1634 $см^{-1}$ вызваны колебанием S-O в композите и деформационными колебаниями N-H в амине, соответственно.

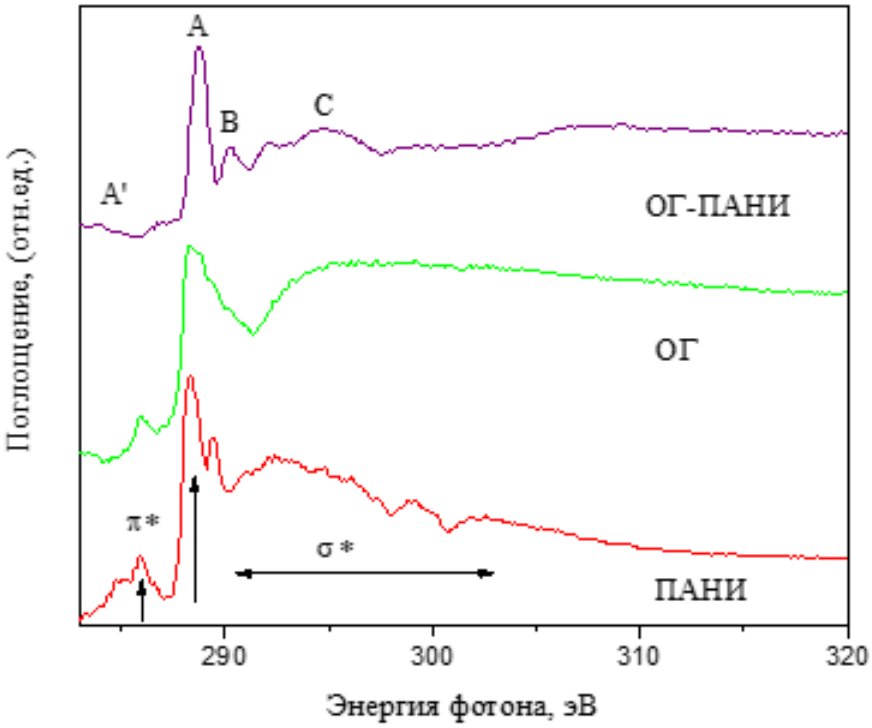



Рисунок 3.8 – Экспериментальные NEXAFS спектры за *K*-краем углерода в мономатериалах и композите ОГ-ПАНИ.

Локальная структура композитов исследована методом рентгеновской спектроскопии поглощения NEXAFS. Экспериментальные спектры поглощения *K*-края углерода для полианилина, оксида графена и композита ОГ-ПАНИ различаются, по своей форме. NEXAFS-спектры углеродных материалов за *K*-краем поглощения углерода можно разделить на два участка: $\pi^*$ резонанс

(285 ± 1 эВ) и широкая область в диапазоне от 290 до 315 эВ (рисунок 3.8), соответствующая резонансу $\sigma^*$ [108, 109]. В оксиде графена широкий $\sigma^*$-резонанс и отсутствие экситона остовного уровня (core-exciton) в области 291,65 эВ [110] указывают на то, что $sp^2$-сеть в оксиде графена, содержит значительное количество дефектов, что согласуется с результатами КРС и ТЭМ. Спектральные особенности при 286.9, 288,7 и 289,6 эВ соответствуют состояниям, в которых локальная конфигурация $sp^2$-связей была нарушена функционализацией кислородом. В частности, функционализация кислородом с образованием двойных связей (C=O) отражается в падении интенсивности $\pi^*$ [111].

В спектре *K*-края углерода, синтезированного ПАНИ присутствуют три пика, возникшие в результате 1s-π* переходов. Пик, расположенный на отметке 285,4, приписывается недопированным атомам углерода, в то время как пики при ~284 и при ~286 соответствуют атомам углерода, связанным с азотом иминной группы (=N-) и азотом аминной группы (-N-) соответственно [112, 113]. Спектр композита практически аналогичен спектру полианилина, за исключением пика при ~292 эВ. Учитывая поверхностную чувствительность используемой методики измерения, это говорит о наличии полианилина на поверхности оксида графена, что согласуется с результатами полученными другими методами.

УФ-видимые спектры ПАНИ и композита (ОГ-$NH_2$-ПАНИ) (рисунок 3.9) имеют две полосы поглощения, характерные для $\pi \rightarrow \pi^*$ (пики А, А*) перехода, и предплечье В, характерное для $n \rightarrow \pi^*$ перехода (рисунок 7, а). Полоса поглощения А, обусловлена π-π· электронным переходом $\pi$-электронов бензоидных фрагментов, полоса А* является результатом перехода полярон-биполярон [114], длинноволновая особенность В связана с возбуждением электрона с высшей занятой молекулярной орбитали бензоидных колец на низшую незанятую молекулярную орбиталь хиноидных колец (другими словами, экситонное поглощение хиноидного фрагмента) [54, 115]. Пики А, А* отражают внутрицепочечные взаимодействия, тогда как предплечье В является признаком как внутри-цепочечных, так и меж-цепочечных взаимодействий.

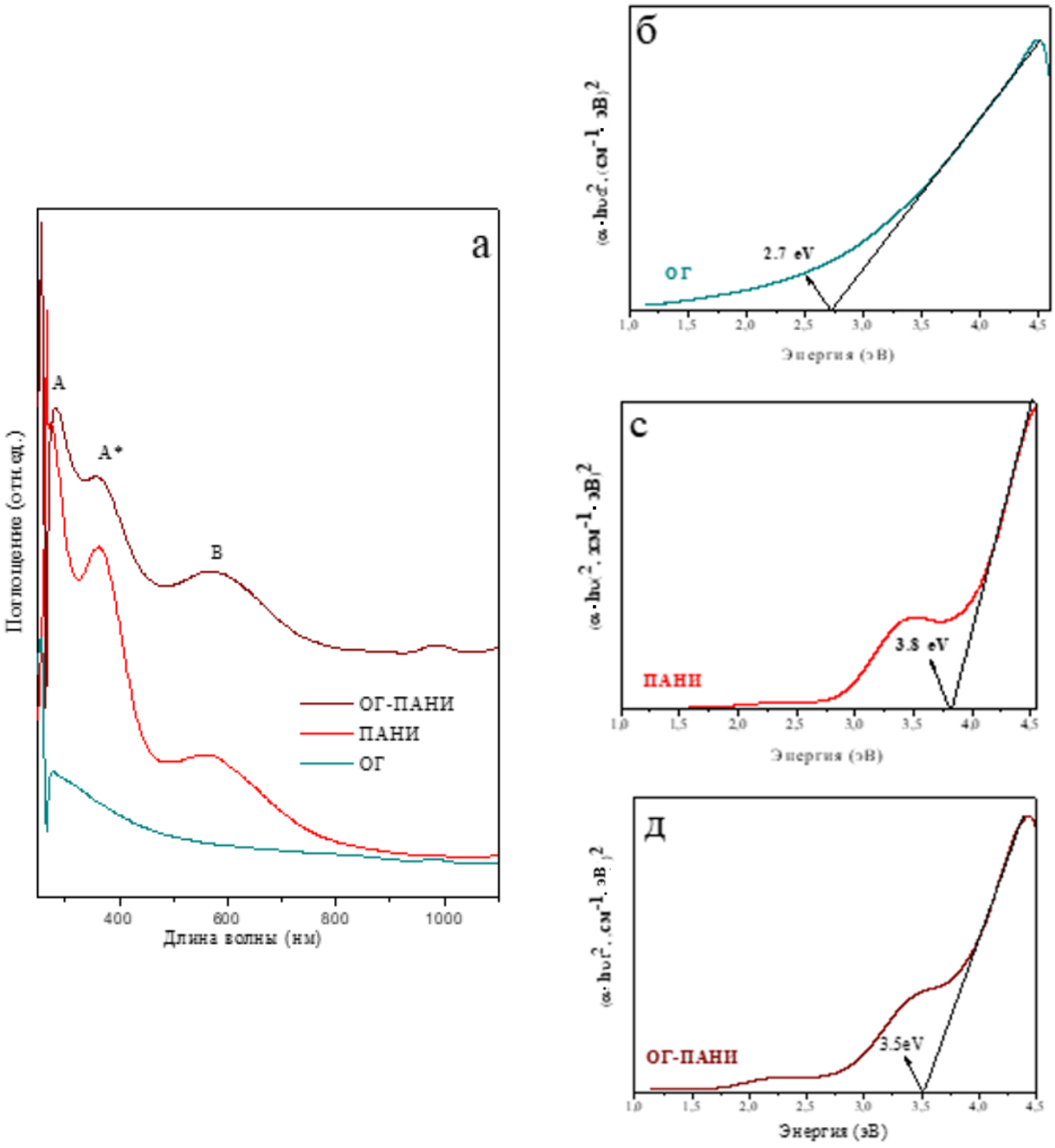



Рисунок 3.9 – УФ-видимые спектры ОГ, ПАНИ, ОГ-$NH_2$-ПАНИ (а), характеризованные пиками A, A*, B; ширины оптической запрещённой зоны ОГ – 2,7 эВ (б), ПАНИ – 3,8 эВ (с), ОГ-ПАНИ – 3,5 эВ (д).

Анализ значений запрещённой зоны методом Тауца (рисунок 3.9, б-д) показал, что значения *Eg* составляют 2,7 эВ для ОГ, 3,8 эВ для ПАНИ, 3,5 эВ для ОГ-ПАНИ [А2]. Увеличение количества ОГ в образце композита ОГ-ПАНИ приводит к уменьшению ширины запрещённой зоны (рисунок 3.10), что согласуется с более ранними результатами [116]. Носители заряда могут перемещаться через запрещённую зону при движении через сопряжённые полимеры, что может приводить к поглощению света. Это обусловлено переносом заряда от оксида графена к полианилину, в результате чего ниже уровня обычной запрещённой зоны возникают новые возбуждённые энергетические уровни.

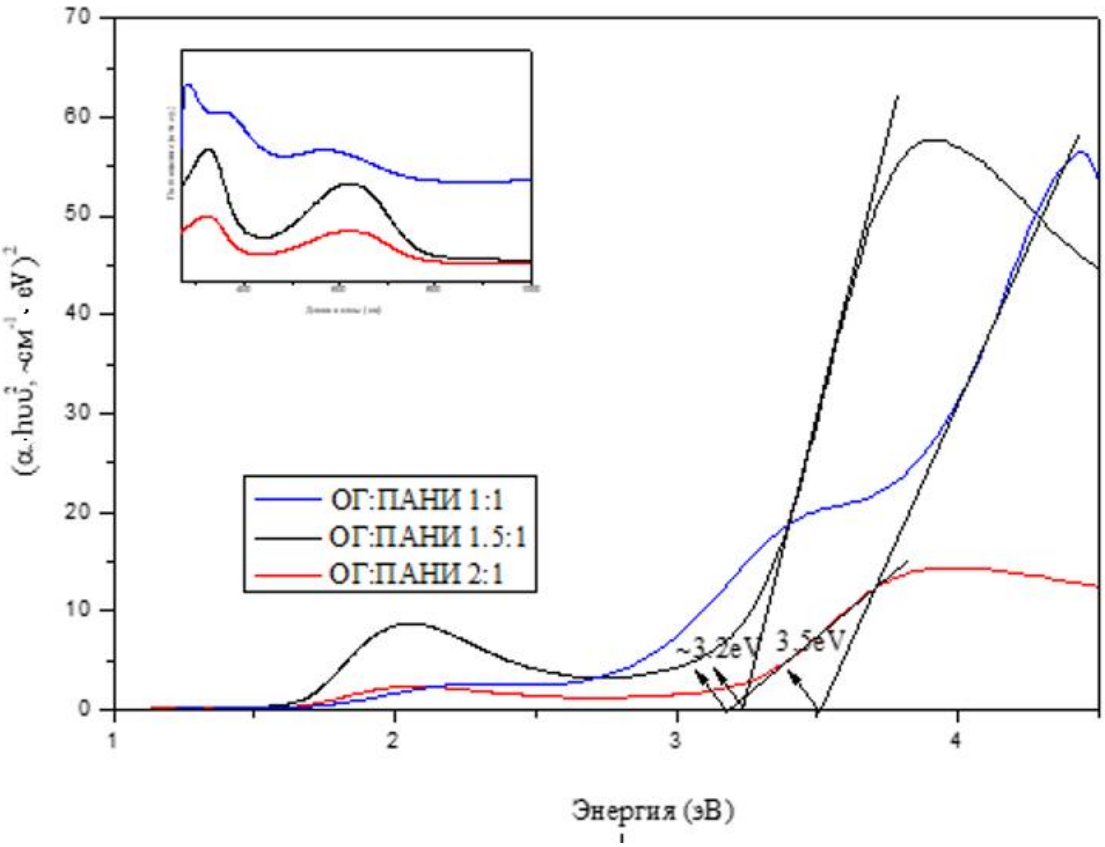



Рисунок 3.10 – Ширины запрещённых зон ОГ-$NH_2$-ПАНИ с соотношением компонент ОГ:ПАНИ -1:1, 1.5:1, 2:1; УФ-видимые спектры (вставка).

## 3.2 Электрофизические свойства мономатериалов оксида графена, полианилина и композита оксид графена-полианилин

В результате измерений методом Холла было установлено (таблица 3.1), что электрическая проводимость мономатериалов значительно ниже, чем у композитов. Так, удельная проводимость оксида графена и полианилина составила $1{,}12 \cdot 10^{-4}$ и $1{,}1 \cdot 10^{-7}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$, соответственно [А2]. Для композитов наблюдается значительное увеличение удельной проводимости ОГ-ПАНИ до 1,16 $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ по сравнению с мономатериалами ОГ и ПАНИ. Такое аномальное увеличение удельной проводимости может быть обусловлено $\pi$-$\pi$-стэкингом, то есть межплоскостными взаимодействиями [118, 119], между полимерной основой и пластинами оксида графена (рисунок 3.11). На поверхности и в порах оксида графена находятся ОН-группы, способствующие образованию водородных связей между оксидом графена и азотом в аминах или иминах бензоидных и хиноидных молекул полимерной цепи. Наличие растянутой водородной связи между полианилином и оксидом графена влияет на растяжение π-сопряжённой связи в полимере.

Кроме того, полимеризация на поверхности и в порах листов оксида графена ограничивает скручивание полимерной цепи, что играет важную роль в увеличении электропроводности [120].

Таблица 3.1 – Электрофизические свойства ОГ, ПАНИ и композита ОГ-ПАНИ, полученные при измерении четырёхзондовым методом Холла

| Свойства | ОГ | ПАНИ | ОГ-ПАНИ (1:1) | ОГ-ПАНИ (1.5:1) | ОГ-ПАНИ (2:1) |
|---|---|---|---|---|---|
| Объёмная концентрация носителей заряда $N_d$ , $см^{-3}$ | $2,74 \cdot 10^{12}$ | $6,04 \cdot 10^{10}$ | $5,8 \cdot 10^{18}$ | $7,2 \cdot 10^{18}$ | $9,4 \cdot 10^{18}$ |
| Подвижность носителей заряда μ, $см^2/В \cdot с$ | $2,5 \cdot 10^{2}$ | $1,15 \cdot 10$ | 1,2 | 1,1 | 1,1 |
| Удельное сопротивление R, Ом·см | $8,87 \cdot 10^{3}$ | $8,9 \cdot 10^{6}$ | $8,5 \cdot 10^{-1}$ | $5,5 \cdot 10^{-1}$ | $3 \cdot 10^{-1}$ |
| Поверхностная концентрация носителей заряда, $см^{-1}$ | $5,5 \cdot 10^{11}$ | $1,2 \cdot 10^{10}$ | $1,17 \cdot 10^{18}$ | $1,0 \cdot 10^{18}$ | $0,9 \cdot 10^{18}$ |
| Удельная проводимость, $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ | $1,12 \cdot 10^{-4}$ | $1,1 \cdot 10^{-7}$ | 1,16 | 1,8 | 3,3 |

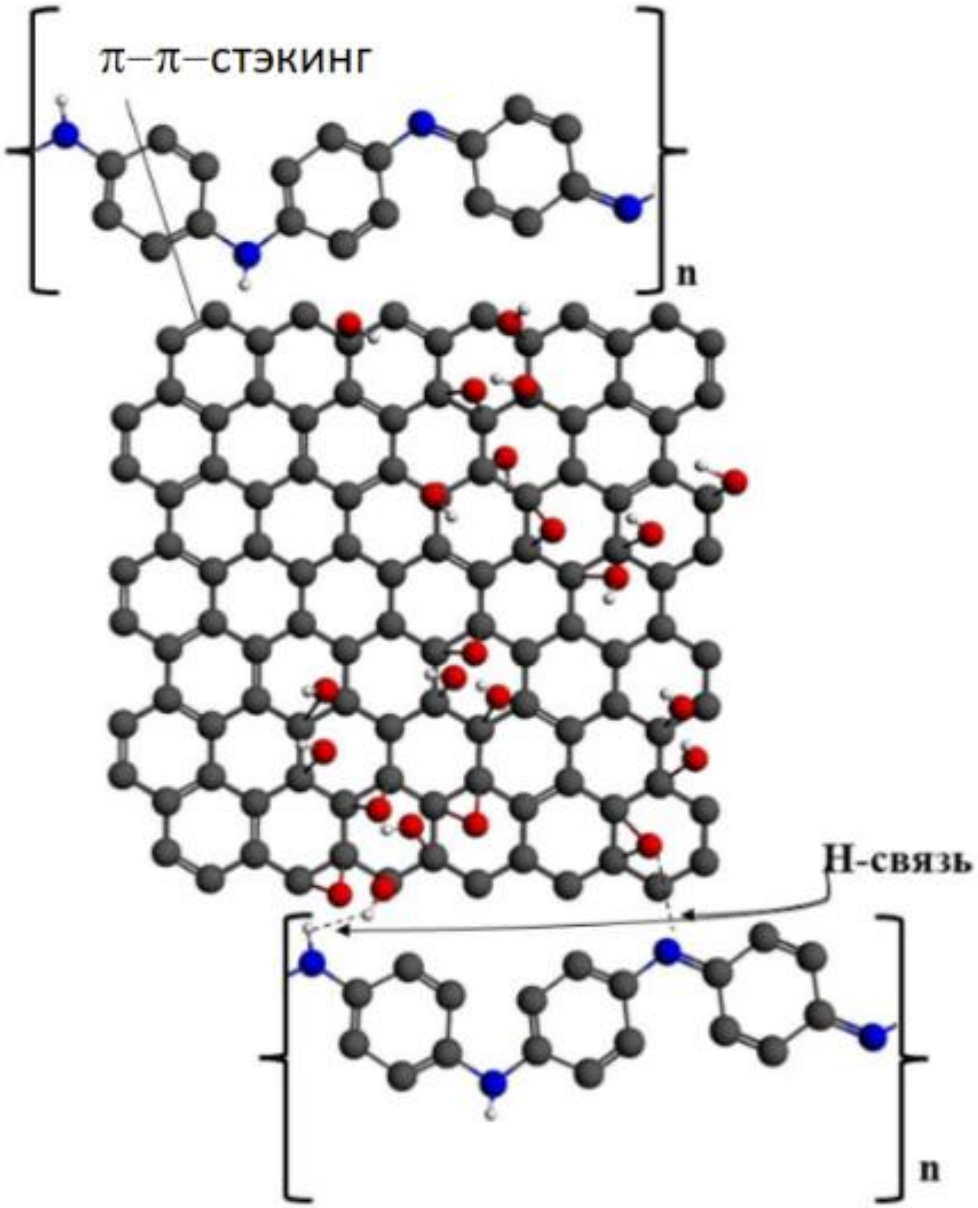



Рисунок 3.11 – Схематичное изображение взаимодействия оксида графена с полианилином (голубой – атом азота, красный – атом кислорода, черный –атом углерода и белый - атом водорода).

*(Рисунок перерисован из работы* [117]*)*

Представленные выше результаты структурной диагностики мономатериалов - оксида графена и полимера полианилина, а также двойного композита ОГ-ПАНИ с различным соотношением компонент методами растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, рентгенофлуоресцентного анализа, комбинационного рассеяния света, ИК-спектроскопии, УФ-видимой спектроскопии и рентгеновской спектроскопии NEXAFS, а также электрофизические свойства исследуемых образцов четырёхзондовым методом Холла позволили сформулировано ***первое*** положение, выносимое на защиту:

**1.** Повышение удельной электропроводности композита оксид графена-полианилин до $\sigma$ = 1,16 Ом$^{-1}$·см$^{-1}$ по сравнению с мономатериалами оксидом графена и полианилином, у которых она заметно меньше: $\sigma = 1{,}12 \cdot 10^{-4}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$ и $\sigma = 1{,}1 \cdot 10^{-7}$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$, соответственно, вызвано увеличением подвижности носителей заряда за счёт влияния кислород-содержащих групп на поверхности и в порах нанолистов оксида графена, которые ограничивают скручивание полимерной цепи и способствуют формированию развитой системы π-π-стэкинга и водородных связей с атомами азота полианилина.

# 4 Особенности морфологии поверхности, строения и электрофизические свойства композитов ОГ-ПАНИ-Ме

Далее мы представляем результаты структурной диагностики композитов ОГ-ПАНИ-Ме (Mn или Ni) с различным соотношением компонент методами растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, рентгенофлуоресцентного анализа, комбинационного рассеяния света, ИК-спектроскопии, УФ-видимой спектроскопии.

Нами измерены удельная проводимость, концентрация и подвижность носителей заряда композитов ОГ-ПАНИ-Ме четырёхзондовым методом Холла и проведены прецизионные измерения спектров импеданса для них в диапазоне частот от 80 Гц до 1 кГц.

## 4.1 Морфология поверхности и особенности структуры композитов ОГ-ПАНИ-Ме

Для диагностики образцов композита ОГ-ПАНИ-Ме (Ni, Mn) был применён набор взаимодополняющих экспериментальных методов: растровая электронная микроскопия, энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ, рентгеновская дифракция, спектроскопия комбинационного рассеяния, ИК-спектроскопия, УФ-видимая спектроскопия. Анализ данных РЭМ показал, что при добавлении как никеля, так и марганца в образцах появляются многочисленные сферические цветкообразные агломераты, состоящие из множества взаимосвязанных кристаллитов, покрывающие нановолокна и нанолисты (рисунок 4.1, а-м). При добавлении никеля присутствуют агломераты «игольчатого» типа, состоящие из множества взаимосвязанных кристаллитов размером ~200 нм (рисунок 4.1, д), а также агломераты нановолокон диаметром ~100 нм (рисунок 4.1, е). При добавлении марганца цветкообразные агломераты состоят из тонких пластин толщиной ~50 нм (рисунок 4.1, л). Кроме того, в обоих случаях наблюдаются палочкообразные агломераты с толщиной порядка 10 мкм. Добавление никеля способствует более активному образованию таких

агломератов, чем марганца. В образце ОГ-ПАНИ-Mn (рисунок 4.1, ж-з) они встречаются реже и имеют большие размеры (4–5 мкм) по сравнению с ОГ-ПАНИ-Ni (2–3 мкм; рисунок 4.1, а-б). Такие цветкоподобные агломераты увеличивают общую площадь поверхности и играют роль активных адсорбционных центров [120, 121]. Кроме того, такая структура сокращает миграцию ионов, пути диффузии и проникновение ионов между электроактивным материалом и электролитом, улучшает электрохимическое поведение конечного нанокомпозита, который может применяться в качестве электродного материала для суперконденсаторов.

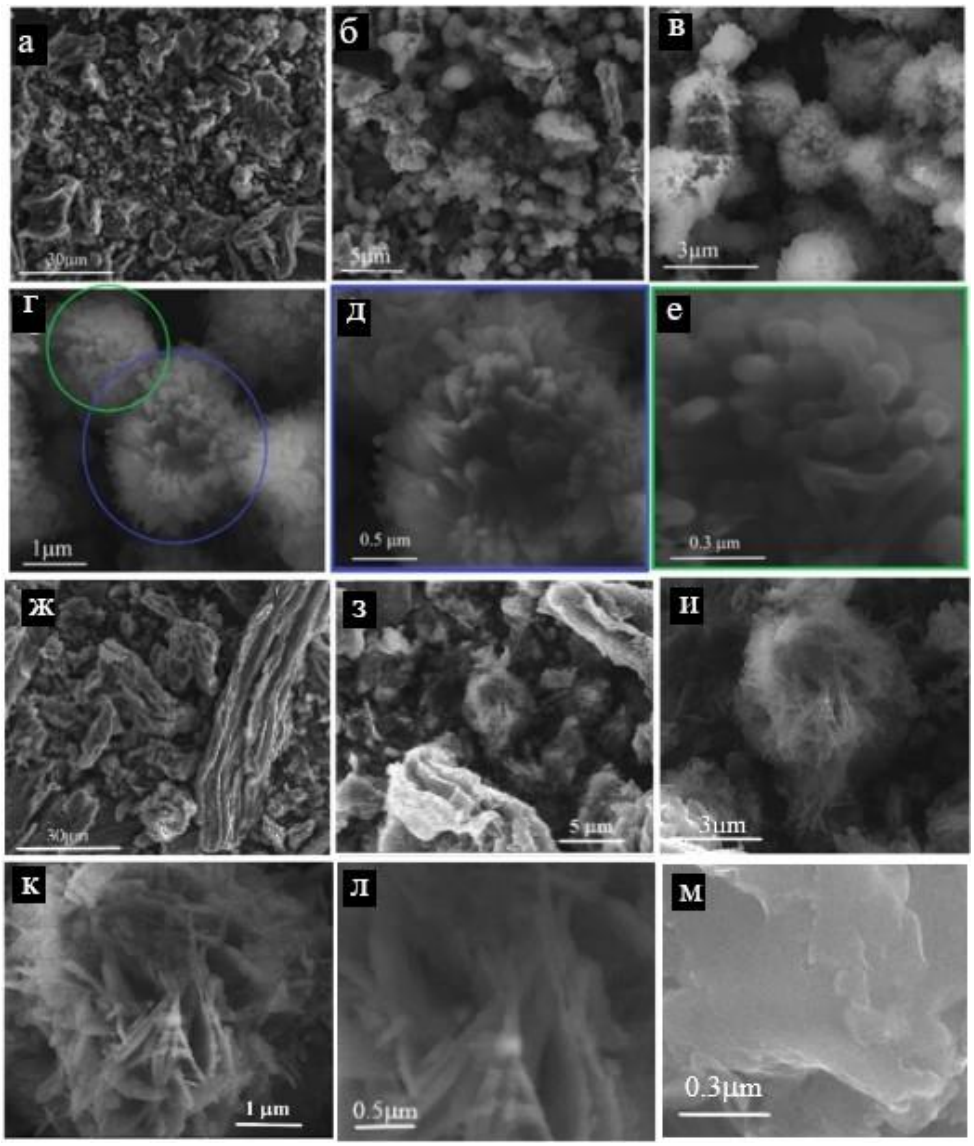



Рисунок 4.1 – РЭМ изображения композита ОГ-ПАНИ-Ni (а-е) - агломераты «игольчатого» типа размера 2–3 мкм; ОГ-ПАНИ-Mn (ж-м) агломераты из тонких пластин размера 4–5 мкм.

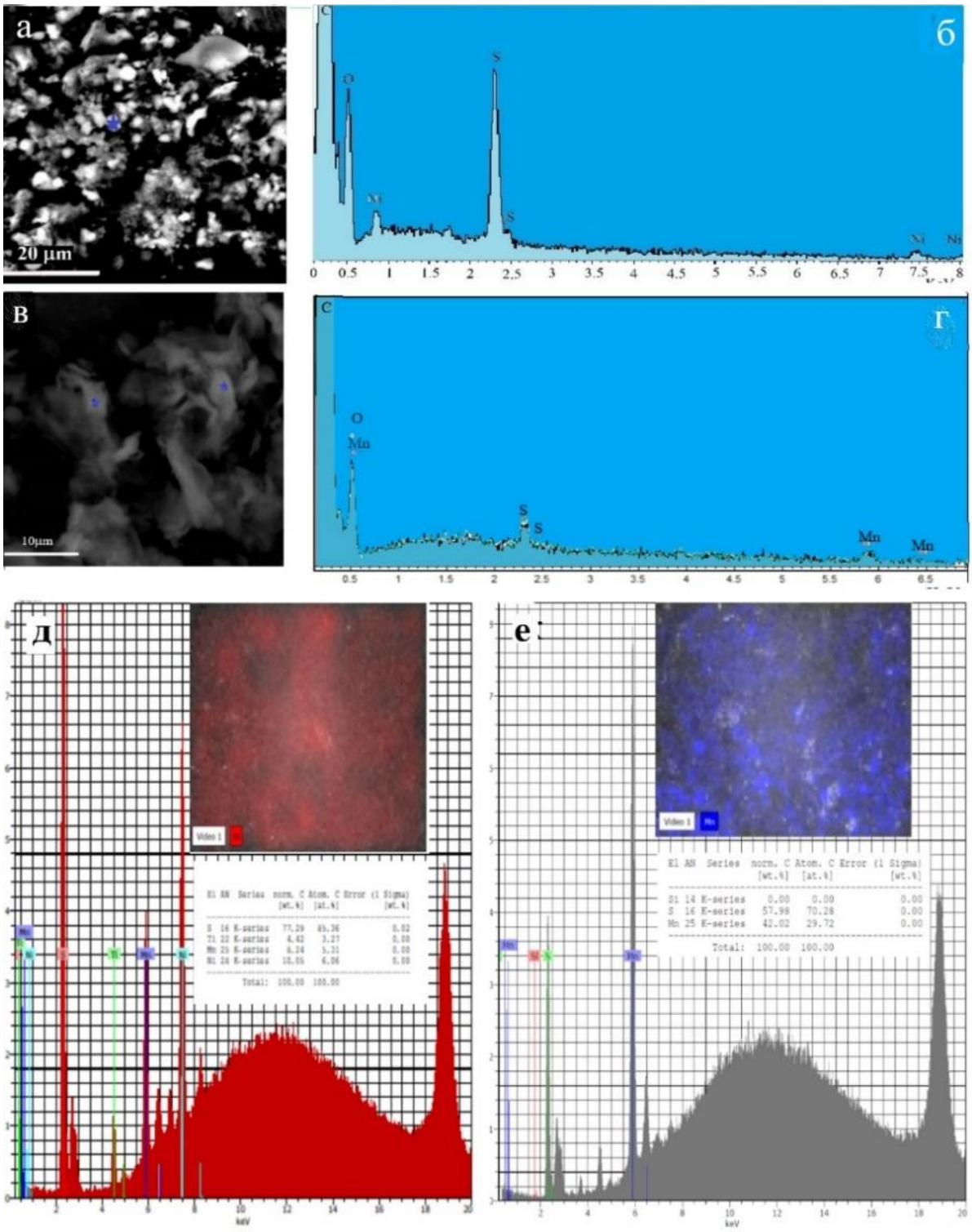



Рисунок 4.2 – Точечный рентгенофлуоресцентный анализ ОГ-ПАНИ-Ni (а, б) и ОГ-ПАНИ-Mn (в, г) показывает содержание соответствующего металла (Ni или Mn) в составе агломератов; элементное картирование ОГ-ПАНИ-Ni (д), ОГ-ПАНИ-Mn (е).

Точечный элементный анализ (рисунок 4.2) совместно с данными РЭМ [А3], показал содержание соответствующего металла (Ni или Mn) в составе

агломератов (рисунок 4.2 а-г). Наряду со спектральными линиями металлов, наблюдаются интенсивные линии серы, что как уже было описано выше обусловлено наличием примеси персульфата калия при приготовлении оксида графена. Элементное картирование показало равномерное распределение металлов в образце и наличие кроме серы примеси марганца в результате добавления $KMnO_4$ в смесь при приготовлении оксида графена.

Дифрактограммы композитов ОГ-ПАНИ, допированных металлами (Mn, Ni) (рисунок 4.3), практически полностью идентичны дифрактограммам ОГ-ПАНИ и не содержат дополнительных пиков, характерных для металлических примесей. Возможно, это объясняется тем, что металлы не образуют кристаллических фаз, а ионы металлов распределены в структуре ОГ-ПАНИ, оставаясь интегрированными с ней.

Дифрактограмма ОГ–Ni показывает значительные различия с дифрактограммой ОГ. На дифрактограмме ОГ-Ni (рисунок 4.4, а) присутствуют пики на углах 9°, 25°, 31°, 43°, 53°. Широкий пик при ~ 43° может объединять кроме *hkl* (100) оксида графена перекрывающиеся пики, соответствующие *hkl* (111) никеля и *hkl* (200) NiO. Также наблюдаются пики, соответствующие рефлексам *hkl* (110) $Ni(OH)_2$ при 60°, что говорит об образовании агломератов никеля различного фазового состава [122]. При этом наиболее интенсивный пик при 25,3° соответствует межплоскостному расстоянию графитоподобных доменов (рефлекс (002), d ≈ 3,52 Å) и указывает на частичное восстановление углеродной матрицы при введении никеля.

В то же время дифрактограммы ПАНИ и ПАНИ-Ni практически не различаются между собой. Это свидетельствует о том, что никель имеет тенденцию к лучшей интеграции с оксидом графена, чем с полианилином. Дифрактограммы трёхкомпонентных образцов с различным соотношением массовых концентраций имеют практически идентичный вид. Незначительные различия наблюдаются при изменении степени допирования металлами. Так, в случае ОГ-ПАНИ-Ni (2:1:9) и ОГ-ПАНИ-Ni (2:1:6) присутствует пик 6°, и сильнее выражен пик в области 20°, а у ОГ-ПАНИ-Ni (2:1:3) более выражен пик

43°. Можно сделать вывод, что изменение массовых концентраций не приводит к значительным изменениям в кристаллической структуре образцов ОГ-ПАНИ-Ni.

Дифрактограмма ОГ-Mn имеет значительные различия с дифрактограммой ОГ и содержит пики при углах, равных 8°, 24°, 43°. Аналогично композиту оксид графена-Ni, широкий пик в образце ОГ-Mn при ~ 43° может объединять кроме *hkl* (100) оксида графена перекрывающиеся пики, соответствующие *hkl* (111) Mn и *hkl* (200) $MnO_2$ [123]. Дифрактограмма ПАНИ-Mn содержит пики при углах, равных 6°, 9°, 19° 25°, 41° и практически не отличается от ПАНИ. В отличие от трехкомпонентных композитов ОГ-ПАНИ-Ni, дифрактограммы композитов ОГ-ПАНИ-Mn при увеличении содержания оксида графена отличаются как от ОГ-ПАНИ, так и от ОГ-ПАНИ-Mn (1:1:9 и 1:1:3): отсутствует пик при 6°, практически исчезает пик при 19.4°, характерный для полианилина (рисунок 4.4, б), что свидетельствует о других механизмах формирования композита в присутствии марганца.

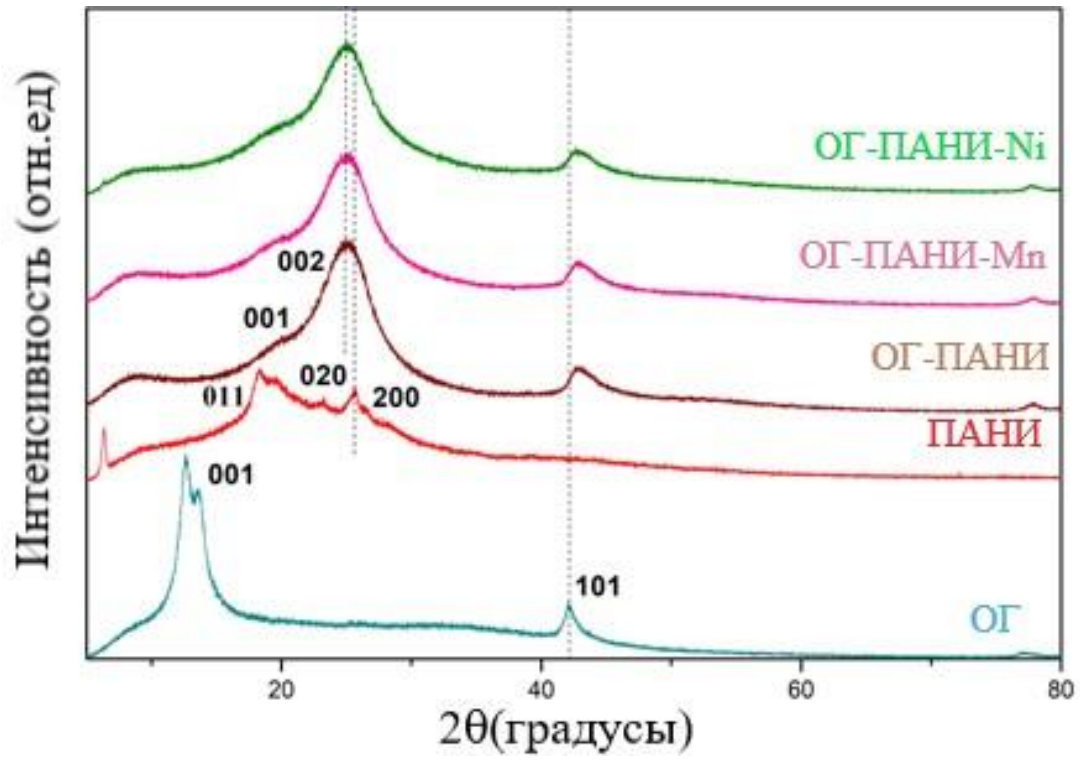
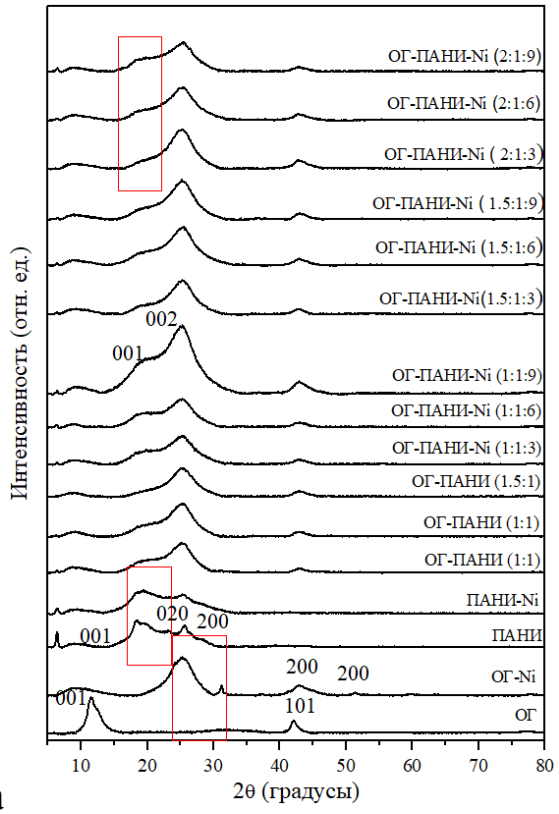
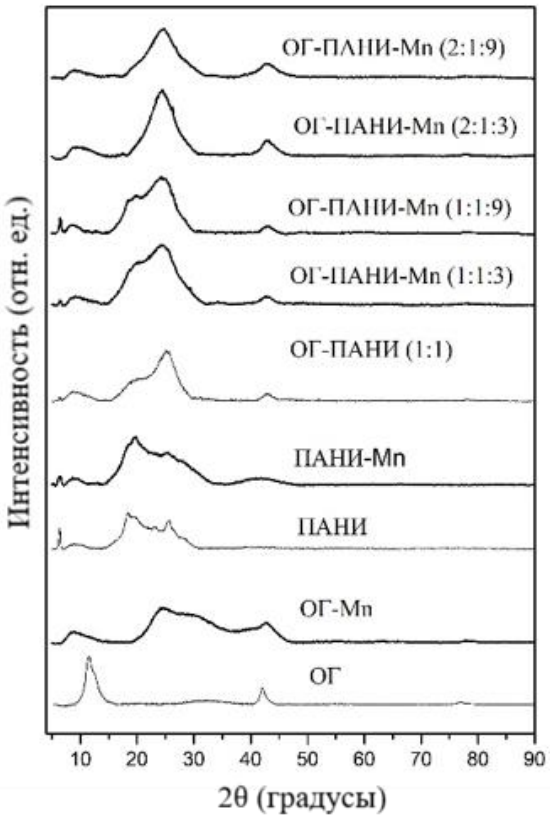



Рисунок 4.3 – Дифрактограммы мономатериалов ОГ, ПАНИ и композитов ОГ-ПАНИ-Mn и ОГ-ПАНИ-Ni.




**а**




**б**

Рисунок 4.4 – Дифрактограммы композитов с различным соотношением компонент ОГ-ПАНИ-Ni (вклад как от ПАНИ-Ni, так и от ОГ-ПАНИ – области выделены красным) (а) и ОГ:ПАНИ:Mn (б).

На спектрах комбинационного рассеяния (рисунок 4.5), в случае композитов ОГ-ПАНИ, содержащих соответствующие ионы металлов, характеристические полосы валентных колебаний связей C–C, C–N, C=N и C–H сместились в область более низких частот, что явно свидетельствует о взаимодействии между ионами металлов и азотсодержащими группами ОГ-ПАНИ. Нами получены спектры комбинационного рассеяния света (рисунок 4.6, а) для ПАНИ, ОГ, композита ОГ–ПАНИ с различным соотношением концентраций, композита ОГ–Ni и композита ОГ–ПАНИ, допированного ионами никеля, также с различным соотношением массовых концентраций. Спектр композита ОГ–Ni практически идентичен спектру ОГ. Спектры композитов ОГ–ПАНИ, допированных ионами никеля (с различным соотношением массовых концентраций), в основном схожи со спектрами полианилина. Существенных различий в спектрах образцов одинакового состава, но с разными концентрациями, не обнаружено. Также получены спектры КРС (рисунок 4.6, б) для композитов: ОГ–Mn, ПАНИ–Mn и композитов ОГ–ПАНИ, допированных ионами марганца, также с различным соотношением массовых концентраций. Спектры композитов ОГ–Mn и ПАНИ–Mn имеют характерные полосы для оксида графена и полианилина соответственно.

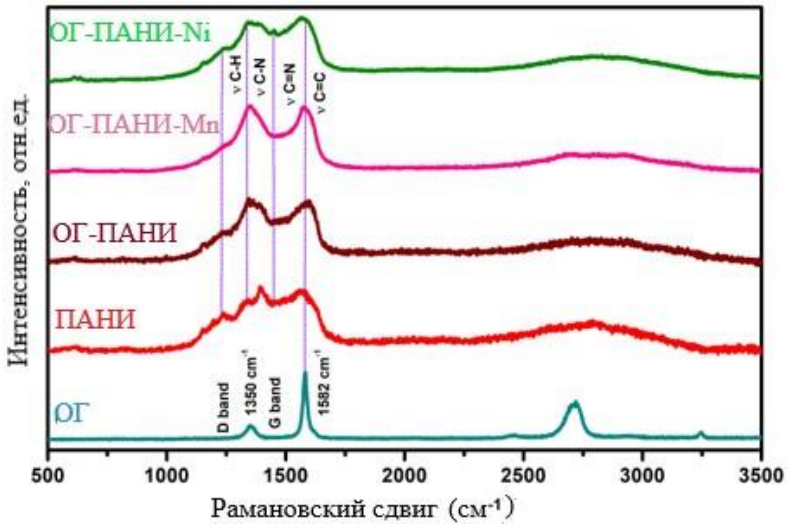
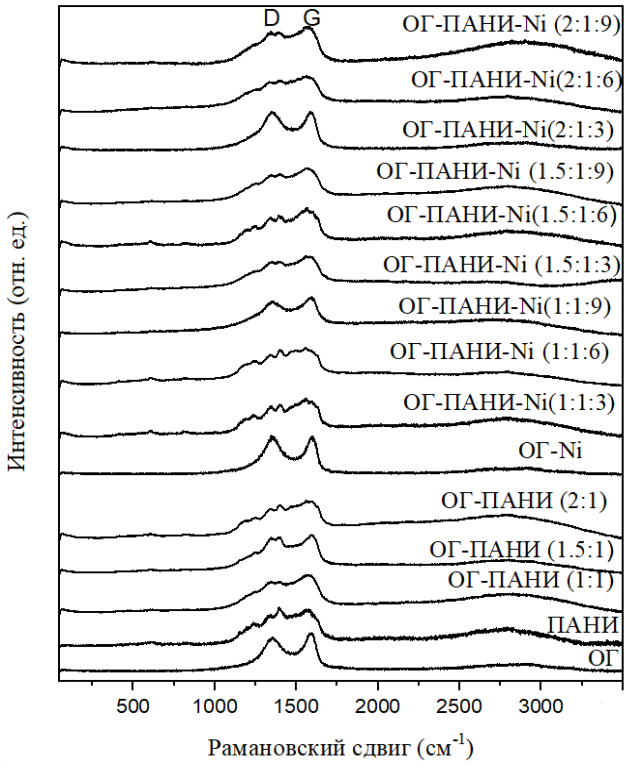
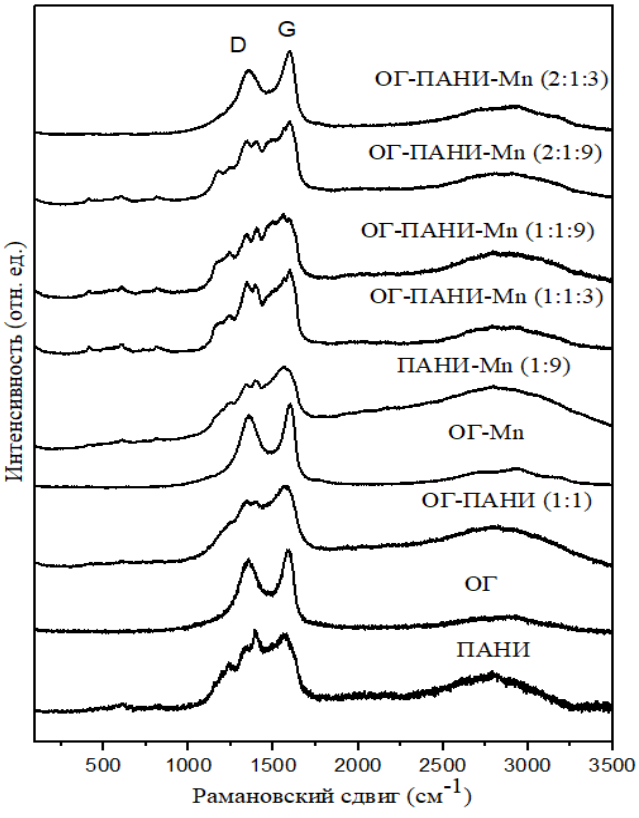



Рисунок 4.5 – Спектры КРС оксида графена, ПАНИ, ОГ-ПАНИ, ОГ-ПАНИ-Me (Mn, Ni).




**а**




**б**

Рисунок 4.6 – Спектры КРС композитов с различным соотношением компонент ОГ:ПАНИ:Ni (а) и ОГ:ПАНИ:Mn (б).

Согласно данным ИК спектроскопии (рисунок 4.7), после добавления ионов металлов в композит ОГ-ПАНИ наблюдались некоторые различия в колебаниях между ионами металла и композитами ОГ-ПАНИ. Показано, что соответствующие характерные колебания связей C=C, C–N, N=C и C–H в ОГ-ПАНИ смещены в область более низких волновых чисел, что явно указывает на ковалентное взаимодействие [124] ОГ-ПАНИ с соответствующими катионами металлов в составе ОГ-ПАНИ. Это подтверждает результаты рентгеновской дифракции о введении ионов металлов в структуру ОГ-ПАНИ. Кроме того, в композите ОГ-ПАНИ-Mn исчезают колебания C–N.

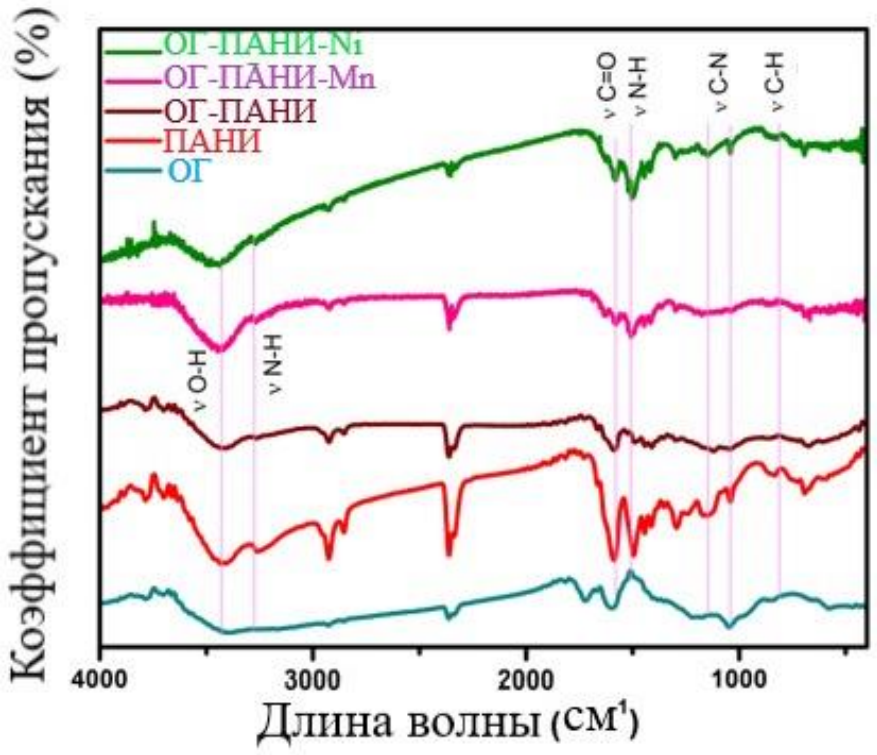



Рисунок 4.7 – ИК спектры оксида графена (ОГ), полианилина (ПАНИ), композита ОГ-ПАНИ и композитов ОГ-ПАНИ-Me (Mn, Ni).

УФ-видимые спектры ПАНИ и композита ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Me имеют две полосы поглощения (рисунок 4.8, а), характерные для $\pi \rightarrow \pi^*$ (пики A, A*) перехода, и предплечье B, характерное для $n \rightarrow \pi^*$ перехода. Анализ значений ширины запрещенной зоны показал, что величины *Eg*

составляют 2,7 эВ для ОГ, 3,8 эВ для ПАНИ, 3,5 эВ для ОГ-ПАНИ, 3,9 эВ для ОГ-ПАНИ-Ni и 3,6 эВ для ОГ-ПАНИ-Mn (рисунок 4.8, б-е).

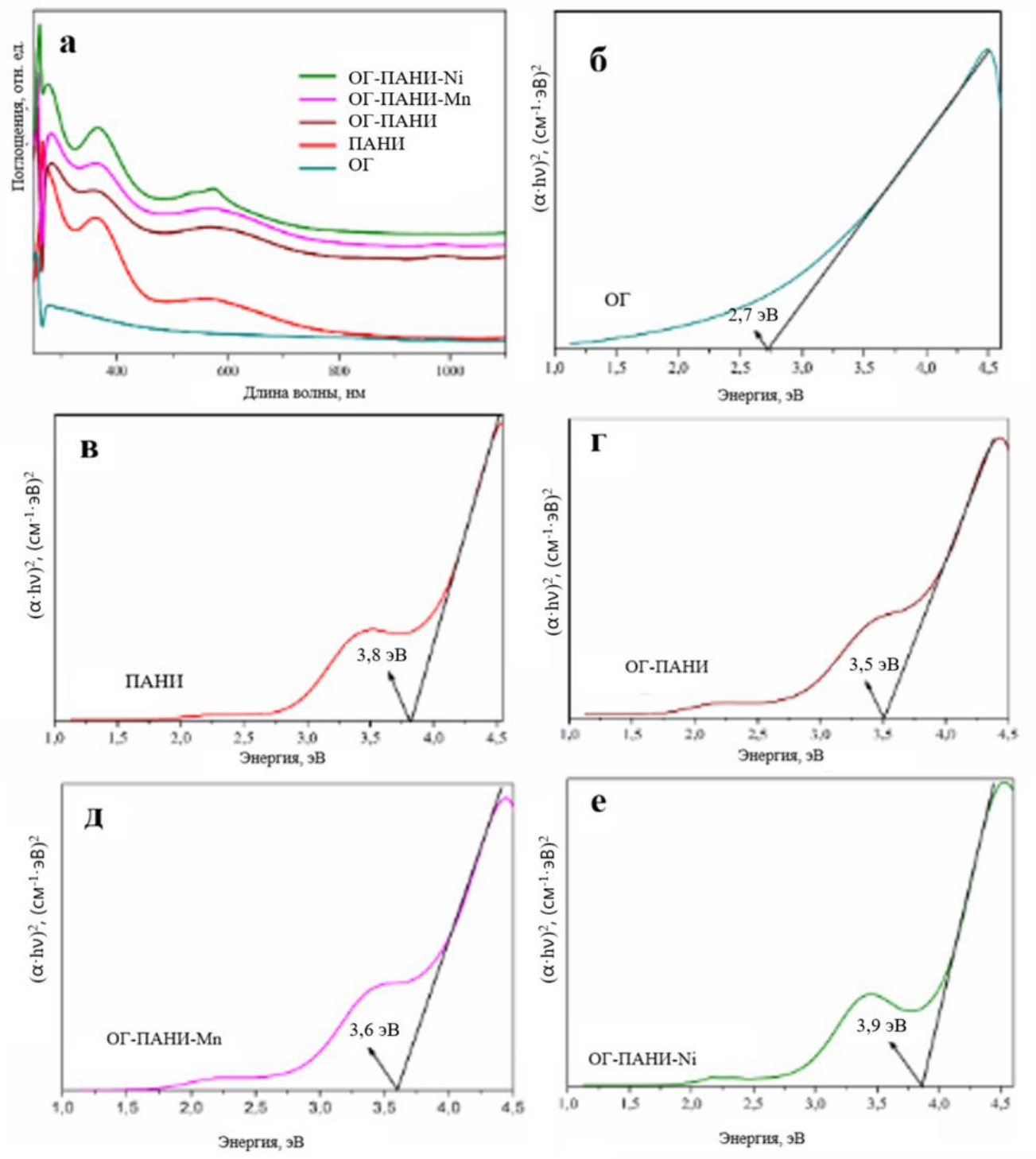



Рисунок 4.8 – УФ-видимые спектры (а) и ширины запрещённой зоны ОГ – 2,7 эВ, ПАНИ – 3,8 эВ, ОГ-ПАНИ – 3,5 эВ, ОГ-ПАНИ-Ni – 3,6 эВ, ОГ-ПАНИ-Mn – 3,9 эВ (б-е).

При допировании атомами Ni ширина запрещённой зоны ОГ-ПАНИ-Ni увеличивается. Это можно объяснить уменьшением концентрации носителей заряда, а также величиной ширины запрещенной зоны [125]. Добавление металлов увеличивает запрещённую зону образцов предположительно [А2, А3], вследствие упорядочения структуры. Это приводит к уменьшению количества локализованных состояний в запрещенной зоне, способствуя ее увеличению. Как следствие, наблюдается снижение удельной проводимости при одновременном уменьшении подвижности носителей заряда.

### 4.2 Электрофизические свойства композитов ОГ-ПАНИ-Ме

Электрофизические свойства ПАНИ, ОГ, ОГ-ПАНИ, ОГ-ПАНИ-Ni, ОГ-ПАНИ-Mn получены *измерениями четырёхзондовым методом Холла* (таблица 4.1). Электропроводность мономатериалов существенно ниже, чем у композитов. По сравнению с проводимостью оксида графена и полианилина $1{,}12\cdot10^{-4}$ и $1{,}1\cdot10^{-7}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$, соответственно, для композитов наблюдается значительное увеличение удельной проводимости до 1,16 $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$ для ОГ-ПАНИ, 0,58 $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$ для ОГ-ПАНИ-Ni и 0,78 $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$ для ОГ-ПАНИ-Mn. Внедрение металлов снижает удельную проводимость, в большей степени для композита с Ni, чем для композита с Mn с 1,16 $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$ у композита ОГ-ПАНИ до 0,58 $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$ у композита ОГ-ПАНИ-Ni и 0,78 $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$ у ОГ-ПАНИ-Mn [А22].

Между тем, концентрация носителей заряда образца ОГ-ПАНИ-Ме выше, чем у ОГ-ПАНИ. Из этого следует, что проводимость композитных материалов обусловлена подвижностью носителей заряда, которая заметно ниже для металл-содержащих композитов: $2{,}12\cdot10^{-1}$ $см^2/В\cdot с$ в ОГ-ПАНИ-Ni, $3{,}6\cdot10^{-1}$ $см^2/В\cdot с$ в ОГ-ПАНИ-Mn по сравнению с ОГ-ПАНИ, у которого подвижность носителей заряда 1,2 $см^2/В\cdot с$. Кроме того, данный вывод подтверждается тем, что подвижность носителей заряда в композитах ОГ-ПАНИ-Mn выше, чем в ОГ-ПАНИ-Ni.

Таблица 4.1 – Электрофизические свойства ОГ, ПАНИ и композитов ОГ-ПАНИ, ОГ-ПАНИ-Me (Mn, Ni), полученные при измерении четырёхзондовым методом Холла

| Свойства | ОГ | ПАНИ | ОГ-ПАНИ | ОГ-ПАНИ-Ni | ОГ-ПАНИ-Mn |
|---|---|---|---|---|---|
| Объёмная концентрация носителей заряда $N_d$ , $см^{-3}$ | $2{,}74 \cdot 10^{12}$ | $6{,}04 \cdot 10^{10}$ | $5{,}8 \cdot 10^{18}$ | $1{,}7 \cdot 10^{19}$ | $1{,}3 \cdot 10^{19}$ |
| Подвижность носителей заряда μ, $см^2/В \cdot с$ | $2{,}5 \cdot 10^{2}$ | $1{,}15 \cdot 10$ | 1,2 | $2{,}12 \cdot 10^{-1}$ | $3{,}6 \cdot 10^{-1}$ |
| Удельное сопротивление R, Ом·см | $8{,}87 \cdot 10^{3}$ | $8{,}9 \cdot 10^{6}$ | $8{,}5 \cdot 10^{-1}$ | 1,7 | 1,27 |
| Поверхностная концентрация носителей заряда, $см^{-1}$ | $5{,}5 \cdot 10^{11}$ | $1{,}2 \cdot 10^{10}$ | $1{,}17 \cdot 10^{18}$ | $3{,}4 \cdot 10^{18}$ | $2{,}6 \cdot 10^{18}$ |
| Удельная проводимость, $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ | $1{,}12 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}1 \cdot 10^{-7}$ | 1,16 | $5{,}8 \cdot 10^{-1}$ | $7{,}8 \cdot 10^{-1}$ |

Комплексные свойства реальных материалов приводят к их комплексному электрическому сопротивлению [126]. Это напрямую связано с диэлектрическими потерями и проводимостью образцов [127]. *Измерения и анализ спектров импеданса* позволяют определить комплексные свойства любых материалов. Этот метод широко применяется для оценки [128,129] свойств различных материалов, включая биологические и функциональные.

Частотные зависимости комплексного сопротивления исследуемых образцов были измерены нами (рисунки 4.9, 4.10) в диапазоне частот 80 Гц – 1 кГц (основная погрешность измерения импеданса: ±0,08%). Частотные зависимости для композитных образцов [А22] показывают области некоторой аномальной дисперсии при 170, 350 и 700 Гц. Активное сопротивление на этих частотах незначительно уменьшается максимально на 0,01 Ом, при этом реактивное сопротивление, соответственно, увеличивается. Эти аномалии действительных частей сопровождаются ростом мнимых частей сопротивления.

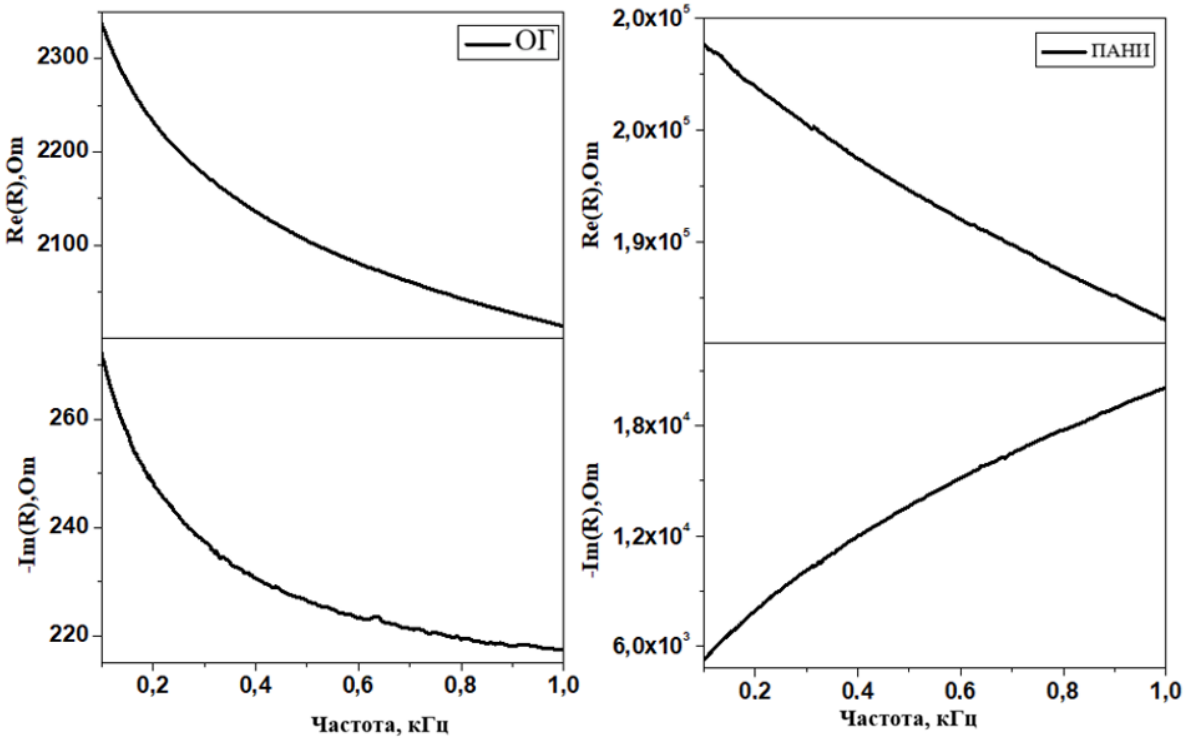



Рисунок 4.9 – Зависимости действительной и мнимой частей сопротивления от частоты для образцов ОГ и ПАНИ в диапазоне частот 80 Гц – 1 кГц.

Обнаруженные области аномальной дисперсии комплексного сопротивления и проводимости, здесь не представленные, очевидно связаны с процессами перестройки внутренних связей, обеспечивающими рост проводимости композита. Композитные образцы являются проводящими по своей природе, и в этих системах дальняя электропроводность осуществляется через контакт частица-частица и, следовательно, вклад электропроводности за

счёт прыжковых процессов и поляризации незначителен, что приводит к частотно-независимому удельному сопротивлению для композита ОГ-ПАНИ, ОГ-ПАНИ-Ni и ОГ-ПАНИ-Mn. Области аномальной дисперсии возможно обусловлены эффектом Максвелла–Вагнера–Силларса [130], при котором носители заряда накапливаются на внутренних границах раздела. Эффект аномальной дисперсии является внутренним фундаментальным свойством системы ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Me. Он обусловлен специфической морфологией и электронным транспортом на их границах раздела [131].

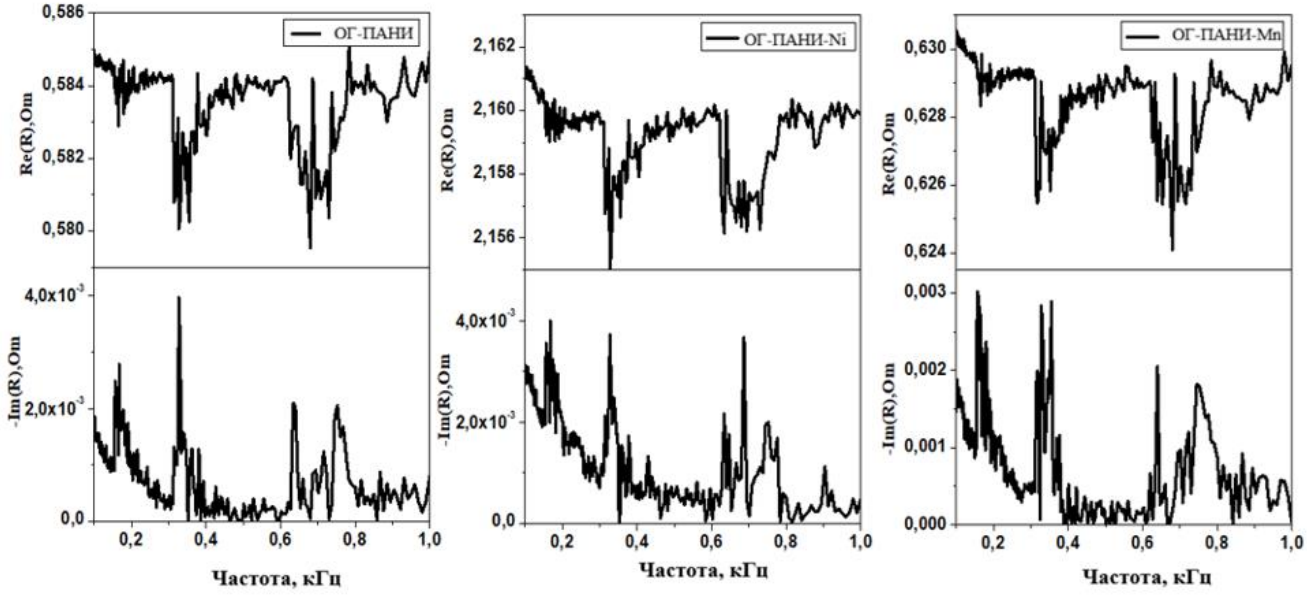



Рисунок 4.10 – Зависимости действительной и мнимой частей сопротивления от частоты для образцов ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Ni, ОГ-ПАНИ-Mn диапазоне частот 80 Гц – 1 кГц.

Результаты исследования композитов ОГ-ПАНИ-Me (Mn или Ni) с различным соотношением массовых концентраций методами растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, рентгенофлуоресцентного анализа, комбинационного рассеяния света, ИК-спектроскопии, УФ-видимой спектроскопии, а также электрофизические характеристики и прецизионные измерения спектров импеданса для них в

диапазоне частот от 80 Гц до 1 кГц позволили сформировать ***второе*** и ***третье*** положения, выносимые на защиту:

**2.** Допирование металлами Mn или Ni снижает удельную проводимость композитов оксид графена-полианилин-Ni до $\sigma$ = 0,58 Ом$^{-1}$·см$^{-1}$ и оксид графена-полианилин-Mn до $\sigma$ = 0,78 Ом$^{-1}$·см$^{-1}$ по сравнению с исходным композитом оксид графена-полианилин, у которого $\sigma$ = 1,16 Ом$^{-1}$·см$^{-1}$, а концентрация носителей заряда возрастает, что указывает на то, что снижение проводимости вызвано резким уменьшением подвижности носителей $\mu$ = 0,21 и 0,36 см$^2$/В·с для композитов с Ni и Mn, соответственно, против $\mu$ = 1,2 см$^2$/В·с для композита оксид графена-полианилин из-за рассеяния на дефектах и ионах металлов.

**3.** В композитах оксид графена-полианилин и оксид графена-полианилин-металл Mn или Ni наблюдаются области аномальной дисперсии вблизи $f$ = 170, 350 и 700 Гц, связанные с релаксационными процессами на внутренних межчастичных границах раздела и контактным сопротивлением измерительной ячейки, что отражает сложную морфологию перколяционной сети композита.

# 5 Проводящие и ёмкостные свойства электродов с рабочей поверхностью на основе композитов ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Me

Далее мы представим структурную диагностику рабочей поверхности электродов на основе композитов ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Me (Mn или Ni), и результаты определения их электрохимической активность методами Мотта-Шоттки, циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряда/разряда.

## 5.1 Определение типа проводимости методом Мотта-Шоттки электродов с рабочей поверхностью на основе композитов ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Me

Для изучения механизмов проводимости методом Мотта-Шоттки были созданы электроды с покрытием из разработанных композитных материалов. Морфология композитов ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Me (Mn или Ni) [А22], нанесённых на подложку из никелевой пены (НП) методом прямого нанесения порошка композита, отличается от морфологии порошковых композитов (рисунок 5.1) вследствие присутствия связующего ПВДФ (поливинилиденфторид). Плёнки формируются в виде толстых слоёв. Морфология рабочей поверхности электродов на основе композита ОГ-ПАНИ схожа с морфологией оксида графена.

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были использованы для изучения химического состояния компонент композитов. Сопоставление линий C 1*s*, N 1*s* и линии Mn 2*p*, Ni 2*p* композитов ОГ-ПАНИ, ОГ-ПАНИ-Ni и ОГ-ПАНИ-Mn (рисунки 5.3 - 5.5) позволяет отметить, что соответствующие спектры отличаются для различных композитов, что указывает на изменение электронной структуры. Уширение линий связано с тем, что каждый из элементов в образцах находится в нескольких химических состояниях.

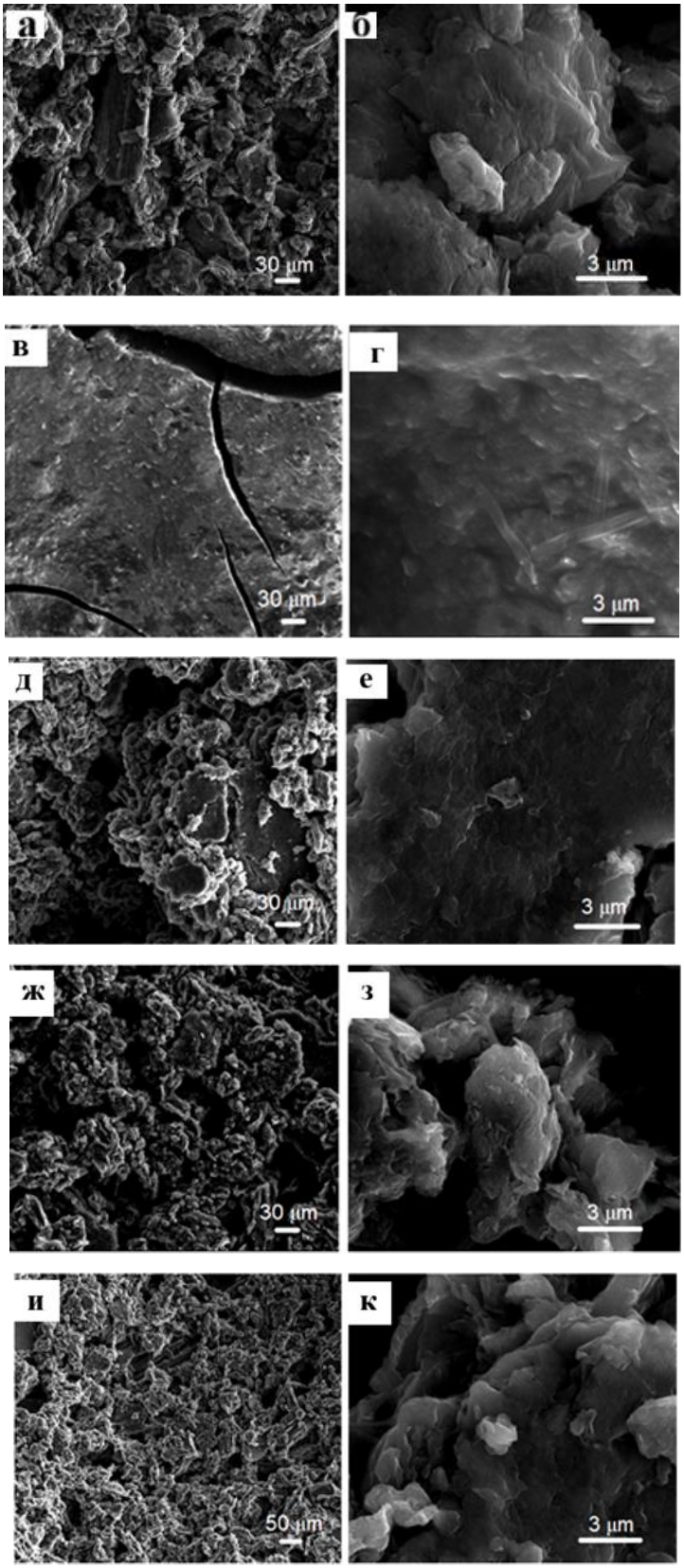



Рисунок 5.1 – РЭМ изображения ОГ (**а** и **б**), ПАНИ (**в** и **г**), ОГ-ПАНИ (**д** и **е**), ОГ-ПАНИ-Ni (**ж** и **з**) и ОГ-ПАНИ-Mn (**и** и **к**) на подложке из никелевой пены.

Для оценки вклада различных химических состояний в суммарные РФЭС спектры, все линии были подвержены процедуре разложения (таблица 5.1). Спектры РФЭС C1s для ОГ-ПАНИ были разложены (рисунок 5.2) на пять пиков, соответствующих различным формам углерода. Следует отметить, что пик при 285,8 эВ связан со связью C–N, наблюдаемой в композитах на основе ПАНИ, пик при 286,6 эВ относится к углероду, связанному с азотом катион-радикала [125, 132 - 134]. Для композитов ОГ-ПАНИ-Ni и ОГ-ПАНИ-Mn наблюдается исчезновение пика, соответствующего карбоксильным группам, что может свидетельствовать о взаимодействии металлсодержащего компонента со слоем графена вследствие замещения карбоксильных групп.

Восстановление кислород - содержащих групп, наблюдаемые в ОГ-ПАНИ-Me, увеличивают содержание $sp^2$-гибридизированного углерода в графене, что приводит к усилению взаимодействия между графеном и ПАНИ и может способствовать переносу электронов и синергетическому эффекту в электрохимических свойствах композитов.

Спектры N1s для ОГ-ПАНИ, ОГ-ПАНИ-Ni и ОГ-ПАНИ-Mn были разложены на три пика с различной энергией связи для каждого образца (рисунок 5.3), что указывает на то, что азот существует в трех различных электронных состояниях. Спектр N 1s ОГ-ПАНИ был разделён на три различных пика при 399.4 эВ (хиноидный имин =N-), 400.2 эВ (бензеноидный амин -NH-) и 400.9 эВ (катион-радикал азота -N+). Такой сдвиг энергий связи в спектре ОГ-ПАНИ в сравнении с типичными энергиями связи полианилина связан с взаимодействием полианилина с оксидом графена. Происходит смещение электронной плотности с сопряженной системы полианилина на электроноакцепторные кислородсодержащие функциональные группы оксида графена, вероятно, за счет формирования системы водородных связей и π-π-стекинга. Однако, как можно видеть дальше, в спектрах композитов с металлами энергии связи компонент линии азота, соответствующие атомам азота в нейтральных аминных и иминных группах снижаются, что может быть связанно с увеличением электронной плотности на атомах азота полианилина в

результате влияния на межкомпонентные взаимодействия атомов металлов - присутствие атомов металла снижает акцепторное влияние матрицы оксида графена на полианилин. Спектр N 1s ОГ-ПАНИ-Ni: хиноидный имин с энергией связи при 398,0 эВ, бензоидный амин при 399.7 эВ и азотистый катионный радикал $=N^{+}-\cdot$ при 401,6 эВ. Спектр N 1s ОГ-ПАНИ-Mn: хиноидный имин с центром энергии связи при 398,2 эВ, бензоидный амин при 399,6 эВ и азотистый катионный радикал $=N^{+}-$ при 401,6 эВ. Такое поведение спектров говорит о разных механизмах допирования этих композитов. Наличие в спектре композита ОГ-ПАНИ компонентов, соответствующих заряженным аминным группам, говорит о том, что в этом композите допирование ПАНИ происходит через аминные группы, в то время как в композитах ОГ-ПАНИ-Ni и ОГ-ПАНИ-Mn допирование ПАНИ происходит через иминные группы. Оценка вклада заряженных групп в общий спектр говорит о том, что ОГ-ПАНИ-Mn имеет наибольшую степень допирования.

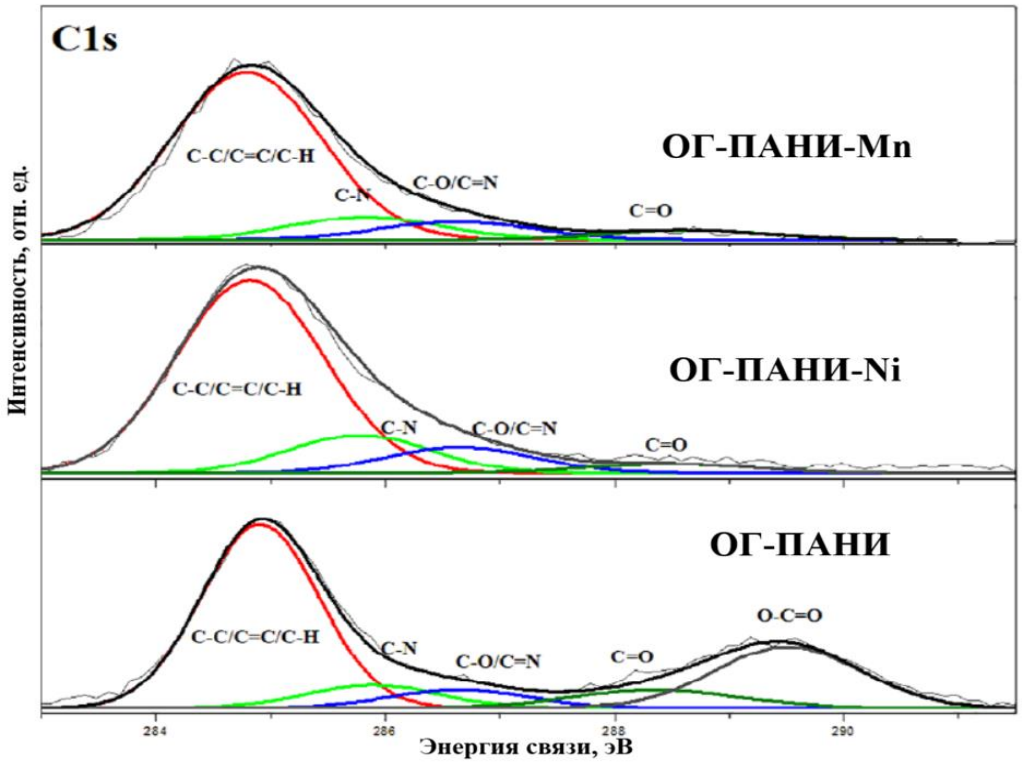



Рисунок 5.2 – Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии C1s ОГ-ПАНИ, ОГ-ПАНИ-Ni и ОГ-ПАНИ-Mn.

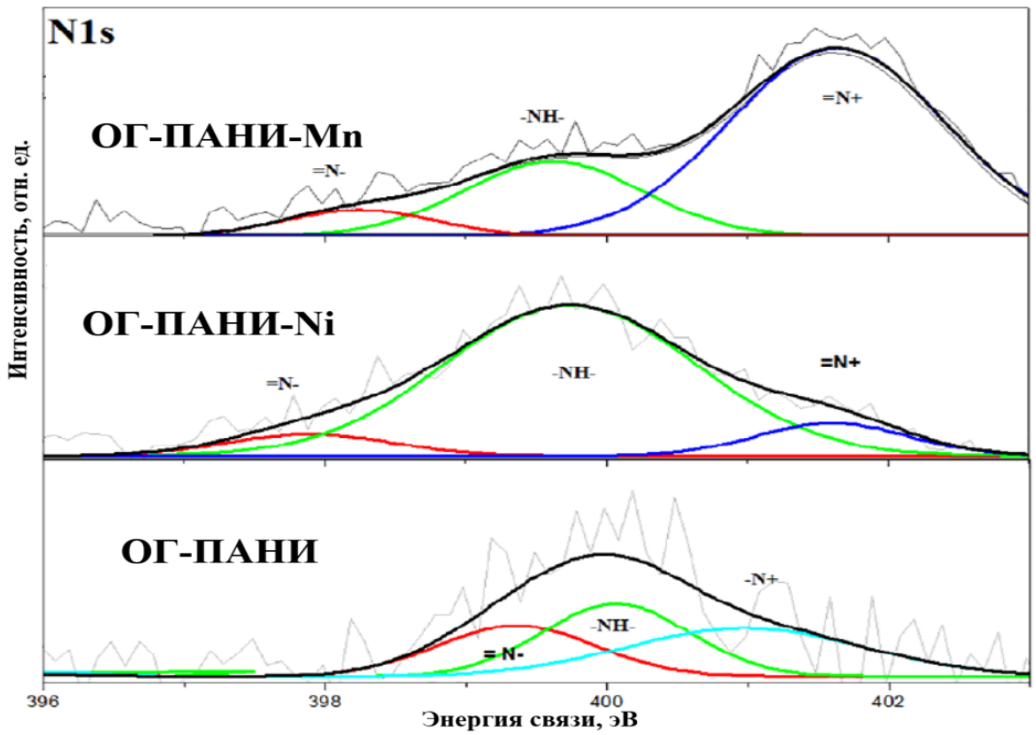



Рисунок 5.3– Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии N1s ОГ-ПАНИ, ОГ-ПАНИ-Ni и ОГ-ПАНИ-Mn.

Наши исследования РФЭС [А3] высокого разрешения также предоставляют информацию о степени окисления катионов металлов, в то время как идентификация точного химического состояния металлов весьма затруднена из-за того, что 2*p*-спектры металлов в композитах ОГ-ПАНИ-Ni и ОГ-ПАНИ-Mn характеризуются мультиплетным расщеплением и сателлитной структурой [135], а также из-за малой концентрации металлов в исследуемых образцах. Процедура аппроксимации была применена к пикам Mn и Ni (рисунок 5.4). Появление интенсивных сателлитных структур на стороне высокой энергии связи в спектрах металлов, которое можно объяснить многоэлектронным возбуждением, предполагает преимущественный вклад окисленных Ni и Mn. Такие пики *shake-up* в спектре XPS Ni объясняются мультиплетным переходом [136] с переносом заряда (O 2p → Me 3d). В спектрах Ni 2p наблюдаются пики с энергиями связи, соответствующими NiO и NiOOH [137], а образец содержит двухвалентные ($Ni^{2+}$) и трехвалентные ($Ni^{3+}$) ионы никеля примерно в равной концентрации. Идентификация форм оксида никеля методом РФЭС и отсутствие соответствующих пиков на дифрактограмме

объясняется их аморфной природой. Присутствие NiOOH может улучшить электрохимические свойства в щелочном растворе благодаря довольно низкому внутреннему сопротивлению и, следовательно, более высокой эффективности электрода. Марганец имеет шесть устойчивых степеней окисления со значительным мультиплетным расщеплением. Перекрытие диапазонов энергий связи для этих мультиплетных структур представляет собой серьёзную проблему [138] как для качественного, так и для количественного анализа валентного состояния марганца.

Наличие трех компонентов в разложении пика Mn $2p^{3/2}$ композита ОГ-ПАНИ-Mn указывает на наличие трех различных конфигураций ионов марганца в образце. Наиболее вероятно присутствие в композите ионов марганца Mn, $Mn^{2+}$, $Mn^{4+}$, причём $Mn^{4+}$ является наиболее распространённым, а атом Mn – наименее распространенным. Присутствие ионов разной валентности в образце улучшает электрохимические и электрофизические свойства материала.

Таким образом, в ОГ-ПАНИ наблюдается взаимодействие компонент композита через заряженные аминогруппы, в композитах ОГ-ПАНИ-Ni и ОГ-ПАНИ-Mn через заряженные иминные группы.

Снижение электропроводности обусловлено главным образом наличием полупроводниковых металлсодержащих фаз [139], которые снижают электропроводность композитов ОГ-ПАНИ-Ni и ОГ-ПАНИ-Mn и частично препятствуют образованию токопроводящих путей. При этом количество заряженных азотных групп увеличивается для ОГ-ПАНИ-Mn по сравнению с ОГ-ПАНИ-Ni [А22], что увеличивает количество носителей заряда в композите.

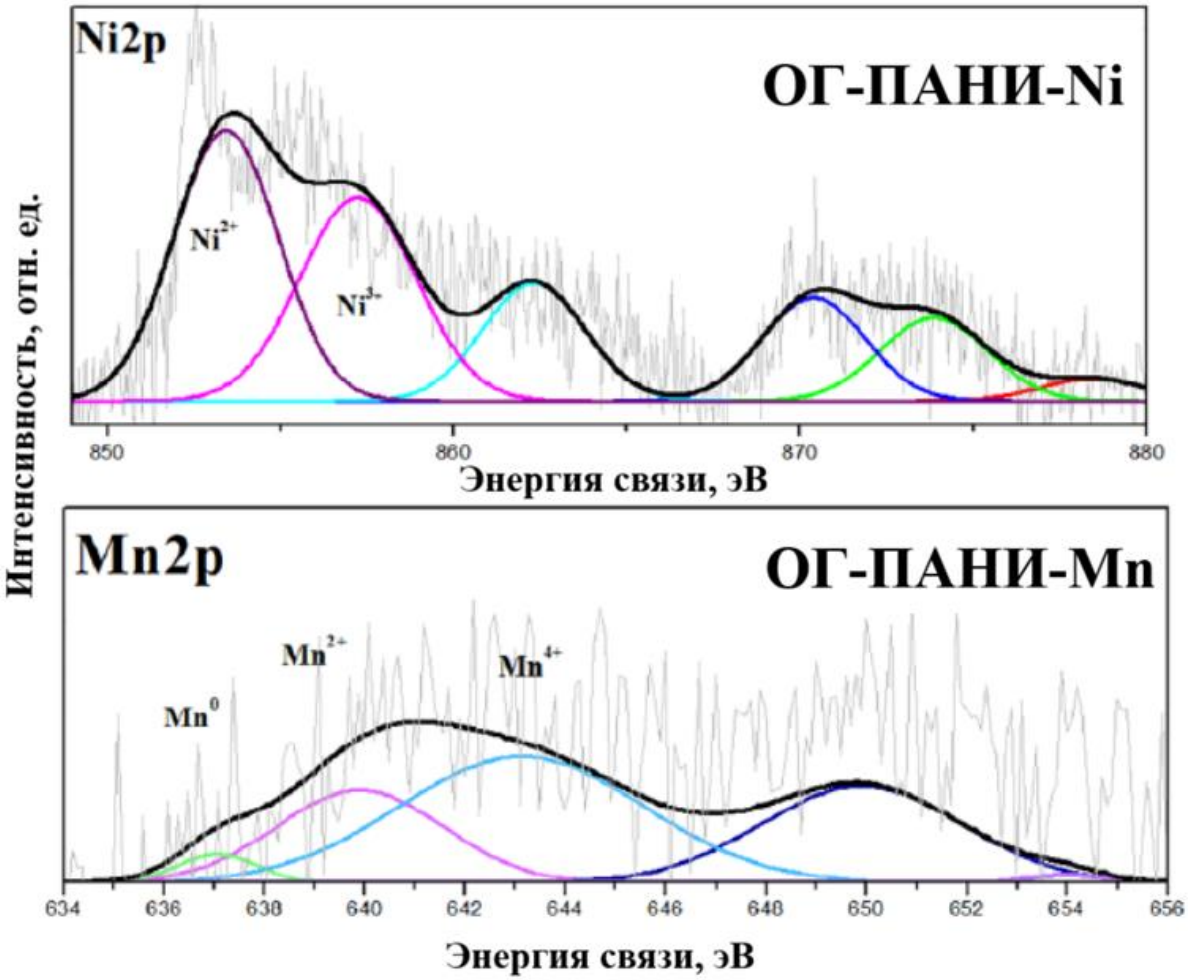



Рисунок 5.4 – Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии Ni 2*p* ОГ-ПАНИ-Ni и Mn 2*p* ОГ-ПАНИ-Mn.

Таблица 5.1 – Результаты разложения спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

| Образцы | C1s<br>Позиция пиков, эВ | N 1s, эВ | Ni 2p, эВ | Mn 2p, эВ |
|---|---|---|---|---|
| ОГ-ПАНИ | 284.9 (C–C/C=C/C-H); 285.9 (C-N); 286.6(C–O/C=N); 288.4 (C=O); 289.5 (O-C=O) | 399.4 (=N-); 400.2 (-NH-); 400.9 (положительно заряженный азот - $N^+$) [139, 140] | - | - |
| ОГ-ПАНИ-Ni | 284.8 (C–C/C=C/C-H); 285.8 (C-N); 286.6 (C–O/C=N); 288.5 (C=O); | 398.0 (=N-); 399.7 (-NH-); 401.6 (положительно заряженный азот (=N+)) | 853.2 ($Ni^{2+}$); 857.2 ($Ni^{3+}$); 870.1($Ni^2$); 873.5($Ni^3$) | - |
| ОГ-ПАНИ-Mn | 284.8(C–C/C=C/C-H); 285.8 (C-N); 286.6 (C–O/C=N); 288.6 (C=O); | 398.2 (=N-); 399.6 (-NH-); 401.6 (положительно заряженный азот =N+) [140,141] | - | 637 ($Mn^0$); 640($Mn^{2+}$); 643 ($Mn^{4+}$) |

*Метод Мотта-Шоттки* позволяет изучать электрохимические процессы на границе раздела полупроводник/электролит, протекающие с участием поверхности электрода, оценивать плотность заряда и потенциал плоских зон, а также определять тип проводимости. Ёмкость двойного электрического слоя достаточно велика по сравнению с ёмкостью пространственного заряда, чтобы ею можно было пренебречь. Измеряемая ёмкость $C$ будет определяться распределением заряда на границе раздела электрод/раствор. Теория Мотта-Шоттки позволяет оценить концентрацию носителей заряда и потенциал плоских зон с помощью уравнения [142]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 e N_D}\left(V - V_{\text{fb}} - {kT}/{e}\right), \quad (4)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость полупроводника (здесь она была определена экспериментально), $\varepsilon_0$ – диэлектрическая проницаемость вакуума (8,854 • $10^{-12}$ Ф/м), $e$ – заряд электрона, $N_D$ – плотность доноров в плёнке, $V$ – приложенный потенциал, $V_{\text{fb}}$ – потенциал плоских зон, $k$ – постоянная Больцмана, $T$ – температура.

Потенциал плоских зон $V_{\text{fb}}$ для полупроводника n-типа соответствует потенциалу края зоны проводимости [143]. Потенциал плоских зон определяется в области высоких частот, чтобы избежать частотной зависимости. Значения $V_{\text{fb}}$ были оценены по пересечению прямых линий зависимости $1/C^2$ от V в точке, отвечающей за мелкий донорный уровень. Плотность доноров $N_D$ рассчитывается по следующему уравнению:

$$\mathrm{N_D} = \left(\frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 \mathrm{e}}\right)\left[\frac{\mathrm{d}(\mathrm{C}^{-2})}{\mathrm{dV}}\right]^{-1}, \quad (5)$$

где $\left[\frac{\mathrm{d}(\mathrm{C}^{-2})}{\mathrm{dV}}\right]$ можно оценить по наклону линейной части графика Мотта-Шоттки.

Потенциал плоской зоны оценивался по схождению экстраполяционных прямых на трёх частотах: 526, 688, 900 Гц. Графики Мотта-Шоттки для исследуемых электродов (рисунок 5.6) были построены нами при частоте 526 Гц. Участок графика в диапазоне приложенного потенциала был выбран для

отображения области, отвечающей за мелкий уровень доноров. Графики всех образцов содержат линейные участки с положительным наклоном, что указывает на поведение полупроводника *n*-типа [А22, 142].

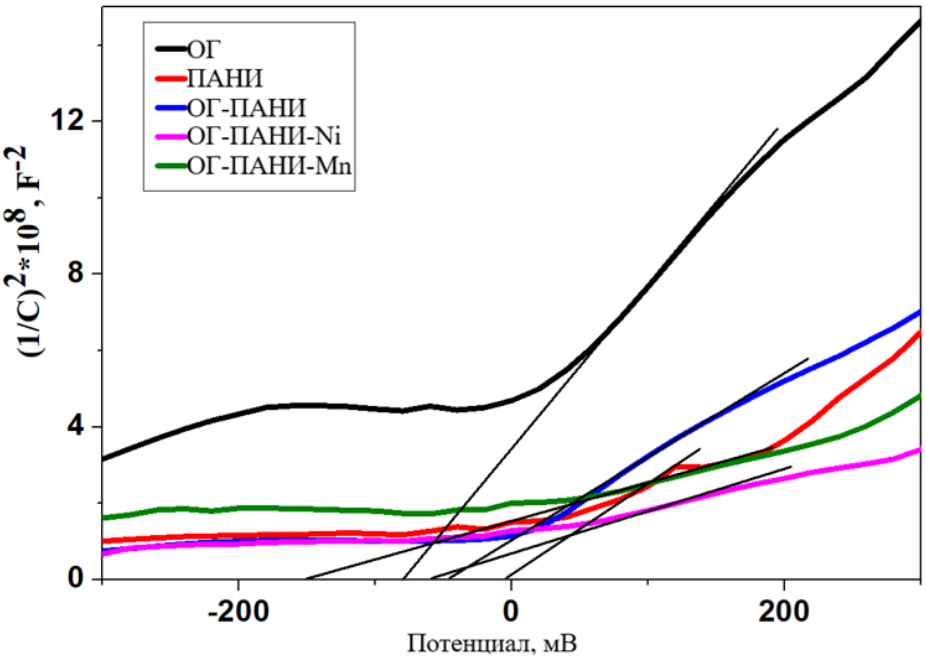



Рисунок 5.6 – Графики Мотта-Шоттки при частоте 526 Гц.

Линейные участки с положительным наклоном, что указывает на поведение полупроводника *n*-типа.

Таблица 5.2 – Диэлектрическая проницаемость

| Тип электродного материала | ε′ (на частоте 800 Гц) |
|---|---|
| ОГ | 13,60 |
| ПАНИ | 9,30 |
| ОГ-ПАНИ | 6243,5 |
| ОГ-ПАНИ-Ni | 3887,2 |
| ОГ-ПАНИ-Mn | 17801,9 |

Таблица 5.3 – Результаты анализа методом Мотта-Шоттки

| | $N_d$, см$^{-3}$ | $V_{fb}$, В |
|---|---|---|
| ОГ | 2,33E+10 | -0,98 |
| ПАНИ | 4,78E+10 | -0,27 |
| ОГ-ПАНИ | 9,02E+07 | -0,44 |
| ОГ-ПАНИ-Ni | 3,74E+08 | -1,87 |
| ОГ-ПАНИ-Mn | 8,56E+07 | -1,32 |

Значения диэлектрической проницаемости (таблица 5.2) были определены нами на основе экспериментов с переменным током при частоте 526 Гц. Анализ результатов (таблица 5.3) показывает, что модифицирование бинарного композита ионами марганца или никеля приводит к закономерному снижению величины потенциала плоских зон ($V_{fb}$) по сравнению с исходной матрицей ОГ-ПАНИ. Наблюдаемое при этом локальное уменьшение концентрации основных носителей заряда (электронов) в области пространственного заряда обусловлено компенсацией донорных центров акцепторными ловушками.

Роль таких энергетических капканов для свободных электронов выполняют узлы координационной сшивки иминных групп полимера с катионами металлов и дефектами оксида графена, что приводит к локализации электронной плотности при сохранении общего n-типа проводимости рабочей поверхности электродов. Значения потенциала плоских зон варьировались от -1,87 до -0,27 В (см. таблицу 5.3). Добавление марганца или никеля приводит к снижению $V_{fb}$ по сравнению с композитом ОГ-ПАНИ. Уменьшение концентрации носителей заряда (электронов) в композитах может быть обусловлено образованием «дырок» в местах «сшивки» ПАНИ с оксидом графена. Увеличение электропроводности может быть обусловлено увеличением подвижности носителей заряда за счёт перколяционных эффектов структуры волокон при подаче напряжения на электрод. Добавление металлов приводит к образованию дополнительных кластеров, изолированных композитом, что способствует увеличению ёмкости материала, но не вносит существенного вклада в увеличение концентрации носителей заряда.

Более сильный изгиб зон на границе раздела электрода и электролита ускоряет перенос электронов к поверхности, обеспечивая более быстрое разделение заряда образующихся электронов и «дырок» [145]. С точки зрения применения в суперконденсаторах следует отметить, что электроды с *n*-типом проводимости имеют более высокую ёмкость и более короткое время заряда-разряда.

При сопоставлении экспериментальных результатов необходимо отметить выраженное численное расхождение между значениями концентрации носителей заряда, полученными методом Холла для объёмных порошковых образцов (см. таблицы 3.1 и 4.1), и эффективной концентрацией доноров $N_D$, рассчитанной методом Мотта–Шоттки для гетероструктурированных электродов (см. таблица 5.3). Данный эффект не является ошибкой эксперимента, а имеет глубокую физическую природу и обусловлен двумя ключевыми факторами.

*Во-первых*, четырёхзондовый метод Холла регистрирует истинную объемную концентрацию свободных носителей (поляронов и электронов), беспрепятственно транспортируемых по непрерывным перколяционным путям сопряжённых цепей полианилина и проводящих плоскостей оксида графена в монолитной таблетке. Напротив, метод Мотта–Шоттки зондирует исключительно узкую область пространственного заряда (ОПЗ) на границе раздела фаз «высокопористый композит / жидкий щелочной электролит (NaOH)». Введение диэлектрического связующего ПВДФ при формировании рабочего слоя электрода приводит к частичной изоляции отдельных нановолокон, а ионы электролита эффективно экранируют свободные носители. В результате метод Мотта–Шоттки фиксирует лишь долю поверхностных донорных состояний, непосредственно участвующих в формировании двойного электрического слоя, что даёт так называемую «эффективную» концентрацию $N_D$.

*Во-вторых*, в рамках теории Мотта–Шоттки расчёт плотности доноров обратно пропорционален квадрату величины диэлектрической проницаемости. При первичной обработке данных в расчетную формулу были подставлены экспериментально определенные низкочастотные значения проницаемости композитов $\varepsilon' \approx (6244–1780)$, обусловленные межфазной поляризацией Максвелла–Вагнера–Силларса на гетерограницах ПАНИ/ОГ. Указанные значения имеют релаксационную емкостную природу и не отражают истинную

объемную проницаемость полимерной матрицы $\varepsilon_\infty \approx (5–15)$. (*Примечание:* при пересчёте с использованием $\varepsilon\infty$ значения $N_D$ возрастают на 2–3 порядка, однако все равно не достигают объёмных значений по Холлу, что подтверждает поверхностный характер измерений).

Таким образом, наблюдаемое различие в несколько порядков носит методологический характер: метод Холла характеризует макроскопический электронный транспорт в объеме материала, тогда как метод Мотта–Шоттки отражает локальное распределение потенциала и эффективного заряда в ОПЗ на границе с электролитом. Это подтверждает сложную надмолекулярную организацию разработанных нанокомпозитов и обосновывает корректность их применения в качестве эффективных псевдо-ёмкостных сред.

## 5.2 Определение ёмкостных характеристик электродов с рабочей поверхностью на основе композитов ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Me

Морфология композитов ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Me, осаждённых на подложке из никелевой пены НП методом электроосаждения, отличается от морфологии порошковых композитов вследствие предварительной ультразвуковой обработки. Осаждение происходит в виде тонкой, пористой, непрерывной плёнки, равномерно покрывающей поверхность подложки. В структуру плёнки включены редкие сферические агломераты размером 50–400 нм. Для композита ОГ-ПАНИ-Mn наблюдается более совершенная плёнка с более мелкими агломератами чем для композита ОГ-ПАНИ-Ni.

Формирование композитной гетероструктуры ОГ-ПАНИ на никелевой пене (ПН) было подтверждено методом порошковой рентгеновской дифракции (PXRD). На дифрактограммах образцов композита ОГ-ПАНИ и композита с металлом на примере ОГ-ПАНИ-Ni (рисунок 5.8, а), синтезированных на поверхности НП, зафиксированы три дифракционных пика при углах 45°, 52° и 77°, соответствующих плоскостям (111), (200) и (220) подложки из никелевой пены. После нанесения слоя ОГ-ПАНИ на поверхность никелевой пены

дифракционные пики подложки также наблюдаются, они полностью идентичные пикам подложки, различия состоят только в интенсивности пиков. Это свидетельствует об образовании сверхтонкого покрытия из композитного материала ОГ-ПАНИ на поверхности никеля. Этот вывод также подтверждается данными растровой электронной микроскопии (РЭМ) (рисунок 5.7).

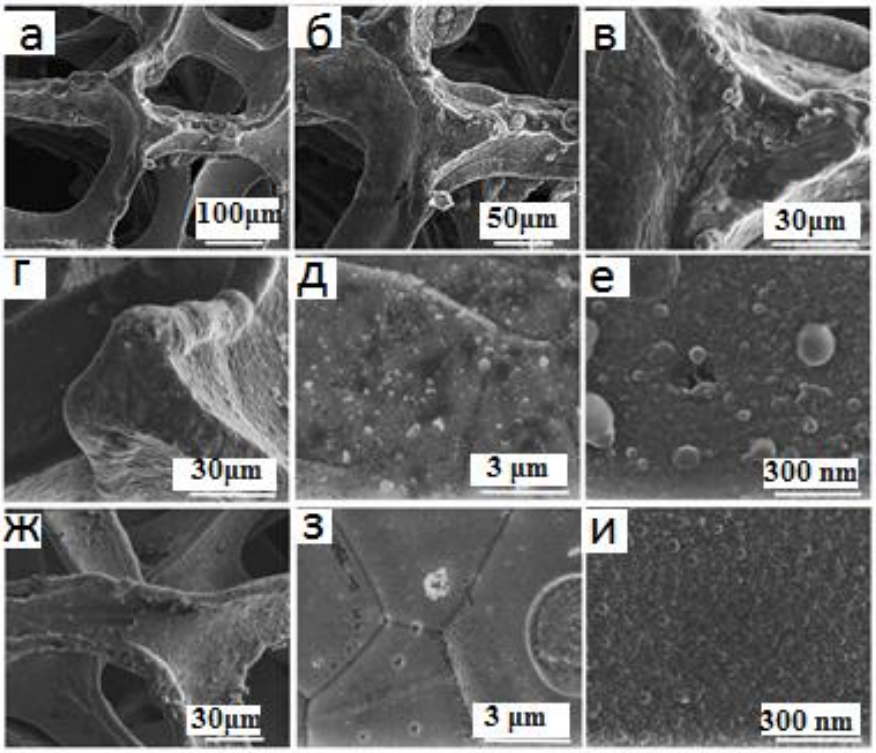



Рисунок 5.7 РЭМ изображения ОГ-ПАНИ (а-в), ОГ-ПАНИ-Ni (г-е) и ОГ-ПАНИ-Mn (ж-и), осаждённых на подложку из никелевой пены (НП).

Спектры комбинационного рассеяния (рисунок 5.8) для электродов ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Me (Ni или Mn) имеют схожий вид и демонстрируют два характерных пика при 1344 и 1590 $см^{-1}$ [А3], соответствующих полосам D и G.

Сдвига линий или изменения их ширины практически не наблюдается. Различия в фоновом сигнале, уровне шума и проявлении отдельных слабых линий в обоих спектрах могут быть обусловлены плотностью нанесения композита на электрод. Также наблюдается некоторое различие в соотношении интенсивностей двух основных полос (G и D) для образцов в виде порошка и в виде электродного покрытия: для материалов электрода отношение $I_D/I_G$

оказывается ниже, чем для порошкообразных образцов. Это можно объяснить тем, что процесс нанесения композита на электрод происходит в кислой среде. В таких условиях возможно травление наиболее дефектных участков структуры листов оксида графена, что приводит к снижению интенсивности полосы D.

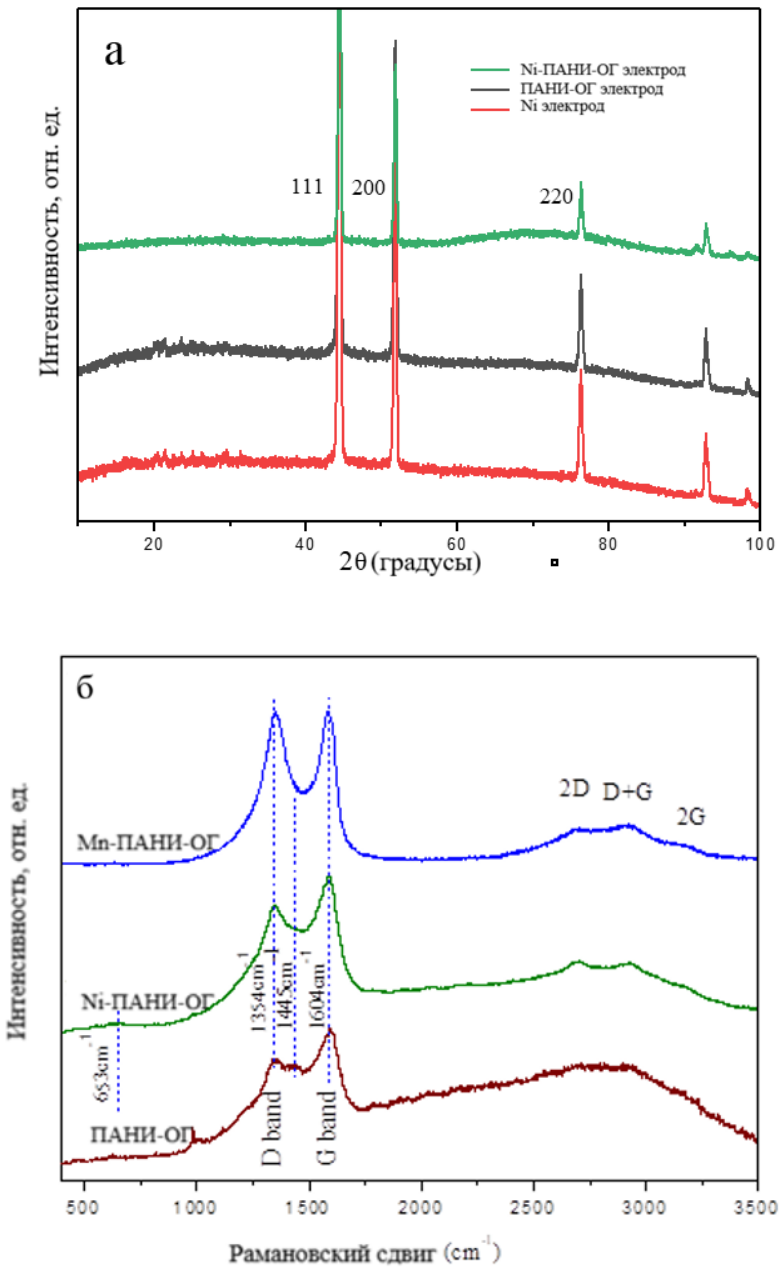



Рисунок 5.8 – Дифрактограммы (дифракционные пики 111, 200, 220) (а) и спектры комбинационного рассеяния (полосы D и G, соответствующие 1344 и 1590 $см^{-1}$,) (б) электродов, с нанесёнными композитами ОГ-ПАНИ, ОГ-ПАНИ-Mn, ОГ-ПАНИ-Ni.

Электрохимические свойства нанокомпозитов ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Me были дополнительно исследованы нами в работе [А22] *методами циклической вольтамперометрии* (ЦВА) *и гальваностатического заряда/разряда* (ГЗР) в трёхэлектродной ячейке с использованием электролита 3,5 М NaOH. Наличие окислительно-восстановительных пиков на вольтамперограммах ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Me (рисунок 5.9) свидетельствует о протекании фарадеевских реакций на границе раздела электрод–электролит. Преобладающими являются фарадеевские реакции, характерные для ПАНИ. Наблюдаемая пара окислительно-восстановительных пиков обусловлена переходом ПАНИ между полупроводниковым состоянием (лейкоэмеральдин) и проводящим состоянием (эмеральдин) [144]. При этом введение металлов в состав композита приводит к увеличению высоты пиков. Плотность окислительно-восстановительного тока заметно возрастает с увеличением скорости развёртки потенциала [147], что указывает на идеальное емкостное поведение и высокую скорость переноса электронов и ионов.

Удельная ёмкость оценивалась по разрядным кривым в соответствии с уравнением (6):

$$C_m = I * {}^{t}/_{(\Delta V * m)}, \quad (6)$$

где $C_m$ - удельная ёмкость в Ф/г, $I$ - ток разряда в А, $\Delta V$ =0,5 В (потенциальное окно), $m$ - масса активного материала в электроде.

Пики восстановления для электродов ОГ-ПАНИ величиной 0,37 В и ОГ-ПАНИ-Ni величиной 0,22 В смещались, соответственно, в отрицательную и положительную области при увеличении скорости развертки потенциала, что обусловлено сопротивлением электродов. Кривые гальваностатического заряда-разряда электродов ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Ni (рисунок 5.9, а и б) при различных плотностях тока имеют нелинейный характер кривых заряда и разряда подтверждает псевдо-ёмкостную природу электродов на основе ПАНИ, обусловленную протеканием окислительно-восстановительных реакций [148], что согласуется с данными циклической вольтамперометрии.

Минимальная плотность тока, необходимая для получения симметричной кривой заряда-разряда, составляет 30 А/г для образца ОГ-ПАНИ и 40 А/г для образца ОГ-ПАНИ-Ni. Очевидно, что при одинаковой плотности тока время заряда-разряда для электродов ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Ni различается, что указывает на разную удельную ёмкость.

Установлено, что при плотности тока $j$ = 40 А/г электрод ОГ-ПАНИ-Ni обладает большей удельной ёмкостью (4480 Ф/г) по сравнению с образцом ОГ-ПАНИ (2560 Ф/г). В работе [146] для суперконденсатора на основе нанокомпозитной пленки из электрохимически восстановленного оксида графена и полианилина было получено значение удельной емкости, равное лишь 1084 Ф/г.

Электрохимические исследования (рисунки 5.9, 5.10) показали, что композитный электрод ОГ-ПАНИ-Ni обладает высокой ёмкостью 4480 Ф/г при плотности тока 40 А/г, в то время как у марганец-содержащих электродов ёмкость не превышала 800 Ф/г [А3].

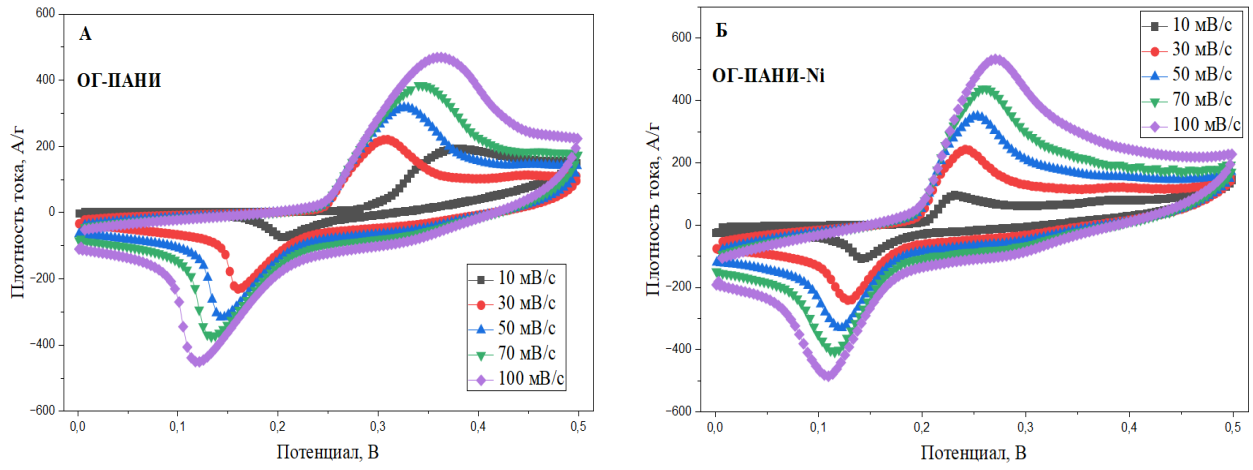



Рисунок 5.9 – Вольтамперометрические кривые при различной скорости развёртки; ОГ-ПАНИ (а) и ОГ-ПАНИ-Ni (б).

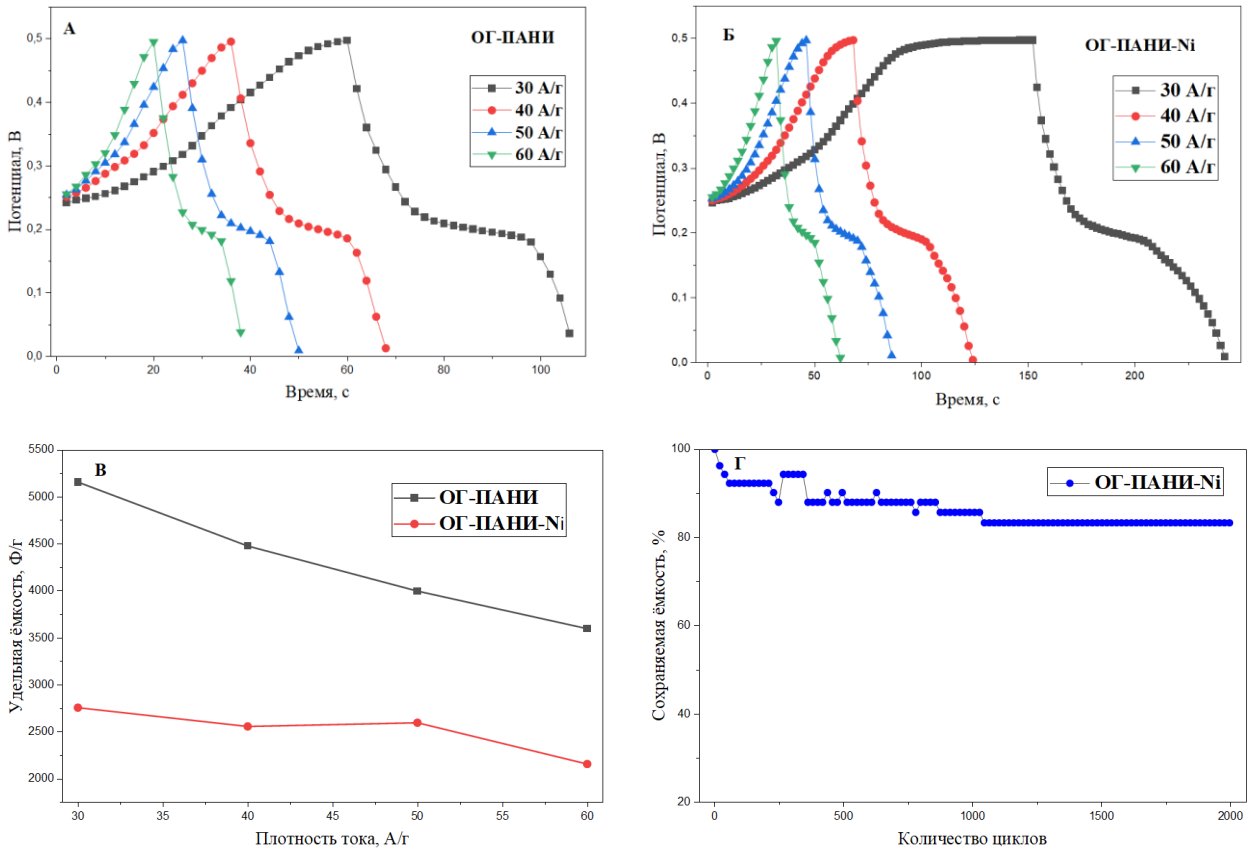



Рисунок 5.10 – Кривые заряда-разряда ОГ-ПАНИ (а) и ОГ-ПАНИ-Ni (б), зависимость удельной ёмкости от плотности тока (в) и стабильность электрода ОГ-ПАНИ-Ni (г).

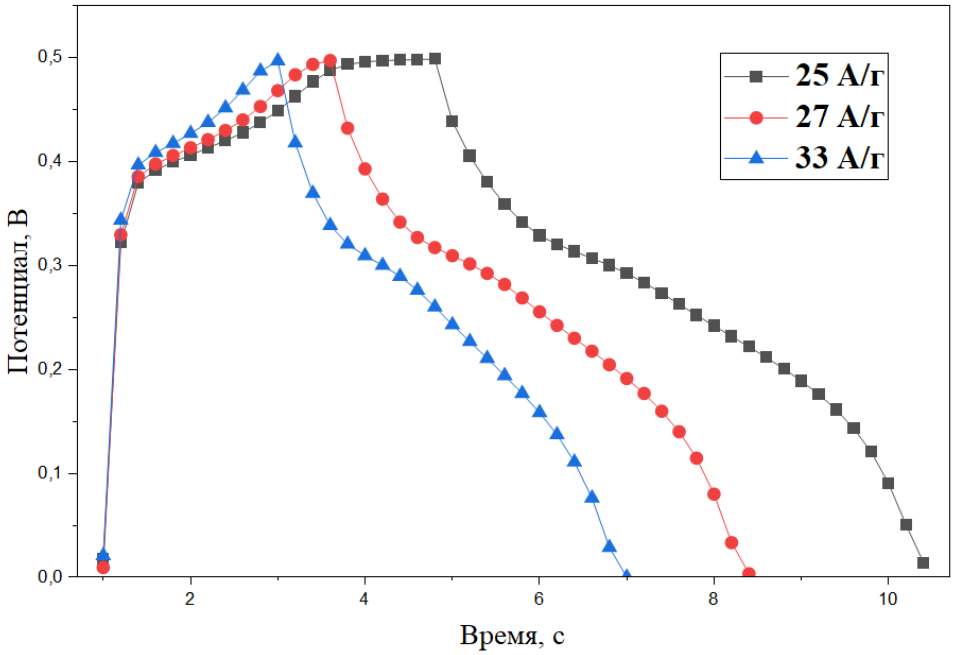



Рисунок 5.11 – Гальваностатические кривые заряда-разряда ОГ-ПАНИ-Mn.

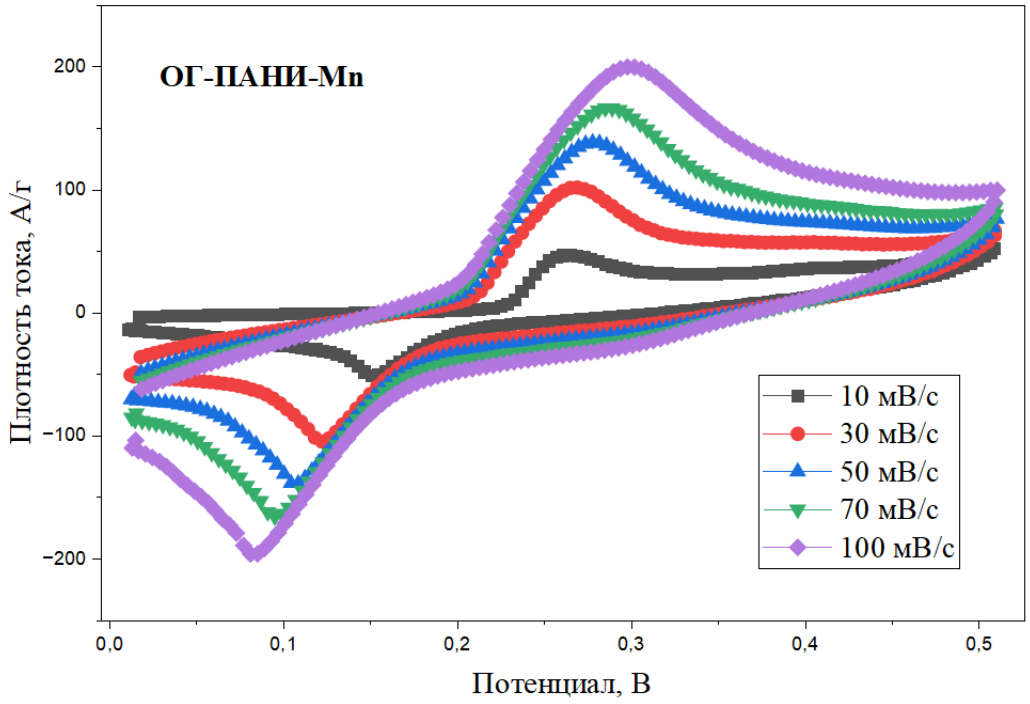



Рисунок 5.12 – Вольтамперометрические кривые при различной скорости развёртки для образца ОГ-ПАНИ-Mn.

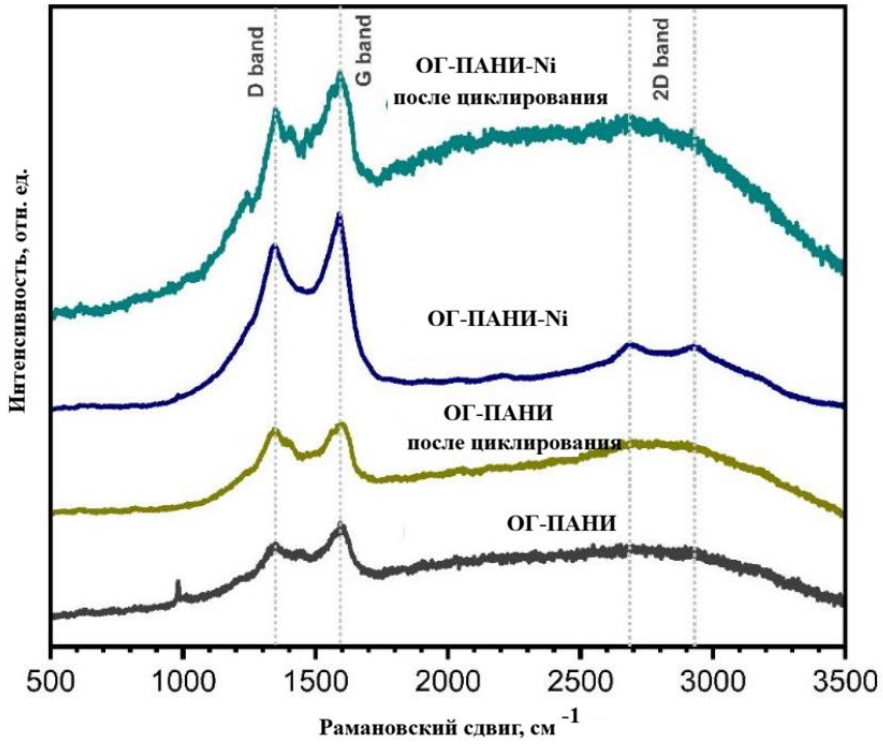



Рисунок 5.13 – Рамановские спектры электродов ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Ni до и после циклирования.

Для анализа структуры электродов после циклирования были измерены спектры комбинационного рассеяния (рисунок 5.13) на примере электрода ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Ni до и после циклирования.

Для электрода ОГ-ПАНИ наблюдается увеличение отношения интенсивностей Id/Ig, что свидетельствует о незначительном росте числа дефектов. Сдвигов частот линий не обнаружено, что подтверждает относительную стабильность структуры. В структуре электрода ОГ-ПАНИ-Ni изменений и увеличения числа дефектов не зафиксировано, что указывает на более высокую стабильность структуры в присутствии никеля.

Результаты структурной диагностики рабочей поверхности электродов на основе композитов ОГ-ПАНИ и ОГ-ПАНИ-Me (Mn или Ni), определенные механизмы их проводимости методом Мотта-Шоттки и измеренная электрохимическая активность методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряда/разряда позволили сформулировать ***четвёртое*** научное положение:

**4.** Полупроводниковые рабочие поверхности электродов, сформированные методом механического нанесения оксида графена, полианилина, композитов оксид графена-полианилин, оксид графена-полианилин-металл обладают устойчивым электронным *n*-типом проводимости, кроме того наблюдаемое при введении металлов отрицательное смещение потенциала плоских зон и снижение эффективной концентрации доноров в приповерхностном слое обусловлены эффектом компенсации донорных состояний акцепторными ловушками в виде координационных узлов металл–азот, локализующих электронную плотность в области пространственного заряда.

## Заключение

Проведённые исследования позволили получить следующие основные результаты и выводы.

1. Взаимодополняющим комплексом методов было установлено формирование композита ОГ-ПАНИ, в котором нановолокона ПАНИ плотно обёрнуты вокруг агломерированных нанолистов ОГ, при этом ОГ интегрирован в структуру ПАНИ с меньшим параметром межплоскостных расстояний.

2. Анализ ширины запрещённой зоны методом Тауца показал, что её значения составляют *Eg* – 2,7 эВ для ОГ, *Eg* – 3,8 эВ для полианилина, *Eg* – 3,5 эВ для композита оксид графена-полианилин (ОГ-ПАНИ), а увеличение содержания оксида графена в образцах композитов приводит к уменьшению ширины запрещённой зоны в ОГ-ПАНИ на 0.3 эВ не вызывая существенных изменений в структуре композита.

3. Электрическая проводимость композита ОГ-ПАНИ $\sigma$ – 1,16 $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$ выше, чем у его компонентах - оксида графена $\sigma$ – $1{,}12\cdot10^{-4}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$ и полианилина $\sigma$ – $1{,}1\cdot10^{-7}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$ - за счёт межплоскостных взаимодействий между полимерной основой и нанолистами оксида графена.

4. Оба композита ОГ-ПАНИ-Me и с Ni, и с Mn имеют развитую морфологию, демонстрируя нановолокна, нанолисты и сферические цветоподобные агломераты, которые у ОГ-ПАНИ-Ni более многочисленны и меньше по размеру (в пределах 2–3 мкм), чем в ОГ-ПАНИ-Mn (в пределах 4–5 мкм). Такая структура сокращает миграцию ионов, пути диффузии и проникновение ионов между электроактивным материалом и электролитом, улучшая электрохимическое поведение конечного нанокомпозита.

5. В модельных двойных соединениях ОГ- Me (Mn или Ni) и ПАНИ-Me (Mn или Ni) образовываются новые фазы при взаимодействии металлов с оксидом графена, в то время как при взаимодействии полианилина с металлами новых фаз не образуется.

6. При формировании композита ОГ-ПАНИ-Me (Mn или Ni) ионы металлов Mn или Ni произвольно распределены в структуре ОГ-ПАНИ и не образуют кристаллических фаз, а в виде ионов интегрируются с ней за счёт ковалентного взаимодействия катионов металла с азотной группой.

7. В результате формирования композита ОГ-ПАНИ-Me (Mn или Ni) наблюдается упорядочение структуры, приводящее к уменьшению локализованных состояний в запрещённой зоне, способствуя увеличению её ширины в ОГ-ПАНИ-Me (Mn или Ni) по сравнению с ОГ-ПАНИ.

8. Допирование металлами Mn или Ni снижает удельную проводимость композитов ОГ-ПАНИ-Ni до $\sigma$ – 0,58 $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$, ОГ-ПАНИ-Mn до $\sigma$ – 0,78 $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ по сравнению с базовым ОГ-ПАНИ, удельная проводимость которого $\sigma$ – 1,16 $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$. При этом, согласно данным измерений методом Холла, концентрация носителей заряда возрастает, что указывает на то, что падение проводимости вызвано резким снижением подвижности носителей $\mu$ – 0,21 и 0,36 $см^2/В \cdot с$ для Ni и Mn, соответственно, против 1,2 $см^2/В \cdot с$ для ОГ-ПАНИ из-за рассеяния на дефектах и ионах металлов.

9. В композитах ОГ-ПАНИ, ОГ-ПАНИ-Ni и ОГ-ПАНИ-Mn наблюдаются области аномальной дисперсии при $f$ - 170, 350 и 700 Гц, вызванные процессами перестройки внутренних межатомных связей при формировании композитов, осуществлением дальней электропроводности через контакт частица-частица, что обеспечивает рост проводимости, при этом активное сопротивление на этих частотах уменьшается, а реактивное сопротивление, соответственно, увеличивается.

10. В рабочей поверхности электродов ОГ-ПАНИ наблюдается взаимодействие компонент композита через заряженные аминогруппы, а в композитах ОГ-ПАНИ-Ni и ОГ-ПАНИ-Mn через заряженные иминные группы, при этом количество заряженных азотных групп увеличивается для ОГ-ПАНИ-Mn по сравнению с ОГ-ПАНИ-Ni, что увеличивает количество носителей заряда в композите с Mn.

11. Методом Мотта - Шоттки определено, что рабочие поверхности электродов оксида графена, полианилина и композитов ОГ-ПАНИ, ОГ-ПАНИ-Me (Mn или Ni) обладают n-типом проводимости.

12. Электрохимическими исследованиями электродов показано, что композитный электрод ОГ-ПАНИ-Ni обладает высокой удельной ёмкостью *C* - 4480 Ф/г при плотности тока *j* – 40 А/г, в то время как у ОГ-ПАНИ-Mn электрода удельная ёмкость не превышает *C* - 800 Ф/г.

13. В композите ОГ-ПАНИ-Me потенциал плоских зон смещается в сторону более отрицательных значений в сравнении с ОГ-ПАНИ, а концентрация носителей заряда уменьшается. Обнаруженное снижение концентрации свободных электронов связано с эффектом компенсации донорных состояний акцепторными ловушками на межфазных границах разделов, возникающих при координационном взаимодействии катионов металлов с азотсодержащими фрагментами полимера, что не нарушает исходный n-тип проводимости рабочих поверхностей исследуемых электродов.

## Список цитированной литературы

1. Вольфкович, Ю. М. Суперконденсаторы: проблемы и перспективы развития / Ю. М. Вольфкович // Успехи химии. – 2022. – Т. 91, № 8. – С. RCR5044. – DOI:.

2. Деньщиков, К. К. Наборные суперконденсаторы нового поколения / К. К. Деньщиков // Альтернативная энергетика и экология. – 2019. – № 7–9 (291–293). – С. 97–105. – DOI: 10.15518/isjaee.2019.07-09.097-105. – EDN: YYFHTM.

3. Öztuna, F. E. S. Layer-by-layer grown electrodes composed of cationic $Fe_3O_4$ nanoparticles and graphene oxide nanosheets for electrochemical energy storage devices / F. E. S. Öztuna, O. Ünal, E. Erdem [et. al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Vol. 123, № 6. – P. 3393–3401. – DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b11772.

4. Najib, S. Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: mini review / S. Najib, E. Erdem // Nanoscale Advances. – 2019. – Vol. 1, № 8. – P. 2817–2827. – DOI: 10.1039/C9NA00345B.

5. Takeuchi, E. S. Anode passivation and electrolyte solvent disproportionation: Mechanism of ester exchange reaction in lithium-ion batteries / E. S. Takeuchi, H. Gan, M. Palazzo [et. al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2008. – DOI: 10.1149/2.0071808jes.

6. Repp, S. Synergetic effects of $Fe^{3+}$ doped spinel $Li_4Ti_5O_{12}$ nanoparticles on reduced graphene oxide for high surface electrode hybrid supercapacitors / S. Repp, E. Harputlu, S. Gurgen [et. al.] // Nanoscale. – 2018. – Vol. 10, № 4. – P. 1877–1884. – DOI: 10.1039/C7NR08190A.

7. Баскаков, С. А. Новые композитные материалы на основе восстановленного оксида графена и полианилина для электродов суперконденсаторов высокой емкости / С. А. Баскаков, Ю. М. Шульга, Ю. В. Баскакова [et. al.] // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2012. – № 12 (116). – С. 66–76.

8. Yang, D. Application of Nanocomposites for Supercapacitors: Characteristics and Properties / D. Yang // Nanocomposites – New Trends and Developments / ed. by F. Ebrahimi. – Rijeka: InTech, 2012. – P. 20–55. – DOI: https://doi.org/10.5772/50409.

9. Salvatierra, R. V. Carbon nanotube/polyaniline nanocomposites: Electronic structure, doping level and morphology investigations / R. V. Salvatierra, G. Zitzer, S.-A. Savu [et. al.] // Synthetic Metals. – 2015. – Vol. 203. – P. 16–21. – DOI: 10.1016/j.synthmet.2015.01.034.

10. Singh, G. Fabrication of Symmetric Polyaniline/Nano-Titanium Dioxide/Activated Carbon Supercapacitor Device in Different Electrolytic Mediums: Role of High Surface Area of Carbon and Facile Interactions with Nano-Titanium Dioxide for High-Performance Supercapacitor / G. Singh, Y. Kumar, S. Husain // Energy Technology. – 2023. – Vol. 11, № 1. – Art. 2200931. – DOI: https://doi.org/10.1002/ente.202200931.

11. Savić, M. Carbonization of MOF-5/Polyaniline Composites to N, O-Doped Carbon/ZnO/ZnS and N, O-Doped Carbon/ZnO Composites with High Specific Capacitance, Specific Surface Area and Electrical Conductivity / M. Savić, A. Janošević Ležaić, N. Gavrilov [et. al.] // Materials. – 2023. – Vol. 16, № 3. – Art. 1018. – DOI: https://doi.org/10.3390/ma16031018.

12. Kong, L.-B. Facile approach to prepare loose-packed cobalt hydroxide nano-flakes materials for electrochemical capacitors / L.-B. Kong, J.-W. Lang, M. Liu [et. al.] // Journal of Power Sources. – 2009. – Vol. 194, № 2. – P. 1194–1201. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.06.016.

13. Lang, J.-W. A facile approach to the preparation of loose-packed $Ni(OH)_2$ nanoflake materials for electrochemical capacitors / J.-W. Lang, L.-B. Kong, W.-J. Wu [et. al.] // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2009. – Vol. 13, № 2. – P. 333–340. – DOI: 10.1007/s10008-008-0560-0.

14. Patil U., M. Characterization of honeycomb-like "β-$Ni(OH)_2$" thin films synthesized by chemical bath deposition method and their supercapacitor application /

U. M. Patil, K. V. Gurav, V. J. Fulari [et. al.] // Journal of Power Sources. – 2009. – Vol. 188, № 1. – P. 338–342. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.11.136

15. Bao, E. Advanced hybrid supercapacitors assembled with CoNi LDH nanoflowers and nanosheets as high-performance cathode materials / E. Bao, X. Ren, Y. Wang [et. al.] // Journal of Energy Storage. – 2024. – Vol. 82. – Art. 110535. – DOI: 10.1016/j.est.2024.110535

16. Yuan, C. Facile synthesis and self-assembly of hierarchical porous NiO nano/micro spherical superstructures for high-performance supercapacitors / C. Yuan, X. Zhang, L. Su [et. al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2009. – Vol. 19, № 32. – P. 5772–5777. – DOI: 10.1039/B902221J.

17. Nam, K.-W. Pseudocapacitive properties of electrochemically prepared nickel oxides on 3-dimensional carbon nanotube film substrates / K.-W. Nam, K.-H. Kim, E.-S. Lee [et. al.] // Journal of Power Sources. – 2008. – Vol. 182, № 2. – P. 642–652. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.03.090.

18. Chen, S. Shape-Controlled Synthesis of One-Dimensional $MnO_2$ via a Facile Quick-Precipitation Procedure and Its Electrochemical Properties / S. Chen, J. Zhu, Q. Han [et. al.] // Crystal Growth & Design. – 2009. – Vol. 9, № 10. – P. 4356–4361. – DOI: 10.1021/cg900223f

19. Wang, Y. Electrophoretic Deposition of Manganese Dioxide–Multiwalled Carbon Nanotube Composites for Electrochemical Supercapacitors / Y. Wang, I. Zhitomirsky // Langmuir. – 2009. – Vol. 25, № 17. – P. 9684–9689. – DOI: 10.1021/la900937e

20. Ko, J. M. Electrochemical properties of $MnO_2$/carbon nanotube composite electrodes for supercapacitor applications / J. M. Ko, K. M. Kim // Materials Chemistry and Physics. – 2009. – Vol. 114, № 2–3. – P. 837–841. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.10.047.

21. Myasoedova, T. N. Effect of Nickel and Manganese Doping on the Structure, Morphology and the Electrochemical Performance of the Silicon-Carbon Films / T. N. Myasoedova, M. N. Grigoryev, T. S. Mikhailova // Journal of Alloys and

Compounds. – 2021. – Vol. 855, № 2. – Art. 157504. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.157504.

22. Мясоедова, Т. Н. Structure and Electrochemical Properties of PANI/$ZrO_x$ and PANI/$SiO_x$ Composites / Т. Н. Мясоедова, Т. А. Моисеева, М. А. Кременная [и др.] // Journal of Electronic Materials. – 2020. – Vol. 49, № 8. – P. 4707–4713. – DOI: 10.1007/s11664-020-08170-2

23. Sun, H. Sonochemical synthesis of battery-type $ZnCo_2O_4$ electrode material with huge specific surface area for advanced hybrid supercapacitors / H. Sun, Y. Miao, G. Wang [et. al.] // Journal of Energy Storage. – 2024. – Vol. 76. – Art. 109780. – DOI: 10.1016/j.est.2023.109780.

24. Liu, Y. Nanosheet-assembled porous $MnCo_2O_{4.5}$ microflowers as electrode material for hybrid supercapacitors and lithium-ion batteries / Y. Liu, X. Du, Y. Li [et. al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2022. – Vol. 627. – P. 815–826. – DOI: 10.1016/j.jcis.2022.07.105

25. Y. Fang, Self-supported supercapacitor membranes: Polypyrrole-coated carbon nanotube networks enabled by pulsed electrodeposition / Y. Fang, J. Liu, D. J. Yu [et. al.] // Journal of Power Sources. – 2010. – Vol. 195, № 2. – P. 674–679. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.07.033.

26. Roberts, M. E. High specific capacitance conducting polymer supercapacitor electrodes based on poly(tris(thiophenylphenyl)amine) / M. E. Roberts, D. R. Wheeler, B. B. McKenzie [et. al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2009. – Vol. 19, № 38. – P. 6977–6979. – DOI: 10.1039/B916666A

27. Zhang, K. Graphene/Polyaniline Nanofiber Composites as Supercapacitor Electrodes / K. Zhang, L. L. Zhang, X. S. Zhao [et. al.] // Chemistry of Materials. – 2010. – Vol. 22, № 4. – P. 1392–1401. – DOI: 10.1021/cm902876u

28. Eftekhari, A. Polyaniline supercapacitors / A. Eftekhari, L. Li, Y. Yang // Journal of Power Sources. – 2017. – Vol. 347. – P. 86–107. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.02.054.

29. Wang, H. $Ni(OH)_2$ nanoplates grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials / H. Wang, H. S. Casalongue, Y. Liang,

H. Dai // Journal of the American Chemical Society. – 2010. – Vol. 132, № 21. – P. 7472–7477. – DOI: 10.1021/ja102267j.

30. Bao, E. Facile preparation of $SnS_2$ nanoflowers and nanoplates for the application of high-performance hybrid supercapacitors / E. Bao, J. Sun, Y. Liu [et. al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – Vol. 47, № 92. – P. 39204–39214. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.09.081.

31. Plugotarenko, N. K. The Effect of the Electrolyte Concentration on the Charge Transfer at the Electrolyte/Silicon-Carbon Interface: Electrochemical Impedance Spectrometry Study / N. K. Plugotarenko, T. N. Myasoedova, I. Yu. Bogush // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2021. – Vol. 135. – Art. 106121. – DOI: 10.1016/j.mssp.2021.106121.

32. Горшков, Н. В. Электрод для суперконденсатора на основе электрохимически синтезированного многослойного оксида графена / Н. В. Горшков, Е. В. Яковлева, В. В. Краснов [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т. 94, № 3. – С. 388–396. – DOI: 10.31857/S0044461821030142

33. Шульга, Ю. М. Углеродные наноструктуры, восстановленные из оксида графита, как материалы для электродов суперконденсаторов / Ю. М. Шульга, Н. Ю. Шульга, Ю. Н. Пархоменко // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2014. – Т. 17, № 3. – С. 157–167. – DOI: 10.17073/1609-3577-2014-3-157-167.

34. Shao, Y. Graphene-based materials for flexible supercapacitors / Y. Shao, M. F. El-Kady, L. J. Wang [et. al.] // Chemical Society Reviews. – 2015. – Vol. 44, № 11. – P. 3639–3665. – DOI: 10.1039/C4CS00316K.

35. Huang, X. Graphene-based composites / X. Huang, X. Qi, F. Boey, H. Zhang // Chemical Society Reviews. – 2012. – Vol. 41, № 2. – P. 666–686. – DOI: 10.1039/C1CS15078B.

36. Hung, W.-S. Tuning the interlayer spacing of forward osmosis membranes based on ultrathin graphene oxide to achieve desired performance / W.-S. Hung, Y.-H. Chiao, A. Sengupta [et. al.] // Carbon. – 2019. – Vol. 142. – P. 337–345. – DOI: 10.1016/j.carbon.2018.10.058.

37. Dreyer, D. R. Harnessing the chemistry of graphene oxide / D. R. Dreyer, A. D. Todd, C. W. Bielawski // Chemical Society Reviews. – 2014. – Vol. 43, № 15. – P. 5288–5301. – DOI: 10.1039/C4CS00060A.

38. Muschi, M. Progress and challenges of graphene oxide/metal-organic composites / M. Muschi, C. Serre // Coordination Chemistry Reviews. – 2019. – Vol. 387. – P. 262–272. – DOI: 10.1016/j.ccr.2019.02.017.

39. Cai, Y. Giant Phononic Anisotropy and Unusual Anharmonicity of Phosphorene: Interlayer Coupling and Strain Engineering / Y. Cai, Q. Ke, G. Zhang [et. al.] // Advanced Functional Materials. – 2015. – Vol. 25, № 15. – P. 2230–2236. – DOI: 10.1002/adfm.201404294.

40. Wang, G. Flexible Pillared Graphene-Paper Electrodes for High-Performance Electrochemical Supercapacitors / G. Wang, X. Sun, F. Lu [et. al.] // Small. – 2012. – Vol. 8, № 3. – P. 452–459. – DOI: 10.1002/smll.201101719.

41. Halper, M. S. Supercapacitors: A Brief Overview / M. S. Halper, J. C. Ellenbogen // McLean, Virginia: MITRE, Nanosystems Group, 2006. – 34 p. – Report No. MP 05W0000272.

42. Shirakawa, H. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)x / H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid [et. al.] // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1977. – № 16. – P. 578–580. – DOI: 10.1039/C39770000578.

43. Шишов, М. А. Самоорганизующиеся слои полианилина и их применение в электронике / М. А. Шишов // Молодой ученый. – 2012. – № 11 (46). – С. 4–13.

44. Bhadra, S. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline / S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha [et. al.] // Progress in Polymer Science. – 2009. – Vol. 34, № 8. – P. 783–810. – DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.04.003.

45. Сапурина, И. Ю. Наноструктурированный полианилин и композиционные материалы на его основе : автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук : 02.00.06 / И. Ю. Сапурина;

место защиты: Институт высокомолекулярных соединений. – Санкт-Петербург, 2015. – 37 с.

46. Chafai, H. Chemical synthesis and characterization of polyaniline: Water depollution efficiency and effectiveness / H. Chafai, M. Laabd, M. Elamine [et. al.] // Desalination and Water Treatment. – 2017. – Vol. 83. – P. 314–320. – DOI: 10.5004/dwt.2017.21194.

47. Zhu, Y. Rose-Like Microstructures of Polyaniline by Using a Simplified Template-Free Method under a High Relative Humidity / Y. Zhu, H. He, M. Wan [et. al.] // Macromolecular Rapid Communications. – 2008. – Vol. 29, № 21. – P. 1705–1710. – DOI: 10.1002/marc.200800294.

48. Trchová, M. Evolution of Polyaniline Nanotubes: The Oxidation of Aniline in Water / M. Trchová, I. Šeděnková, E. N. Konyushenko [et. al.] // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110, № 19. – P. 9461–9468. – DOI: 10.1021/jp057528g.

49. Konyushenko, E. N. Polyaniline Nanotubes: Conditions of Formation / E. N. Konyushenko, J. Stejskal, I. Šeděnková [et. al.] // Polymer International. – 2006. – Vol. 55, № 1. – P. 31–39. – DOI: 10.1002/pi.1899.

50. Bhadra, S. Extrinsic and Intrinsic Structural Change during Heat Treatment of Polyaniline / S. Bhadra, D. Khastgir // Polymer Degradation and Stability. – 2008. – Vol. 93, № 6. – P. 1094–1099. – DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.03.013.

51. Benabdellah, A. Effects of the Synthesis Temperature on Electrical Properties of Polyaniline and Their Electrochemical Characteristics onto Silver Cavity Microelectrode Ag/C-EM / A. Benabdellah, H. Ilikti, H. Belarbi [et. al.] // International Journal of Electrochemical Science. – 2011. – Vol. 6, № 6. – P. 1747–1759. – DOI: 10.1016/S1452-3981(23)18143-0.

52. Абаляева, В. В. Влияние катионов $Ce^{3+}$ на морфологию и электрические свойства полианилина / В. В. Абаляева, Н. Н. Дремова, Н. Н. Вершинин // Электрохимия. – 2013. – Т. 49, № 9. – С. 967–974. – DOI: 10.7868/S0424857013090028.

53. Компан, М. Е. Электропроводящий полианилин — молекулярный магнетик с возможностью химического управления магнитными свойствами / М. Е. Компан, И. Ю. Сапурина, В. Бабаян [и др.] // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, № 12. – С. 2275–2281. – DOI: 10.1134/S1063783412120190.

54. Ullah, R. Synthesis of polyaniline by using $CuCl_2$ as oxidizing agent / R. Ullah, G. A. Bowmaker, C. Laslau [et. al.] // Synthetic Metals. – 2014. – Vol. 198. – P. 203–211. – DOI: 10.1016/j.synthmet.2014.10.005.

55. Zhang, L. L. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes / L. L. Zhang, X. S. Zhao // Chemical Society Reviews. – 2009. – Vol. 38, № 9. – P. 2520–2531. – DOI: 10.1039/B813846J.

56. Li, L. Nanocomposite of Polyaniline Nanorods Grown on Graphene Nanoribbons for Highly Capacitive Pseudocapacitors / L. Li, A.-R. O. Raji, H. Fei [et. al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2013. – Vol. 5, № 14. – P. 6622–6627. – DOI: 10.1021/am4013165.

57. Lv, P. Graphene/Polyaniline Aerogel with Superelasticity and High Capacitance as Highly Compression-Tolerant Supercapacitor Electrode / P. Lv, X. Tang, R. Zheng [et. al.] // Nanoscale Research Letters. – 2017. – Vol. 12, № 1. – Art. 630. – DOI: 10.1186/s11671-017-2395-z.

58. Wang, S. Synthesis, Characterization and Thermal Analysis of Polyaniline/$ZrO_2$ Composites / S. Wang, Z. Tan, Y. Li [et. al.] // Thermochimica Acta. – 2006. – Vol. 441, № 2. – P. 191–194. – DOI: 10.1016/j.tca.2005.05.020.

59. Sawarkar, M. Synthesis and Characterization of Polyaniline Doped Metal Oxide Nanocomposites / M. Sawarkar, S. A. Pande, P. S. Agrawal // International Research Journal of Engineering and Technology. – 2015. – Vol. 2, № 9. – P. 2427–2432. – e-ISSN: 2395-0056.

60. Mostafaei, A. Synthesis and Characterization of Conducting Polyaniline Nanocomposites Containing ZnO Nanorods / A. Mostafaei, A. Zolriasatein // Progress in Natural Science: Materials International. – 2012. – Vol. 22, № 4. – P. 273–280. – DOI: 10.1016/j.pnsc.2012.07.002.

61. Chen, L. Synthesis and pseudocapacitive studies of composite films of polyaniline and manganese oxide nanoparticles / L. Chen, L.-J. Sun, F. Luan [et. al.] // Journal of Power Sources. – 2010. – Vol. 195, № 11. – P. 3742–3747. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.12.036.

62. Lei, X. Conducting polyaniline-coated nano silica by in situ chemical oxidative grafting polymerization / X. Lei, Z. Su // Polymers for Advanced Technologies. – 2007. – Vol. 18, № 6. – P. 472–476. – DOI: 10.1002/pat.905.

63. Saranya, S. Synthesis and characterization of polyaniline/$MnWO_4$ nanocomposites as electrodes for pseudocapacitors / S. Saranya, R. K. Selvan, N. Priyadharsini // Applied Surface Science. – 2012. – Vol. 258, № 11. – P. 4881–4887. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.01.104.

64. Sawarkar, M. Synthesis and Characterization of Polyaniline Doped Metal Oxide Nanocomposites / M. Sawarkar, S. A. Pande, P. S. Agrawal // International Research Journal of Engineering and Technology. – 2015. – Vol. 2, № 9. – P. 2427–2432. – e-ISSN: 2395-0056.

65. Bhadra, S. Effect of Different Reaction Parameters on the Conductivity and Dielectric Properties of Polyaniline Synthesized Electrochemically and Modeling of Conductivity against Reaction Parameters through Regression Analysis / S. Bhadra, N. K. Singha, S. Chattopadhyay [et. al.] // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2007. – Vol. 45, № 15. – P. 2046–2059. – DOI: 10.1002/polb.21175.

66. Tzamalis, G. Doping-Dependent Studies of the Anderson-Mott Localization in Polyaniline at the Metal-Insulator Boundary / G. Tzamalis, N. A. Zaidi, C. C. Homes [et. al.] // Physical Review B. – 2002. – Vol. 66, № 8. – Art. 085202. – DOI: 10.1103/PhysRevB.66.085202.

67. Bodugöz, H. Radiation Induced Dehydrochlorination as an In-Situ Doping Technique for Enhancement of the Conductivity of Polyaniline Blends / H. Bodugöz, O. Güven // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2005. – Vol. 236, № 1–4. – P. 153–159. – DOI: 10.1016/j.nimb.2005.04.009.

68. Kiattibutr, P. Electrical Conductivity Responses of Polyaniline Films to $SO_2$–$N_2$ Mixtures: Effect of Dopant Type and Doping Level / P. Kiattibutr, L. Tarachiwin, L. Ruangchuay [et. al.] // Reactive and Functional Polymers. – 2002. – Vol. 53, № 1. – P. 29–37. – DOI: 10.1016/S1381-5148(02)00141-4.

69. Pouget, J. P. Recent Structural Investigations of Metallic Polymers / J. P. Pouget, Z. Oblakowski, Y. Nogami [et. al.] // Synthetic Metals. – 1994. – Vol. 65, № 2–3. – P. 131–140. – DOI: 10.1016/0379-6779(94)90174-0.

70. Armes, S. P. Optimum Reaction Conditions for the Polymerization of Pyrrole by Iron(III) Chloride in Aqueous Solution / S. P. Armes // Synthetic Metals. – 1987. – Vol. 20, № 3. – P. 365–371. – DOI: 10.1016/0379-6779(87)90833-2.

71. Ayad, M. M. The Optimum HCl Concentration for the In Situ Polyaniline Film Formation / M. M. Ayad, N. Salahuddin, M. A. Shenashin // Synthetic Metals. – 2004. – Vol. 142, № 1–3. – P. 101–106. – DOI: 10.1016/j.synthmet.2003.07.009.

72. Li, M. Flexible Solid-State Supercapacitor Based on Graphene-Based Hybrid Films / M. Li, Z. Tang, M. Leng, J. Xue // Advanced Functional Materials. – 2014. – Vol. 24, № 47. – P. 7495–7502. – DOI: 10.1002/adfm.201402442.

73. Choi, B. G. 3D Macroporous Graphene Frameworks for Supercapacitors with High Energy and Power Densities / B. G. Choi, M. Yang, W. H. Hong [et. al.] // ACS Nano. – 2012. – Vol. 6, № 5. – P. 4020–4028. – DOI: 10.1021/nn3003345.

74. Murugan, A. V. Rapid, Facile Microwave-Solvothermal Synthesis of Graphene Nanosheets and Their Polyaniline Nanocomposites for Energy Storage / A. V. Murugan, T. Muraliganth, A. Manthiram // Chemistry of Materials. – 2009. – Vol. 21, № 21. – P. 5004–5006. – DOI: 10.1021/cm902413c.

75. Zhang, Y. Capacitive Behavior of Graphene–ZnO Composite Film for Supercapacitors / Y. Zhang, Li H., L. Pan, T. Lu [et. al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2009. – Vol. 634, № 1. – P. 68–71. – DOI: 10.1016/j.jelechem.2009.07.010.

76. Meng, Y. Hierarchical Porous Graphene/Polyaniline Composite Film with Superior Rate Performance for Flexible Supercapacitors / Y. Meng, K. Wang,

Y. Zhang [et. al.] // Advanced Materials. – 2013. – Vol. 25, № 48. – P. 6985–6990. – DOI: 10.1002/adma.201303529.

77. Beygisangchin, M. Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films—A Review / M. Beygisangchin, S. Abdul Rashid, S. Shafie [et. al.] // Polymers. – 2021. – Vol. 13, № 12. – Art. 2003. – DOI: 10.3390/polym13122003.

78. Moussa, M. Recent Progress and Performance Evaluation for Polyaniline/Graphene Nanocomposites as Supercapacitor Electrodes / M. Moussa, M. F. El-Kady, Z. Zhao [et. al.] // Nanotechnology. – 2016. – Vol. 27, № 44. – Art. 442001. – DOI: 10.1088/0957-4484/27/44/442001.

79. Kausar, A. Polyaniline/Graphene Nanoplatelet Nanocomposite Towards High-End Features and Applications / A. Kausar // Materials Research Innovations. – 2022. – Vol. 26, № 4. – P. 249–261. – DOI: 10.1080/14328917.2021.1934281.

80. Wang, L. Graphene-Based Polyaniline Nanocomposites: Preparation, Properties and Applications / L. Wang, X. Lu, S .Lei, Y. Song // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – Vol. 2, № 13. – P. 4491–4509. – DOI: 10.1039/C3TA13462H.

81. Chatterjee, D. P. Review on the Recent Advances in Hybrid Supercapacitors / D. P. Chatterjee, A. K. Nandi // Journal of Materials Chemistry A. – 2021. – Vol. 9, № 29. – P. 15880–15918. – DOI: 10.1039/D1TA02505H.

82. Cesano, F. Dispersion of Carbon-Based Materials (CNTs, Graphene) in Polymer Matrices / F. Cesano, D. Scarano // Carbon for Sensing Devices / ed. D. Demarchi, A. Tagliaferro. – Cham: Springer International Publishing, 2014. – P. 43–75. – DOI: 10.1007/978-3-319-08648-4.

83. Bhandari, S. Dispersion of graphene in polymer matrices / S. Bhandari, P. Gupta // Polymer Nanocomposites Containing Graphene: Preparation, Properties, and Applications. — Woodhead Publishing, Elsevier, 2021. — P. 275–298. — DOI: 10.1016/B978-0-12-821639-2.00020-3.

84. Ul Hoque, M. I. Graphene Nanocomposite Materials for Supercapacitor Electrodes / M. I. Ul Hoque, S. W. Donne, R. Holze // Encyclopedia. – 2024. – Vol. 4, № 1. – P. 101–116. – DOI: 10.3390/encyclopedia4010009.

85. Sieradzka, M. High-Impact Polystyrene Reinforced with Reduced Graphene Oxide as a Filament for Fused Filament Fabrication 3D Printing / M. Sieradzka, J. Fabia, D. Biniaś [et. al.] // Materials. – 2021. – Vol. 14, № 22. – Art. 7008. – DOI: 10.3390/ma14227008.

86. Pal, R. Efficient energy storage performance of electrochemical supercapacitors based on polyaniline/graphene nanocomposite electrodes / R. Pal, S. L. Goyal, I. Rawal [et. al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 2021. — Vol. 154. — Article 110057. — DOI: 10.1016/j.jpcs.2021.110057.

87. Omelchenko, O. D. The Effect of the Degree of Graphene Oxidation on the Electric Conductivity of Nanocomposites Based on a Polyaniline Complex / O. D. Omelchenko, O. L. Gribkova [et. al.] // Technical Physics Letters. – 2014. – Vol. 40, № 9. – P. 807–809. – DOI: 10.1134/S1063785014090260.

88. Zhang, Q.-E. Degradation-Induced Capacitance: A New Insight into the Superior Capacitive Performance of Polyaniline/Graphene Composites / Q.-E. Zhang, A.-A. Zhou, J.-J. Wang [et. al.] // Energy & Environmental Science. – 2017. – Vol. 10, № 11. – P. 2372–2382. – DOI: 10.1039/C7EE02018J.

89. Xiang, J. Templated Growth of Polyaniline on Exfoliated Graphene Nanoplatelets (GNP) and Its Thermoelectric Properties / J. Xiang, L. T. Drzal // Polymer. – 2012. – Vol. 53, № 19. – P. 4202–4210. – DOI: 10.1016/j.polymer.2012.07.029.

90. Kumar, R. Nongassing Long-Lasting Electro-osmotic Pump with Polyaniline-wrapped Aminated Graphene Electrodes / R. Kumar, K. Jahan, R. K. Nagarale [et. al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2015. – Vol. 7, № 1. – P. 593–601. – DOI: 10.1021/am506766e.

91. Myasoedova, T. N. Properties of Mesoporous PANI Nanorods Obtained by Facile Acid-Free Synthesis as a Sorbent for Methylene Blue and Indigo Carmine Removal / T. N. Myasoedova, V. A. Gadzhieva, Y. S. Miroshnichenko // Journal of Polymer Research. – 2022. – Vol. 29, № 8. – Art. 350. – DOI: 10.1007/s10965-022-03206-z.

92. Шматко, В. А. Особенности электронной структуры и химических связей в композитах на основе полианилина, полученных бескислотным синтезом / В. А. Шматко, Т. Н. Мясоедова, Т. А. Михайлова [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2019. – Т. 21, № 4. – С. 569–578. – DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/2367.

93. Лебедев, А. М. Фотоэлектронный канал «НаноФЭС» Курчатовского источника синхротронного излучения / А. М. Лебедев, К. А. Меньшиков, В. Г. Назин [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2021. – № 10. – С. 44–49. – DOI: 10.31857/S1028096021100125.

94. Nirlakalla, R. Gadolinium Nitrate Decorated Reduced Graphene Oxide Structure and Morphological Studies for Battery Applications / R. Nirlakalla, G. Surekha, R. Padma Suvarna [et. al.] // ECS Transactions. – 2022. – Vol. 107, № 1. – P. 19589–19598. – DOI: 10.1149/10701.19589ecst.

95. Do Nascimento, G. M. Studies on the Resonance Raman Spectra of Polyaniline Obtained with Near-IR Excitation / G. M. Do Nascimento, M. L. A. Temperini // Journal of Raman Spectroscopy. – 2008. – Vol. 39, № 7. – P. 772–778. – DOI: 10.1002/jrs.1841.

96. Mažeikienė, R. Spectroelectrochemical Study of Polyaniline and Sulfonated Polyaniline in Solutions of Different pH / R. Mažeikienė, V. Tomkutė, Z. Kuodis [et. al.] // Vibrational Spectroscopy. – 2007. – Vol. 44, № 2. – P. 201–208. – DOI: 10.1016/j.vibspec.2006.09.005.

97. Sun, Y. Highly Efficient Enrichment of Radionuclides on Graphene Oxide-Supported Polyaniline / Y. Sun, D. Shao, C. Chen [et. al.] // Environmental Science & Technology. – 2013. – Vol. 47, № 17. – P. 9904–9910. – DOI: 10.1021/es401174n.

98. Omar, F. S. A Promising Binary Nanocomposite of Zinc Cobaltite Intercalated with Polyaniline for Supercapacitor and Hydrazine Sensor / F. S. Omar, A. Numan, N. Duraisamy [et. al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 716. – P. 96–105. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.05.039.

99. Elnaggar, E. M. Comparative Study on Doping of Polyaniline with Graphene and Multi-Walled Carbon Nanotubes / E. M. Elnaggar, K. I. Kabel, A. A. Farag [et. al.] // Journal of Nanostructure in Chemistry. – 2017. – Vol. 7, № 1. – P. 75–83. – DOI: 10.1007/s40097-017-0217-6.

100. Chu, J. Hydrothermal Synthesis of PANI Nanowires for High-Performance Supercapacitor / J. Chu, X. Li, Q. Li [et. al.] // High Performance Polymers. – 2020. – Vol. 32, № 3. – P. 258–267. – DOI: 10.1177/0954008319856664.

101. Krishnamoorthy, K. The Chemical and Structural Analysis of Graphene Oxide with Different Degrees of Oxidation / K. Krishnamoorthy, M. Veerapandian, K. Yun [et. al.] // Carbon. – 2013. – Vol. 53. – P. 38–49. – DOI: 10.1016/j.carbon.2012.10.013.

102. Li, C. Effect of Long-Term Ageing on Graphene Oxide: Structure and Thermal Decomposition / C. Li, Y. Lu, J. Yan [et. al.] // Royal Society Open Science. – 2021. – Vol. 8, № 12. – Art. 202309. – DOI: 10.1098/rsos.202309.

103. Sengupta, I. Characterization of Structural Transformation of Graphene Oxide to Reduced Graphene Oxide during Thermal Annealing / I. Sengupta, S. S. S. Sharat Kumar, S. K. Pal [et. al.] // Journal of Materials Research. – 2020. – Vol. 35, № 9. – P. 1197–1204. – DOI: 10.1557/jmr.2020.55.

104. Vacacela Gomez, C. Structural and Electronic Properties of Graphene Oxide for Different Degree of Oxidation / C. Vacacela Gomez, E. Robalino, D. Haro [et. al.] // Materials Today: Proceedings. – 2016. – Vol. 3, № 3. – P. 796–802. – DOI: 10.1016/j.matpr.2016.02.011.

105. Pouget, J. P. X-Ray Structure of Polyaniline / J. P. Pouget, M. E. Jozefowicz, A. J. Epstein [et. al.] // Macromolecules. – 1991. – Vol. 24, № 3. – P. 779–789. – DOI: 10.1021/ma00003a022.

106. Chen, D.-M. Tight Binding Description on the Band Gap Opening of Pyrene-Dispersed Graphene / D.-M. Chen, P. M. Shenai, Y. Zhao // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – Vol. 13. – P. 1515–1520. – DOI: 10.1039/C0CP00909A.

107. Lai, L. One-Step Synthesis of $NH_2$-Graphene from In Situ Graphene-Oxide Reduction and Its Improved Electrochemical Properties / L. Lai, L. Chen,

D. Zhan [et. al.] // Carbon. – 2011. – Vol. 49, № 10. – P. 3250–3257. – DOI: 10.1016/j.carbon.2011.03.051.

108. Ray, S. C. The Electronic Properties of Nanomaterials Elucidated by Synchrotron Radiation-Based Spectroscopy / S. C. Ray, J. W. Chiou, W. F. Pong, M.-H. Tsai // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2006, 31(4), 91–110. DOI: 10.1080/10408430601044775.

109. Soin, N. Tuning the Electronic and Magnetic Properties of Nitrogen-Functionalized Few-Layered Graphene Nanoflakes / N. Soin, S. C. Ray, S. Sarma [et. al.] // The Journal of Physical Chemistry C. 2017, 121(26), 14073–14082. DOI:10.1021/acs.jpcc.7b01645

110. Brühwiler, P. A. π* and σ* Excitons in C 1s Absorption of Graphite / P. A. Brühwiler, A. J. Maxwell, C. Puglia [et. al.] // Physical Review Letters. 1995, 74(4), 614–617. DOI:10.1103/PhysRevLett.74.614.

111. Gandhiraman, Ram P. X-ray Absorption Study of Graphene Oxide and Transition Metal Oxide Nanocomposites / Ram P. Gandhiraman, Dennis Nordlund, Cristina Javier [et. al.] // J. Phys. Chem. C 2014, 118, 18706−18712. DOI:10.1021/jp503941t.

112. Magnuson, M. The Electronic Structure of Polyaniline and Doped Phases Studied by Soft X-ray Absorption and Emission Spectroscopies / M. Magnuson, J.-H. Guo, S. M. Butorin [et. al.] // The Journal of Chemical Physics. 1999, 111(10), 4756–4761. DOI:10.1063/1.479238.

113. Bulusheva, L. G. Electronic State of Polyaniline Deposited on Carbon Nanotube or Ordered Mesoporous Carbon Templates / L. G. Bulusheva, E. O. Fedorovskaya, A. V. Okotrub [et. al.] // Physica Status Solidi B. 2011, 248(11), 2484–2487. DOI:10.1002/pssb.201100108.

114. Mallick, K. Polymerization of Aniline by Cupric Sulfate: A Facile Synthetic Route for Producing Polyaniline / K. Mallick, M. J. Witcomb, A. Dinsmore [et. al.] // Journal of Polymer Research. – 2006. – Vol. 13, № 5. – P. 397–401. – DOI: 10.1007/s10965-006-9057-7.

115. Hu, F. Effect of Graphene Oxide as a Dopant on the Electrochemical Performance of Graphene Oxide/Polyaniline Composite / F. Hu, W. Li, J. Zhang [et. al.] // Journal of Materials Science & Technology. – 2014. – Vol. 30, № 4. – P. 321–327. – DOI: 10.1016/j.jmst.2013.08.007.

116. Harish, C. Synthesis of Polyaniline/Graphene Nanocomposites and Its Optical, Electrical and Electrochemical Properties / C. Harish, V. Sai SreeHarsha, C. Santhosh [et. al.] // Advanced Science, Engineering and Medicine. – 2012. – Vol. 4, № 2. – P. 140–148. – DOI: 10.1166/asem.2012.1237.

117. Konwer, S. Graphene Oxide-Filled Conducting Polyaniline Composites as Methanol-Sensing Materials / S. Konwer, A. K. Guha, S. K. Dolui // Journal of Materials Science. – 2013. – Vol. 48, № 4. – P. 1729–1739. – DOI: 10.1007/s10853-012-6931-z.

118. Konwer, S. Graphene Oxide-Polyaniline Nanocomposites for High Performance Supercapacitor and Their Optical, Electrical and Electrochemical Properties / S. Konwer // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2016. – Vol. 27, № 4. – P. 4139–4146. – DOI: 10.1007/s10854-016-4273-3.

119. Шматко, В. А. Электронная структура полианилина, модифицированного солями меди и циркония / В. А. Шматко, Т. Н. Мясоедова, Г. Э. Яловега // Оптика и спектроскопия. – 2020. – Т. 128, № 5. – С. 617 – 622. – DOI: 10.21883/OS.2020.05.49319.328-19.

120. Myasoedova, T. N. $SiO_2CuO_x$ Films for Nitrogen Dioxide Detection: Correlation between Technological Conditions and Properties / T. N. Myasoedova, G. E. Yalovega, V. A. Shmatko [et. al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. – Vol. 230. – P. 167–175. – DOI: 10.1016/j.snb.2016.02.044.

121. Yalovega, G. E. Influence of Cu/Sn Mixture on the Shape and Structure of Crystallites in Copper-Containing Films: Morphological and X-Ray Spectroscopy Studies / G. E. Yalovega, T. N. Myasoedova, V. A. Shmatko [et. al.] // Applied Surface Science. – 2016. – Vol. 372. – P. 93–99. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.02.245.

122. Арбузов, А. А. Композиты восстановленного оксида графита с наночастицами никеля / А. А. Арбузов, С. А. Можжухин, В. Б. Сон, Б. П. Тарасов

// Альтернативная энергетика и экология. — 2016. — № 3–4 (191–192). — С. 25–34. – DOI: 10.15518/isjaee.2016.03-04.002.

123. Saroyan, H. Effective Dye Degradation by Graphene Oxide Supported Manganese Oxide / H. Saroyan, G. Z. Kyzas, E. A. Deliyanni // Processes. 2019, 7(1), 40. – DOI: 10.3390/pr7010040.

124. Nirlakalla, R. Gadolinium Nitrate Decorated Reduced Graphene Oxide Structure and Morphological Studies for Battery Applications / R. Nirlakalla, G. Surekha, R. Padma Suvarna [et. al.] // ECS Transactions. – 2022. – Vol. 107, № 1. – P. 19589–19598. – DOI: 10.1149/10701.19589ecst.

125. Hassanien, A. S. Effect of Se Addition on Optical and Electrical Properties of Chalcogenide CdSSe Thin Films / A. S. Hassanien, A. A. Akl // Superlattices and Microstructures. 2016, 89, 153–169. – DOI:10.1016/j.spmi.2015.10.044.

126. Holland, R. Representation of Dielectric, Elastic, and Piezoelectric Losses by Complex Coefficients / R. Holland // IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics. – 1967. – Vol. SU-14, № 1. – P. 18–20. – DOI: 10.1109/T-SU.1967.29405.

127. Shen, L. C. Applied Electromagnetism. 3rd ed. / L. C.Shen, J. A. Kong // Boston: PWS Publishing Company, 1995. - 606 p.

128. Rybyanets, A. N. Bioimpedance Analysis of the Patient's Superficial Tissues / A. N. Rybyanets, I. A. Shvetsov, N. A. Shvetsova [et. al.] // Technical Physics Letters. – 2022. – Vol. 48, № 8. – P. 22–25. – DOI: 10.21883/TPL.2022.08.55054.19158.

129. Rybyanets, A. N. Optimization of Finite Element Models for Porous Ceramic Piezoelements by Piezoelectric Resonance Analysis Method / A. N. Rybyanets, A. V. Nasedkin, A. A. Naumenko [et. al.] // Advanced Materials – Studies and Applications / Eds. I. A. Parinov, S.-H. Chang, S. Theerakulpisut. — New York: Nova Science Publishers, 2015. — Chapter 11. — P. 147–167.

130. Tamura, R. Probing of the Electric Field Distribution in Organic Field Effect Transistor Channel by Microscopic Second-Harmonic Generation / R. Tamura, E. Lim, T. Manaka [et. al.] // Journal of Applied Physics. – 2006. – Vol. 100. – Art. 114515. – DOI: 10.1063/1.2335370.

131. Salahuddin, S. Use of Negative Capacitance to Provide Voltage Amplification for Low Power Nanoscale Devices / S. Salahuddin, S. Datta // Nano Letters. – 2008. – Vol. 8, № 2. – P. 405–410. – DOI: 10.1021/nl071804g.

132. Tu, N. D. K. Remarkable Conversion Between n- and p-Type Reduced Graphene Oxide on Varying the Thermal Annealing Temperature / N. D. K. Tu, J. Choi, C. R. Park [et. al.] // Chemistry of Materials. — 2015. — Vol. 27, No. 21. — P. 7362–7369. — DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b02999.

133. Haidry, A. A. Thermally Reduced Graphene Oxide Showing n- to p-Type Electrical Response Inversion with Water Adsorption / A. A. Haidry, Z. Wang, Q. Fatima [et. al.] // Applied Surface Science. – 2020. – Vol. 531. – Art. 147285. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.147285.

134. Smolin, Y. Y. Oxidative Chemical Vapor Deposition of Polyaniline Thin Films / Y. Y. Smolin, M. Soroush, K. K. S. Lau // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2017. – Vol. 8. – P. 1266–1276. – DOI: 10.3762/bjnano.8.128.

135. Biesinger, M. C. Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni / M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor [et. al.] // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 257, № 7. – P. 2717–2730. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.10.051.

136. Ahuja, P. Hierarchically Grown NiO-Decorated Polyaniline-Reduced Graphene Oxide Composite for Ultrafast Sunlight-Driven Photocatalysis / P. Ahuja, S. K. Ujjain, I. Arora [et. al.] // ACS Omega. – 2018. – Vol. 3, № 7. – P. 7846–7855. – DOI: 10.1021/acsomega.8b00765.

137. He, F.-G. Facile Fabrication of Hierarchical GO/PANI@PtNi Nanocomposite via Microwave-Assisted Treatment for Non-Enzymatic Detection of Hydrogen Peroxide / F.-G. He, J.-Y. Yin, G. Sharma [et. al.] // Nanomaterials. – 2019. – Vol. 9, № 8. – Art. 1109. – DOI: 10.3390/nano9081109.

138. Umare, S. S. Synthesis and Characterization of Polyaniline–$Fe_3O_4$ Nanocomposite: Electrical Conductivity, Magnetic, Electrochemical Studies / S. S. Umare, B. H. Shambharkar, R. S. Ningthoujam // Synthetic Metals. – 2010. – Vol. 160, № 17–18. – P. 1815–1821. – DOI: 10.1016/j.synthmet.2010.06.015.

139. Wang, L. PANI/graphene nanocomposite films with high thermoelectric properties by enhanced molecular ordering / L. Wang, Q. Yao, H. Bi [et. al.] // Journal of Materials Chemistry A. 2015, 3, 7086–7092. DOI: 10.1039/C4TA06422D.

140. Qin, G. Novel graphene nanosheet-wrapped polyaniline rectangular-like nanotubes for flexible all-solid-state supercapacitors / G. Qin, H. Zhang, H. Liao [et. al.] // Journal of Materials Science. 2017, 52(18), 10981–10992. DOI: 10.1007/s10853-017-1273-5.

141. Mahat., M. M. Elucidating the deprotonation of polyaniline films by X-ray photoelectron spectroscopy / M. M. Mahat, D. Mawad, G. W. Nelson [et. al.] // Journal of Materials Chemistry C. 2015, 3, 7180–7186. DOI: doi.org/10.1039/C5TC01038A.

142. Kunadian, I. Determination of Carrier Densities of Boron- and Nitrogen-Doped Multiwalled Carbon Nanotubes Using Mott–Schottky Plots / I. Kunadian, S. M. Lipka, C. R. Swartz [et. al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2009. – Vol. 156, № 6. – P. K110–K115. – DOI: 10.1149/1.3111032.

143. Toor, I. U. H. Mott–Schottky Analysis of Passive Films on Si Containing Stainless Steel Alloys / I. U. H. Toor // Journal of The Electrochemical Society. – 2011. – Vol. 158, № 11. – P. C391–C395. – DOI: 10.1149/2.083111jes.

144. Plugotarenko, N. K. The Effect of the Electrolyte Concentration on the Charge Transfer at the Electrolyte/Silicon-Carbon Interface: Electrochemical Impedance Spectrometry Study / N. K. Plugotarenko, T. N. Myasoedova, I. Yu. Bogush // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2021. – Vol. 135. – Art. 106121. – DOI: 10.1016/j.mssp.2021.106121.

145. Sim, U. N-Doped Graphene Quantum Sheets on Silicon Nanowire Photocathodes for Hydrogen Production / U. Sim, J. Moon, J. An [et. al.] // Energy & Environmental Science. – 2015. – Vol. 8. – P. 1329–1338. – DOI: 10.1039/C4EE03607G.

146. Shabani-Nooshabadi, M. Electrochemical Reduced Graphene Oxide-Polyaniline as Effective Nanocomposite Film for High-Performance Supercapacitor

Applications / M. Shabani-Nooshabadi, F. Zahedi // Electrochimica Acta. – 2017. – Vol. 245. – P. 575–586. – DOI: 10.1016/j.electacta.2017.05.152.

147. Soudagar, N. M. Chemically Synthesized Polyaniline Supercapacitor / N. M. Soudagar, V. K. Pandit, R. B. Pujari [et. al.] // International Journal of Engineering Research and Technology. – 2017. – Vol. 10, № 1. – P. 587–594.

148. Stoller, M. D. Best Practice Methods for Determining an Electrode Material's Performance for Ultracapacitors / M. D. Stoller, R. S. Ruoff // Energy & Environmental Science. – 2010. – Vol. 3, № 9. – P. 1294–1301. – DOI: 10.1039/C0EE00074D.

## Приложение А. Список публикаций автора по теме диссертации

### Статьи в научных изданиях, входящих в Перечень ВАК

А1. Морфология, молекулярная и электронная структура композитного материала на основе оксида графена и полианилина / Т. Н. Мясоедова, **О. В. Недоедкова**, Р. Калусулингам [и др.] // Физика твердого тела. – 2023. – Т. 65, № 12. – С. 2064-2067. – DOI 10.61011/FTT.2023.12.56723.4935k. – EDN EVCQET. – URL: https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/56723 (дата обращения 26.10.2026.). [*Переводная версия:* Morphology, molecular and electronic structure of the composite material based on graphene oxide and polyaniline / Myasoedova T. N., Nedoedkova O. V., Kalusulingam R., Mikheykin A. S., Konstantinov A. S., Yalovega G. E. // Physics of the Solid State. – 2023. – Vol. 65, No. 12. – P. 1982-1984. – URL: https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/57642 (data accesses 26.10.2026)]. К1.

### Статьи в научных изданиях, входящих в Scopus, Web of Science, RSCI

А2. Myasoedova, T. N. Electrophysical properties of composite materials based on graphene oxide and polyaniline / Myasoedova T. N., **Nedoyedkova O. V.**, Yalovega G. E. // Condensed Matter and Interphases. – 2024. – Vol. 26, No. 1. – P. 104-110. – DOI 10.17308/kcmf.2024.26/11812. – URL: https://journals.vsu.ru/kcmf/ru/article/view/11812/11976 (data accesses 26.10.2026). [*Русскоязычная версия:* Мясоедова, Т. Н. Электрофизические свойства композитных материалов на основе оксида графена и полианилина / Т. Н. Мясоедова, **О. В. Недоедкова**, Г. Э. Яловега // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2024. – Т. 26, № 1. – С. 104-110. – DOI 10.17308/kcmf.2024.26/11812. – EDN REHOXA. – URL: https://journals.vsu.ru/kcmf/ru/article/view/11812/11975 (дата обращения 26.10.2026.)]. К2.

А3. Fabrication of Ni-Polyaniline/Graphene Oxide Composite Electrode with High Capacitance and Water Splitting Activity / T. Myasoedova, **O. Nedoedkova**,

R. Kalusulingam [et al.] // ChemPhysChem. – 2024. – Vol. 25, No. 15 – P. e202300795 (15). – DOI 10.1002/cphc.202300795. – EDN VUYYDO. Q3. K1.

**Публикации в сборниках трудов конференций**

А4. **Недоедкова, О. В.** Композиты PANI@GO, Ni-PANI@GO и Mn-PANI@GO: особенности структуры и электрофизических свойств / О. В. Недоедкова, Г. Э. Яловега // Наука Юга России: достижения и перспективы : XXII Всероссийская ежегодная молодежная научная конференция с международным участием, г. Ростов-на-Дону, 13–26 апреля 2026 г. : тезисы докладов / Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук" ; редколлегия: академик РАН Г. Г. Матишов (гл. ред.) [и др.]. – Ростов-на-Дону: ЮНЦ РАН, 2026. – С. 358. – EDN KWOXUW.

А5. **Недоедкова, О. В.** Особенности электрофизических свойств композитов на основе полианилина и оксида графена (PANI@GO, Ni-PANI@GO и Mn-PANI@GO) / О. В. Недоедкова, Г. Э. Яловега // Материалы XVI Международной школы-конференции молодых ученых «КоМУ-2025», посвященной 90-летию академика Липанова А. М. и 100-летию первого директора Физико-технического института УрО РАН Трапезникова В. А., 1-5 декабря 2025 года, Ижевск / Министерство образования и науки РФ ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр» Уральского отделения Российской академии наук ; отв. редактор: Хаметова Э. Ф. – Ижевск : УдмФИЦ УрО РАН, 2025. – С. 114-115. – EDN AIMEYO.

А6. **Недоедкова, О. В.** Исследование электрофизических свойств новых композитных материалов PANI@GO, Ni-PANI@GO и Mn-PANI@GO / О.В. Недоедкова, Г.Э. Яловега // Физика бессвинцовых пьезоактивныхи родственных материалов. Моделирование эко-систем (анализ современного состояния и перспективы развития) : труды Четырнадцатого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума, Ростов-на-Дону, 01–03 декабря 2025 года : в двух томах. Т. 2 / Министерство науки и высшего образования

Российской Федерации, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет" [и др.] ; редакционная коллегия: Резниченко Л. А. [и др.]. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2025. – С. 81-83. – URL: https://lfpm.sfedu.ru/Files/2025/LFPM-2025_Proceedings_V2.pdf (дата обращения 26.10.2026.). – Режим доступа: свободный.

А7. **Недоедкова, О. В.** Композитный электродный материал PANI@GO и PANI@GO-me: особенности структуры и электрофизических свойств / О. В. Недоедкова, Г. Э. Яловега // Наука Юга России: достижения и перспективы : XXI Всероссийская ежегодная молодежная научная конференция с международным участием, г. Ростов-на-Дону, 14–25 апреля 2025 г. : тезисы докладов / Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук ; редколлегия: академик РАН Г. Г. Матишов (гл. ред.) [и др.]. – Ростов-на-Дону: ЮНЦ РАН, 2025. – С. 247. – EDN XQKCEZ.

А8. **Недоедкова, О. В.** Исследование электрофизических свойств электродного материала на основе полианилина и оксида графена / О. В. Недоедкова, Г.Э. Яловега // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем (анализ современного состояния и перспективы развития) : труды Тринадцатого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума, Ростов-на-Дону, 28–30 октября 2024 года : Вып. 13 : в двух томах. Т. 2 / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет" [и др.] ; редакционная коллегия: Резниченко Л. А. [и др.]. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2024. – С. 113-115. – EDN ZDGZUY. – URL: https://lfpm.sfedu.ru/Files/2024/LFPM-2024_Proceedings_V2.pdf (дата обращения 26.10.2026.). – Режим доступа: свободный.

А9. **Недоедкова, О. В.** Особенности структуры и свойств нанокомпозитного электродного материала Ni-PANI@GO / О. В. Недоедкова, Г. Э. Яловега // Высокоточная диагностика функциональных материалов: лабораторные и синхротронные исследования : сборник тезисов IV Всероссийской молодежной конференции (г. Воронеж, 30 сентября - 5 октября 2024 г.) / Воронежский государственный университет ; под общей редакцией доктора физико-математических наук, доцента С. Ю. Турищева. – Воронеж : Научная книга, 2024. – С. 151-152. – EDN MHGJRE.

А10. Изменение проводящей структуры полианилина при допировании переходными металлами / **О. В. Недоедкова**, В. А. Шматко, В. Ю. Лысенко, Г. Э. Яловега // Курчатовский форум синхротронных и нейтронных исследований : Курчатов ФСНИ-2023 : Международный форум природоподобных технологий, 24-27 октября 2023 года : тезисы. – Москва, 2023. – С. 154. – URL: Тезисы_ФСНИ_2023.pdf (дата обращения 26.10.2026.). – Режим доступа: свободный.

А11. **Недоедкова, О. В.** Исследование влияния оксида графена на структуру и характеристики композитного материала ОГ-ПАНИ / О. В. Недоедкова, Г. Э. Яловега // Материалы Международного молодежного научного форума "ЛОМОНОСОВ-2024" : материалы XXXI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов". Секция "Фундаментальное материаловедение и наноматериалы". Подсекция "Функциональные материалы и наноматериалы III (аспиранты и молодые ученые)" / отв. ред. И. А. Алешковский, А. В. Андриянов, Е. А. Антипов, Е. И. Зимакова [Электронный ресурс]. – Москва: МОО СИПНН Н. Д. Кондратьева, 2024. – ISBN 978-5-901-64042-5. – URL: https://confhub.ru/archive/Lomonosov_2024/data/section_41_32409.htm (дата обращения 29.10.2026). – Режим доступа: свободный.

А12. **Недоедкова, О. В.** Особенности электронной структуры и электрофизических характеристиккомпозитных систем ГО – ПАНИ и ГО – ПАНИ – Mn / О. В. Недоедкова, Н. С. Мазка, Г. Э. Яловега // Наука Юга

России: достижения и перспективы : XX Всероссийская ежегодная молодежная научная конференция с международным участием, г. Ростов-на-Дону, 15–26 апреля 2024 г. : тезисы докладов / Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук ; редколлегия: академик РАН Г. Г. Матишов (гл. ред.) [и др.]. – Ростов-на-Дону : ЮНЦ РАН, 2024. – С. 236. – URL: Финальный_БК_2024_для_сайта_6749bf8e3dcc2.pdf (дата обращения 26.10.2026). – Режим доступ: свободный.

А13. **Недоедкова, О. В.** Исследование электрофизических свойств и электронной структуры композитных материалов на основе полианилина / Недоедкова О. В., Мазка Н. С., Яловега Г. Э. // Двадцать восьмая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ-28) : материалы конференции : информационный бюллетень / Ассоциация студентов-физиков и молодых учёных России, Институт электрофизики УрО РАН, Сибирское Отделение Российской академии наук, Новосибирский государственный университет [и др.] ; ответственный за выпуск: Александр Арапов. – Новосибирск : АСФ России, 2024. – С. 66-67. – EDN ENEUTQ – URL: http://asf.ural.ru/VNKSF/Tezis/v28/VNKSF-28-full-version.pdf (дата обращения 26.10.2026). – Режим доступ: свободный.

А14. Особенности электронной структуры композитного материала на основе оксида графена, полианилина и никеля / **О.В. Недоедкова**, Т.Н. Мясоедова, Р. Калусулингам [и др.] // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем (Анализ современного состояния и перспективы развития) : труды Двенадцатого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума, Ростов-на-Дону, 26–28 декабря 2023 года : в двух томах. Т. 2 / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет" [и др.] ; редакционная коллегия: Резниченко Л. А. [и др.]. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2023. – С. 13-16. – EDN PEMIWT. – URL:

https://lfpm.sfedu.ru/Files/2023/LFPM-2023_Proceedings_V2.pdf (дата обращения 26.10.2026.). – Режим доступа: свободный

А15. **Недоедкова, О. В.** Исследование особенностей атомной и электронной структуры нанокомпозитов ПАНИ/Me: методы рентгеновской и оптической спектроскопии поглощения / О. В. Недоедкова, В. Ю. Лысенко, В. А. Шматко // Двадцать седьмая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных : ВНКСФ-27 : материалы конференции : информационный бюллетень / Ассоциация студентов-физиков и молодых учёных России, Институт электрофизики УрО РАН, Институт физики Южного Федерального университета. – Екатеринбург ; Ростов-на-Дону : АСФ России, 2023. – С. 47-48. – EDN WIHZMK. – URL: http://asf.ural.ru/VNKSF/Tezis/v27/VNKSF-27-full-version.pdf (дата обращения 26.10.2026.). – Режим доступа: свободный

А16. **Недоедкова, О. В.** Исследование электронной и атомной структуры нанокомпозита на основе полианилина методами рентгеновской и оптической спектроскопии поглощения / О. В. Недоедкова, В. Ю. Лысенко // Материалы Международного молодежного научного форума "ЛОМОНОСОВ-2023" : материалы XXX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов". Секция "Фундаментальное материаловедение и наноматериалы". Подсекция "Функциональные материалы и наноматериалы III (аспиранты и молодые ученые)" / отв. ред. И. А. Алешковский, А. В. Андриянов, Е. А. Антипов, Е. И. Зимакова [Электронный ресурс]. – Москва: МАКС Пресс, 2024. – ISBN 978-5-317-06952-0. – URL: https://confhub.ru/archive/Lomonosov_2023/data/section_45_28790.htm (дата обращения 29.10.2026). – Режим доступа: свободный

А17. Исследование особенностей локальной атомной и электронной структуры полианилина(пани) и композитов на его основе ПАНИ/Me (Cu/Zr) / В. Ю. Лысенко, **О. В. Недоедкова**, В. А. Шматко, Г. Э. Яловега // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем (анализ современного состояния и перспективы развития) : труды

Одиннадцатого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума, Ростов-на-Дону, 26–28 декабря 2022 года : в двух томах. Т. 1 / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет" [и др.] ; редакционная коллегия: Резниченко Л. А. [и др.]. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2022. – С. 140-143. – EDN UKLXJZ. – URL: https://lfpm.sfedu.ru/Files/2022/LFPM-2022_Proceedings_V1.pdf (дата обращения 26.10.2026.). – Режим доступа: свободный.

А18. Особенности атомной и электронной структуры полианилина и композитов пани/Me (Cu, Zr) / **О. В. Недоедкова**, В. Ю. Лысенко, В. А. Шматко, [и др.] // Высокоточная диагностика функциональных материалов: лабораторные и синхротронные исследования : сборник тезисов II Всероссийской молодежной конференции (г. Воронеж, 12-17 сентября 2022 г.) / Воронежский государственный университет ; под общей редакцией доктора физико-математических наук, доцента С. Ю. Турищева. – Воронеж : Научная книга, 2022. – С. 57-58. – EDN WQWXWL.

А19. Особенности электронной структуры полианилина и композитов ПАНИ/Me (Cu, Zr): исследования методами рентгеновской и УФ-видимой спектроскопии / **Недоедкова О. В.**, Лысенко В. Ю., Шматко В. А., Яловега Г. Э. // ВНКСФ – 26.2 : Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных : материалы конференции : информационный бюллетень : [в 2 т. Т. 2] / Ассоциация студентов-физиков и молодых учёных России, Башкирский государственный университет, Уральский федеральный университет [и др.] ; ответственный за выпуск: Александр Арапов. – Екатеринбург ; Ростов-на-Дону ; Уфа : АСФ России, 2022. – С. 133-134/

А20. Features of the Electronic Structure of Polyaniline and PANI/Cu, PANI/Zr Composites by X-ray and UV-VIS Spectroscopy / **O. V. Nedoedkova**, V. Y. Lysenko, E. V. Pronina [et al.] // 10th Anniversary International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (PHENMA 2021–2022),

Divnomorsk, Russia, May 23–27, 2022 : Abstracts & Schedule / Don State Technical University, Southern Federal University, National Kaohsiung University of Science and Technology ; I. A. Parinov, A. N. Soloviev, S.-H. Chang (Eds.). – Rostov-on-Don ; Taganrog : Southern Federal University Press, 2022. – P. 211-212. – EDN WGBGLK.

А21. **Недоедкова, О. В.** Исследование методом спектрофотометрии влияния допирования и температуры термостатирования на форму и структуру композитов ПАНИ/Cu, полученных бескислотным синтезом / О. В. Недоедкова, В. А. Шматко, Г. Э. Яловега // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем (анализ современного состояния и перспективы развития) : сборник трудов Девятого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума (Ростов-на-Дону, 28–30 декабря 2020 г.) : в двух томах. Т. 2 / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет" [и др.] ; редакционная коллегия: Л. А. Резниченко [и др.]. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2020. – С. 85-87. – EDN NRHZRA.

**Иные публикации**

А22. Me (Ni,Mn)-Polyaniline@Graphene Oxide Composites: Electric, Dielectric Properties, and Electrochemical Impedance / T. N. Myasoedova, N. K. Plugotarenko, **O. V. Nedoedkova** [et al.] // ChemistrySelect. – 2025. – Vol. 10, No. 1. – P. e202405083 (15 p.). – DOI 10.1002/slct.202405083. – EDN FXVHUV. Q3. K1.

## Приложение Б. Перечень используемых в тексте обозначений и сокращений

| | |
|---|---|
| ПАНИ | Полианилин |
| ОГ | Оксид графена |
| ОГ-ПАНИ | Оксид графена – полианилин |
| ОГ-ПАНИ-Me (Ni или Mn) | Оксид графена – полианилин – металл (Ni или Mn) |
| РЭМ | Растровая электронная микроскопия |
| РФА | Рентгеноструктурный анализ |
| ЭИС | Электрохимическая импедансная спектроскопия |
| ЦВА | Циклическая вольтамперометрия |
| АФЧХ | Амплитудно-фазовая частотная характеристика |
| ГЗР | Гальваностатический заряд/разряд |
| РФЭС | Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия |
| ОПЗ | Область пространственного заряда |
| КР | Комбинационное рассеяние |
| УФ-видимая спектроскопия | Ультрафиолетовая-видимая спектроскопия |
| ИК-Фурье спектроскопия | Инфракрасная-Фурье спектроскопия |
| ИК спектроскопия | Инфракрасная спектроскопия |
| EDX | Energy-Dispersive X-ray spectroscopy |
| PXRD | Powder X-Ray Diffraction |
| PRAP | Piezoelectric Resonance Analysis Program |