

УДК 546.05

UDC 546.05

02.00.00 Химические науки

Chemical sciences

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНОВОГО МАТЕРИАЛА С БЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ¹

PREPARATION OF GRAPHENE MATERIAL WITH BENZIMIDAZOLE FRAGMENTS

Очиров Борис Дамбаевич
РИНЦ SPIN-код=5403-2904
AutorID: 55304772500

Ochirov Boris Dambaevich
AutorID: 55304772500

Горенская Елена Николаевна
РИНЦ SPIN-код=7832-7634
AutorID: 57190620247

Gorenskaia Elena Nikolaevna
AutorID: 57190620247

Холхоев Бато Чингисович
к.х.н.
РИНЦ SPIN-код= 1507-0654
AutorID: 37661500500
*Байкальский институт природопользования
Сибирского отделения Российской академии наук,
Улан-Удэ, Россия*

Kholkhoev Bato Chingisovich
Cand.Chem.Sci.
AutorID: 37661500500
*Baikal Institute of Nature Management Siberian
Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-
Ude, Russia*

Юсин Степан Иванович
к.х.н.
AutorID: 25032154700
*Институт химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, Россия*

Yusin Stepan Ivanovich
Cand.Chem.Sci.
AutorID: 25032154700
*Institute of Solid State Chemistry and
Mechanochemistry Siberian Branch of the Russian
Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia*

Бурдуковский Виталий Федорович
д.х.н., доцент
AutorID: 8280812300
*Байкальский институт природопользования
Сибирского отделения Российской академии наук,
Улан-Удэ, Россия
Бурятский государственный университет, Улан-
Удэ, Россия*

Burdukovskii Vitaliy Fedorovich
Dr.Chem.Sci., assistant professor
AutorID: 8280812300
*Baikal Institute of Nature Management Siberian
Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-
Ude, Russia
Buryat State University, Ulan-Ude, Russia*

Получен новый графеновый материал, функционализированный бензимидазольными (БИ) фрагментами на основе оксида графена (ОГ) и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида (ТАДФО) в условиях одностадийного гидротермального синтеза. Согласно данным ИК-спектроскопии и элементного анализа, в результате реакции происходит образование БИ циклов, а массовое содержание азота составляет 12.3%. Новый графеновый материал (ОГ-БИ) характеризуется превосходной электрохимической эффективностью в трехэлектродном суперконденсаторе – благодаря редокс-активности БИ циклов удельная емкость достигает 286 Ф/г при скорости развертки 2 мВ/с, что существенно выше, чем у образца восстановленного оксида графена (ВОГ), полученного в аналогичных условиях без использования ТАДФО (159 Ф/г при 2 мВ/с)

The new benzimidazole-functionalized graphene material based on graphene oxide (GO) and 3,3',4,4'-tetraaminodiphenyl oxide (TADPO) was obtained under one-step hydrothermal synthesis conditions. According to IR spectroscopy and elemental analysis, as a result of the reaction, benzimidazole (BI) rings are formed, and the mass content of nitrogen is 12.3%. The new graphene material is characterized by excellent electrochemical efficiency in a three-electrode supercapacitor. As a result of the redox activity of BI cycles the specific capacitance reaches 286 F/g at the scan rate of 2 mV/s, which is substantially higher than the reduced graphene oxide (RGO) sample obtained under similar conditions without using TADPO (159 F/g at 2 mV/s)

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-33-00218 мол_а).

Ключевые слова: ГРАФЕН, БЕНЗИМИДАЗОЛ, ПСЕВДОЕМКОСТЬ, REDOX-АКТИВНОСТЬ, СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ

Keywords: GRAPHENE, BENZIMIDAZOLE, PSEUDOCAPACITANCE, REDOX-ACTIVITY, SUPERCAPACITOR

Doi: 10.21515/1990-4665-134-056

В настоящее время по причине все большего потребления энергии, истощения углеводородных запасов и глобального потепления все большую актуальность приобретают новые технологии преобразования и сохранения энергии. Суперконденсаторы (СК), также известные как ультраконденсаторы или ионистры в последние годы привлекают все большую популярность вследствие их высокой плотности мощности, высокой скорости зарядки, длительного времени эксплуатации и безопасности. Однако широкое применение СК ограничивает их низкая емкость (гораздо более низкая, чем у литий-ионных аккумуляторов) и электрохимическая стабильность [1,2]. В этой связи разработка новых материалов и подходов к получению суперконденсаторов с высокой удельной емкостью и длительной стабильностью является важной и актуальной задачей. Графен, характеризующийся высочайшими электропроводностью и удельной площадью поверхности, рассматривается как один из наиболее перспективных материалов для электродов суперконденсаторов [3-5]. Однако на сегодняшний день большинство графеновых материалов демонстрируют невысокую емкость (100-200 Ф/г [6,7]), что обусловлено существенным уменьшением удельной площади поверхности ввиду агломерации отдельных графеновых листов.

В настоящей работе для предотвращения агломерации графеновых листов предлагается подход, заключающийся в ковалентной модификации ОГ молекулами ТАДФО, сопровождающейся восстановлением кислородсодержащих групп. Выбор ТАДФО в качестве модификатора обусловлен его растворимостью в воде при повышенных температурах, а также формированием в результате взаимодействия с ОГ БИ циклов,

которые могут увеличивать емкость суперконденсатора за счет участия в обратимых фарадеевских процессах [8].

Получение целевых материалов осуществляли в одну стадию с использованием экологобезопасного и высокоэффективного гидротермального метода. Для сравнения в аналогичных условиях был получен образец восстановленного оксида графена (ВОГ) без использования ТАДФО. Полученные материалы были охарактеризованы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Согласно данным элементного анализа (табл. 1) в результате взаимодействия ОГ и ТАДФО происходит значительное уменьшение массового содержания кислорода, при этом содержание азота в полученном материале составляет 12.3%. Эти данные указывают на успешное протекание реакции между кислородсодержащими функциональными группами ОГ и ТАДФО. Необходимо отметить, что наряду с этим, также происходит частичное восстановление ОГ, что подтверждается меньшим содержанием кислорода в ВОГ.

Таблица 1 – Данные элементного анализа ОГ, ВОГ и ОГ-БИ.

Образец	C, (масс. %)	H, (масс. %)	N, (масс. %)	O, (масс. %)	Ёмкость уд. (Ф/г)
ОГ	48.4	2.1	0	49.5	-
ВОГ	70.1	2.0	0	27.9	159
ОГ-БИ	66.5	2.8	12.3	18.4	286

Для установления характера взаимодействия ОГ и ТАДФО использовали метод ИК-спектроскопии (Рисунок 1). В спектре ОГ наблюдаются характеристические полосы поглощения связей C=C в области 1626 см^{-1} и C=O карбоксильных групп при 1720 см^{-1} , однако после модификации пик связи C=O исчезает. В спектре ОГ-БИ наблюдаются

новые пики при 1642 и 1435 cm^{-1} , которые можно отнести к связям C=N и C-N БИ циклов. Кроме того, в спектре ОГ-БИ отсутствуют полосы поглощения аминогрупп в области 3300-3500 cm^{-1} .

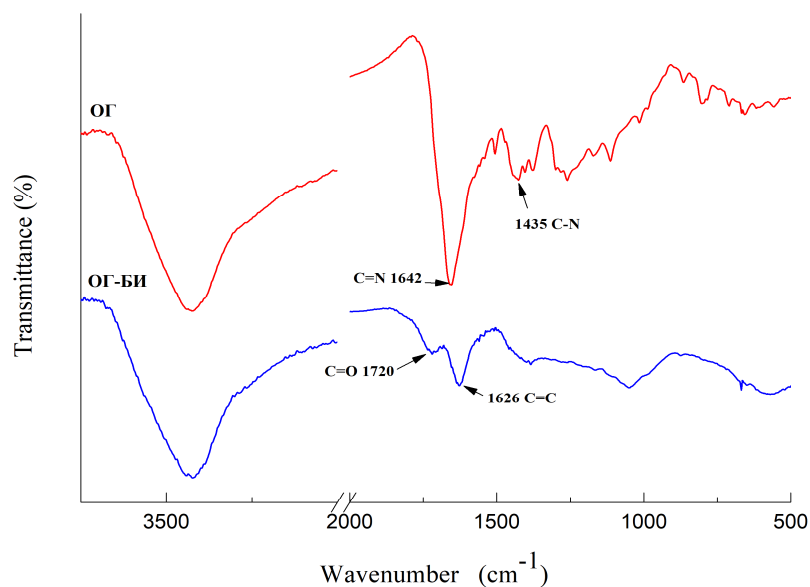


Рисунок 1. ИК-спектры ОГ и ОГ-БИ.

Полученный материал, а также исходный ОГ были исследованы методом ТГА (Рисунок 2). Интенсивная термодеструкция ОГ начинается уже при температуре 200°C, что обусловлено разложением кислородсодержащих функциональных групп. При 500°C потеря массы превышает 50%. В противоположность исходному ОГ ОГ-БИ демонстрирует лишь 10%-ную потерю массы при 500°C. Более высокая термостойкость полученного материала обусловлена частичным восстановлением кислородсодержащих групп в процессе синтеза, а также конвертацией карбоксильных групп в более термостойкие БИ циклы.

Совокупность всех представленных данных позволяет заключить, что в результате гидротермального синтеза происходит взаимодействие карбоксильных групп ОГ и *o*-диаминных групп ТАДФО с образованием БИ циклов.

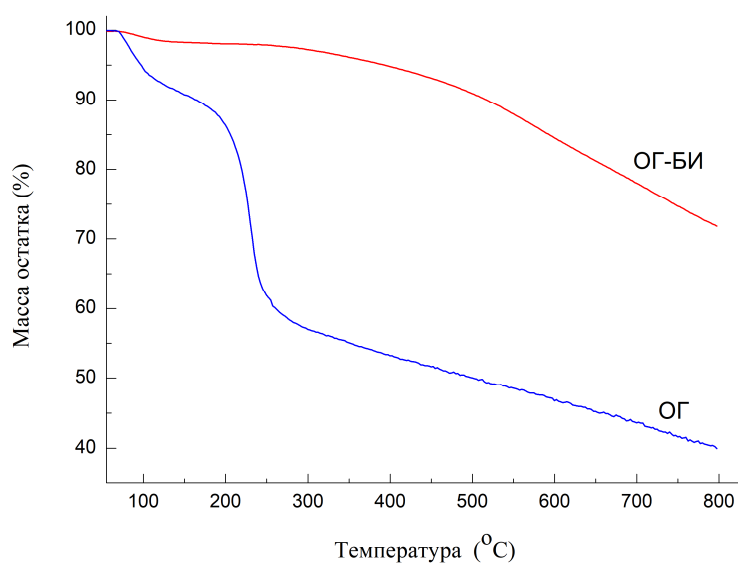


Рисунок 2. ТГА-кривые ОГ-БИ и ОГ.

На рентгенограммах полученного ОГ-ТАДФО присутствует лишь широкое гало в области $11-25^\circ$ и отсутствует рефлекс при $\approx 12^\circ$ характерный для оксида графита. Данные наблюдения позволяют сделать вывод о том, что в результате ковалентной модификации ОГ удалось избежать рестэкинг графеновых листов. Кроме того, ОГ-БИ теряет способность диспергироваться как в воде, так и в органических растворителях (спиртах, амидных растворителях, метансульфокислоте и др.), что указывает на образование БИ-содержащих сшитых структур (Схема 1).

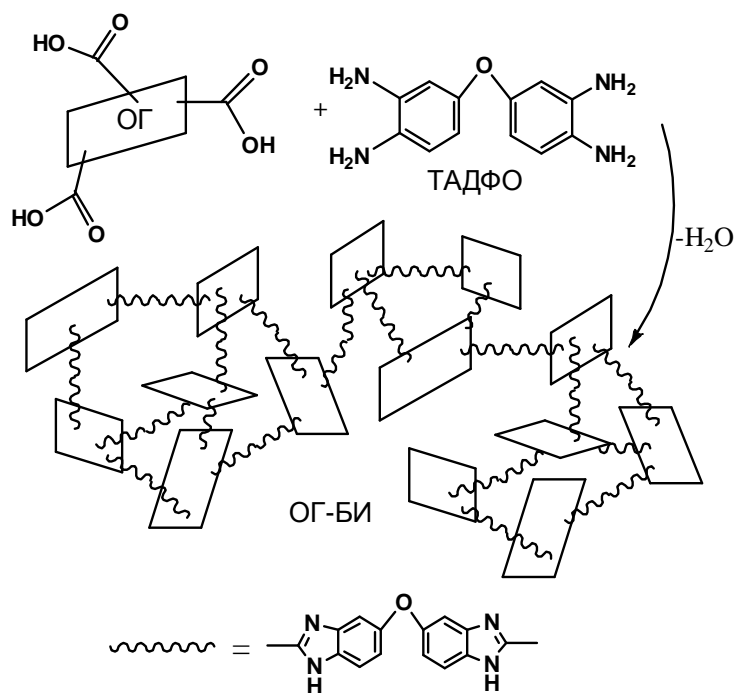


Схема 1. Синтез ОГ-БИ.

Для оценки перспективности полученного материала для применения в качестве электрода суперконденсатора были исследованы его электрохимические характеристики с использованием стандартного метода циклической вольт-амперометрии (ЦВА). Удельная емкость ОГ-БИ составляет 286 Ф/г при скорости развертки 2 мВ/с, тогда как для ВОГ – 159 Ф/г (Таблица 1), что также подтверждает основной вклад в емкость окислительно-восстановительных процессов БИ циклов.

Таким образом, взаимодействие ОГ и ТАДФО в условиях гидротермального синтеза позволяет предотвратить агломерацию графеновых листов за счет образования трехмерных сеток. Благодаря сшитой трехмерной структуре, а также наличию redox-активных БИ циклов, формируемый материал характеризуется превосходной электрохимической эффективностью, что делает его перспективным для создания высокоемкостных суперконденсаторов.

Экспериментальная часть.

Оксид графита получали окислением природного графита по методу Хаммерса [9]. ТАДФО очищали перекристаллизацией из воды с активированным углем, его температура плавления составляла 150-151 °С. Для получения дисперсии ОГ полученный оксид графита обрабатывали ультразвуком с использованием ультразвуковой ванны «Сапфир» УЗВ-2.8 (мощность 100 Вт, частота 35 кГц), с последующим центрифугированием при 2000 об. мин⁻¹ в течение 2 часов. К дисперсии ОГ (50 мл, 1.3 мг мл⁻¹) добавляли 57,5 мг ТАДФО при перемешивании. Полученную смесь помещали в автоклав с тефлоновым реактором и нагревали при 180 °С в течение 12 часов в атмосфере аргона. После охлаждения автоклава до комнатной температуры реакционную смесь перемешивали с изопропанолом для полного удаления непрореагировавшего ТАДФО. Продукт отфильтровывали через фторопластовый мембранный фильтр (размер пор 0.2 мкм, Владисарт), промывали несколько раз изопропанолом и последовательно сушили в вакууме 12 часов при 50 °С и 6 часов при 150 °С. Элементный анализ выполнен на Vario Micro cube (Elementar). ИК-спектры регистрировали на спектрометре Alpha (Bruker Optik GmbH) в диапазоне волновых чисел 4000–400 см⁻¹, образцы снимали в виде таблеток с KBr. ТГА проводили на приборе STA 449 C14/G Jupiter (Netzsch) в атмосфере аргона при скорости нагревания 10 °С/мин. РФА проводили на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (CuK_α-излучение). Вольтамперные исследования проводились на потенциостате Elins P-30SM в растворе 3.5 М H₂SO₄ по трехэлектродной схеме. Рабочий электрод получали смешиванием исследуемого материала с ацетиленовой сажей и вазелиновым маслом в массовом соотношении 80:10:10 [10,11]. Полученную смесь тщательно перемешивали в агатовой ступке и наносили на графитовый стержень. Платиновую пластину использовали в качестве

<http://ej.kubagro.ru/2017/10/pdf/56.pdf>

вспомогательного электрода, а насыщенный хлорсеребряный электрод как электрод сравнения. Потенциалы в работе приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения.

Литература

1. Huang, Y. An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors / Y. Huang, J. Liang and Y. Chen // *Small*. – 2012. – V.12. – P. 1805-1834.
2. A high-performance supercapacitor-battery hybrid energy storage device based on graphene-enhanced electrode materials with ultrahigh energy density / F. Zhang, T. Zhang, X. Yang et al. // *Energy Environ. Sci.* – 2013. – V.6. – P. 1623-1632.
3. Miller, J. R. Graphene double-layer capacitor with ac line-filtering performance / J. R. Miller, R. A. Outlaw and B. C. Holloway // *Science*. – V.329. – P. 1637-1639.
4. Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density / C. Liu, Z. Yu, D. Neff et al. // *Nano Lett.* – 2010. – V.10. – P. 4863-4868.
5. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors / M. F. El-Kady, V. Strong, S. Dubin and R. B. Kaner // *Science*. – 2012. – V.335. – P. 1326-1330.
6. High-performance supercapacitors based on poly(ionic liquid)-modified graphene electrodes / T. Y. Kim, H. W. Lee, M. Stoller et al. // *ACS Nano*. – 2011. – V.5. – P. 436-442.
7. Graphene-Based Ultracapacitors / M. D. Stoller, S. J. Park, Y. Zhu et al. // *Nano Lett.* – 2008. – V.8. – P. 3498-3502.
8. Benzoxazole and benzimidazole heterocycle-grafted graphene for high-performance supercapacitor electrodes / W. Ai, W. Zhou, Zh. Du // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V.22. – P. 23429-23446.
9. Hummers, W. Preparation of Graphitic Oxide / W. Hummers, R. Offeman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – V.80. – P. 1339-1339.
10. Surface electrochemical treatment of carbon materials for supercapacitors / Uvarov N.F., Mateyshina Yu.G., Ulihin A.S. et al. // *ECS Transactions*. – 2010. – V.25. – P. 11-11.
11. Chemical treatment of graphite nanoplatelets and their use in supercapacitors / A. A. Shibaev, S. I. Yusin, E. A. Maksimovskii, A. V. Ukhina, A. G. Bannov // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2016. – Vol.89. – P. 739-745.

References

1. Huang, Y. An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors / Y. Huang, J. Liang and Y. Chen // *Small*. – 2012. – V.12. – P. 1805-1834.
2. A high-performance supercapacitor-battery hybrid energy storage device based on graphene-enhanced electrode materials with ultrahigh energy density / F. Zhang, T. Zhang, X. Yang et al. // *Energy Environ. Sci.* – 2013. – V.6. – P. 1623-1632.
3. Miller, J. R. Graphene double-layer capacitor with ac line-filtering performance / J. R. Miller, R. A. Outlaw and B. C. Holloway // *Science*. – V.329. – P. 1637-1639.
4. Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density / C. Liu, Z. Yu, D. Neff et al. // *Nano Lett.* – 2010. – V.10. – P. 4863-4868.
5. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors / M. F. El-Kady, V. Strong, S. Dubin and R. B. Kaner // *Science*. – 2012. – V.335. – P. 1326-1330.

6. High-performance supercapacitors based on poly(ionic liquid)-modified graphene electrodes / T. Y. Kim, H. W. Lee, M. Stoller et al. // ACS Nano. – 2011. – V.5. – P. 436-442.

7. Graphene-Based Ultracapacitors / M. D. Stoller, S. J. Park, Y. Zhu et al. // Nano Lett. – 2008. – V.8. – P. 3498-3502.

8. Benzoxazole and benzimidazole heterocycle-grafted graphene for high-performance supercapacitor electrodes / W. Ai, W. Zhou, Zh. Du // J. Mater. Chem. – 2012. – V.22. – P. 23429-23446.

9. Hummers, W. Preparation of Graphitic Oxide / W. Hummers, R. Offeman // J. Am. Chem. Soc. – 1958. – V.80. – P. 1339-1339.

10. Surface electrochemical treatment of carbon materials for supercapacitors / Uvarov N.F., Mateyshina Yu.G., Ulihin A.S. et al. // ECS Transactions. – 2010. – V.25. – P. 11-11.

11. Chemical treatment of graphite nanoplatelets and their use in supercapacitors / A. A. Shibaev, S. I. Yusin, E. A. Maksimovskii, A. V. Ukhina, A. G. Bannov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2016. – Vol.89. – P. 739-745.