

УДК 541.138

КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІАНІЛІНУ ТА ОКСИДУ ВАНАДІЮ (V) ЯК КАТОДНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ЛІТІЄВИХ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

Я. Ковалишин, Ю. Гудзь, Б. Остапович, М. Коновська

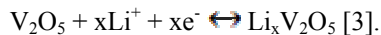
*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: kovalyshyn@yahoo.com*

Модифіковано “розшитий” графіт *n*-нітрофенілдіазоній тетрафторборатом із подальшим відновленням нітрогруп. Синтезовано хімічно композити поліаніліну з оксидом ванадію (V) та модифікованим і немодифікованим графітом. Сконструйовано літєві джерела струму з катодом на основі синтезованих композитів. Досліджено вплив складу композита та модифікації “розшитого” графіту на розряд-зарядні характеристики джерел струму.

Ключові слова: поліанілін, оксид ванадію, “розшитий графіт”, композит, хімічні джерела струму.

Доцільність використання полімер-металоксидних катодних матеріалів для літєвих ХДС, у яких частинки оксидів металів (WO₃, V₂O₅, SnO₂, TiO₂, MnO₂) інкорпоровані в структуру полімеру, визначена можливістю підвищення зарядної ємності полімерних катодів, а також поліпшенням ефективності зарядно-розрядних характеристик оборотного літєвого ХДС [1]. Детальну увагу в цьому разі необхідно приділяти як матеріалу, з якого виготовлений катод, так і впливу умов синтезу компонентів композитного катодного матеріалу на його властивості, оскільки ефективність деполяризатора визначається кількістю транспортваних через поверхню вглиб катода електронів і рухливістю носіїв заряду, що залежатиме від розміру структурних частинок композита, які формуються в ході синтезу. Провідні полімери в цьому випадку можуть функціонувати і як зв’язувальні, і як провідні матеріали та як електроактивний компонент [2].

Оксид ванадію є одним з можливих компонентів для позитивного катодного матеріалу в літєвих вторинних батареях. Досі досліджено і визначено характеристики кількох видів оксидів ванадію, таких як кристалічний V₂O₅, V₂O₅ – ксерогель, кристалічні V₃O₆, V₆O₁₃, M_yV₂O₅ (M – Cu, Ag). З-поміж них лише кристалічний V₂O₅ дає заряд-розрядну реакцію, яку можна описати рівнянням



Як електроактивну речовину позитивного електрода у вторинних літєвих батареях використовували композит на основі поліаніліну та оксиду ванадію (V). Для проведення синтезу у воді розчиняли анілін та хлоридну кислоту у мольному співвідношенні 1:1. До розчину додавали “розшитий” графіт марки АВГ-81 Superior Graphite Со та розчин натрій метаванадату. Під час синтезу анілін та натрій метаванадат використовували у мольному співвідношенні 1:1 та 1:10, відповідно.

Використовували як вихідний графіт АВГ-81, так і після модифікації амінофенільними групами. Для хімічного прищеплення амінофенільних груп до бічних стінок графіту використовували *n*-нітрофенілдіазоній тетрафторборат (*n*-НФДТФБ), синтезований згідно з методикою [4]. Під час взаємодії еквівалентних кількостей гіпофосфіту натрію (відновник) та *n*-НФДТФБ в присутності графіту відбувається модифікація його поверхні нітрофенільними групами [5]. Нітрофенільні групи відновлювали до амінофенільних взаємодією з сумішшю металевого цинку та соляної кислоти при нагріванні [6]. Для забезпечення достатньої провідності композита додали графіт у кількості 10% від теоретично розрахованої маси композиту недопованого поліаніліну з оксидом ванадію та. Потім до суміші додавали 1,25-кратний щодо кількості аніліну мольний надлишок пероксидисульфату амонію, розчиненого в еквімолярній кількості хлоридної кислоти. Після завершення реакції одержаний розчин фільтрували з наступним багаторазовим промиванням водою та сушили протягом 12 годин при температурі 90 °С.

Було синтезовано композити, які містили немодифікований графіт – композит 1 (за вихідного мольного співвідношення $An:NaVO_3 = 1:1$) та композит 2 (за вихідного мольного співвідношенні $An: NaVO_3 = 1:10$).

Композит 3 синтезовано зо вихідного співвідношення аніліну та ванадату натрію (V) 1:1, композит 4 – 1:10. В обох цих випадках використано модифікований графіт.

Приблизний склад синтезованих композитів становив 50 (мас.) % поліаніліну, 40 (мас.) % оксиду ванадію (V) та 10 (мас.) % графіту, за вихідного мольного співвідношення An та метаванадату натрію 1:1. За вихідного співвідношення цих компонентів 1:10 склад отриманих композитів такий: поліаніліну 15 % (мас.), оксиду ванадію (V) 70 % (мас.) та 15 % (мас.) графіту. Такі дані вказують на те, що в цьому випадку значна кількість сполук ванадію залишилася у вихідному розчині.

У досліджуваних системах електропровідний полімер, з одного боку, виступає як фізична матриця для утримання та запобігання агрегації частинок оксиду ванадію (V), а з іншого – утворює з графітом розгалужену струмопровідну матрицю. Схему процесу одержання композита при використанні модифікованого амінофенільними групами графіту показано на рис. 1 (стадія дегідратації ванадатної кислоти відбувається під час сушіння композита і на рисунку не відображена). Наявність амінофенільних груп, прищеплених до графіту, дає змогу спрогнозувати утворення тривимірної структури з графітових частинок, пов'язаних між собою поліаніліновими ланцюгами завдяки участі цих амінофенільних груп у реакції окислювальної конденсації аніліну.

Електроактивні речовини для позитивного електрода виготовляли шляхом напресовування електроактивного композита на нікелеву сітку за тиску 250 кг/см². У ході виготовлення негативного електрода металевий літій попередньо очищали та наносили пресуванням на латунну сітку. Розміри електродів у всіх випадках становили 2×4 см.

Елементи виготовляли за трьохелектродною схемою: використовували один катод і два аноди, електроліт – 2М розчин $LiClO_4$ в етиленкарбонаті. Вивчали електричні характеристики елементів, розряджаючи їх при постійному опорі зовнішнього кола.

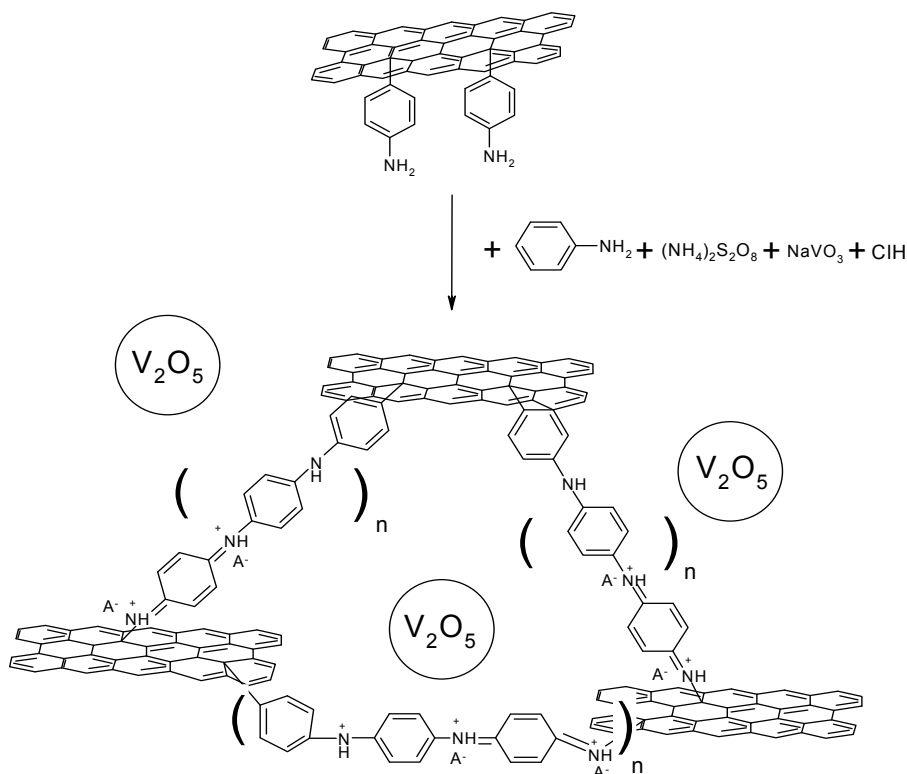


Рис. 1. Схема процесу одержання композита. A^- – допуючий йон (Cl^- , HSO_4^- , VO_3^-).

Сконструйовано літєві джерела струму з позитивними електродами на основі синтезованих композитів. Проведено розряд цих елементів, після чого здійснено їх заряд з подальшим розрядом. Результати досліджень розрядних та заряд-розрядних властивостей на прикладі елемента Li – Композит 3 показано на рис. 2–6. Розряд проводили за опору зовнішнього ланцюга 100 Ом, заряд проводився за постійної напруги 4,0 В.

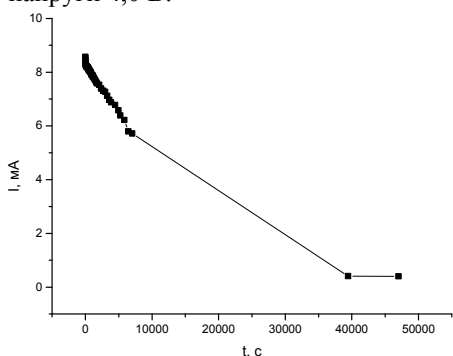


Рис. 2. Залежність сили струму від часу розряду елемента.

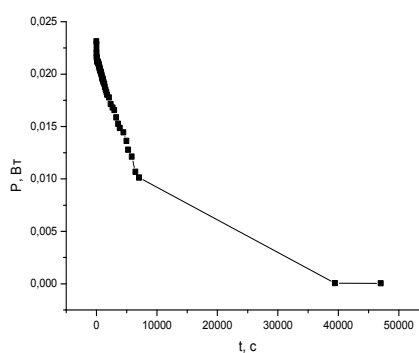


Рис. 3. Залежність потужності від часу розряду елемента.

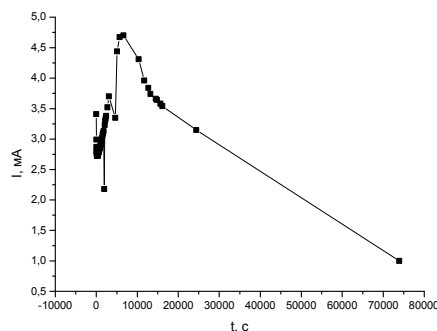


Рис. 4. Залежність сили струму від часу заряджання елемента (цикл 1).

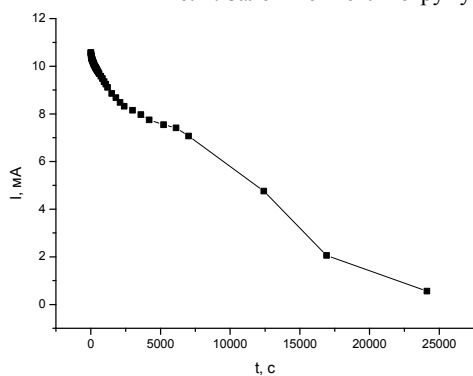


Рис. 5. Залежність сили струму від часу розряду (цикл 1).

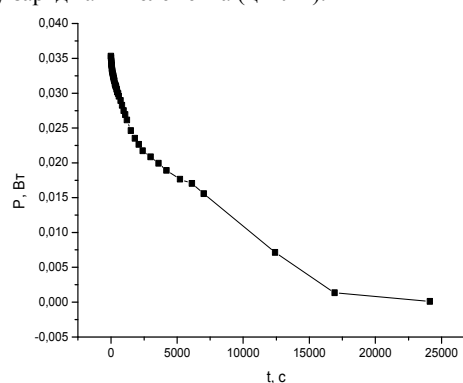


Рис. 6. Залежність потужності від часу розряду елемента (цикл 1).

На підставі аналізу отриманих розрядних властивостей елементів визначено напругу розімкненого ланцюга $U_{р.к.}$, початкові та кінцеві значення розрядних напруги та струму $U_{поч}$, $U_{кін}$, $I_{поч}$, $I_{кін}$, розраховано питому ємність C та питому енергію W (з розрахунку на одиницю маси матеріалу позитивно зарядженого електрода), внутрішній опір $R_{вн}$ ($R_{вн} = \frac{U_{р.к.} - U_{поч}}{I_{поч}}$) елементів та коефіцієнти віддачі за ємністю

K_c та енергією K_w . Результати розрахунків зведено у таблицю.

Результати дослідження свідчать, що композити, синтезовані за вихідного мольного співвідношення аніліну та метаванадату натрію 1:1, мають нижчі розрядні показники, очевидно, внаслідок малого вмісту V_2O_5 у композиті. Серед джерел струму, сконструйованих на основі композитів 1 та 3, кращі характеристики виявляє елемент з катодним композитним матеріалом 3, розрядна ємність та енергія якого є в півтора раза вищими. Такий факт вказує на те, що застосування модифікованого графіту забезпечує більш повне використання електроактивного матеріалу під час розряду елемента. Також при заряді елемента $Li | \text{Композит 1}$ затрачено меншу кількість електрики, ніж отримано при розряді. Це означає, що частина матеріалу позитивного електрода під час розряду відновилася необоротно, а також пояснює той

факт, що формально обчислені коефіцієнти віддачі за енергією K_c та ємністю K_w елемента Li | Композит 1 виявилися вищими, ніж для Li | Композит 3. Проте якщо зіставити кількість електрики, одержаної при розряді та після перезарядки, порівняно з початковим розрядом, то для елемента Li | Композит 1 вона суттєво зменшилася.

Результати досліджень літєвих джерел струму

		$U_{р.к.}$, В	$U_{поч.}$, В	$U_{кін.}$, В	$I_{поч.}$, мА	$I_{кін.}$, мА	C , Кл/г	W , Дж/г	$R_{вн.}$, Ом	
Композит 1	Розряд Цикл 0	3,8	3,3	0,2	7,9	1,0	113,5	206,4	4,6	
	Заряд							109,9	441,8	
	Розряд Цикл 1	3	1,3	0,3	6,1	0,5	60,4	40,4	284,6	
$K_c - 54,91\%$; $K_w - 9,37\%$										
Композит 2	Розряд Цикл 0	3,3	2,6	0,3	7,9	0,9	274,9	459,3	22,2	
	Заряд							80,4	329,8	
	Розряд Цикл 1	3	1,94	0,43	7,1	0,1	21,8	14	166,7	
$K_c - 27,1\%$; $K_w - 4,23\%$										
Композит 3	Розряд Цикл 0	3,4	2,7	0,1	8,6	0,4	172,1	312,1	57,9	
	Заряд							219	871,1	
	Розряд Цикл 1	3,9	3,3	0,2	10,6	0,6	129,6	266,8	14,2	
$K_c - 29,2\%$; $K_w - 30,6\%$										
Композит 4	Розряд Цикл 0	3,5	2,8	0,1	8,8	0,3	368,1	528,8	73,1	
	Заряд							428,7	1689,1	
	Розряд Цикл 1	3,9	3,4	0,1	11,2	0,2	297,5	363,2	13,3	
$K_c - 64,9\%$; $K_w - 21,5\%$										

Порівняння елементів, сконструйованих на основі композитів, синтезованих за мольного співвідношення аніліну та метаванадату натрію 1:10, засвідчує, що і в цьому випадку використання модифікованого графіту суттєво покращує розрядні характеристики елемента. Крім того, елемент Li | Композит 4 має найвищі коефіцієнти віддачі за ємністю та енергією серед усіх досліджених.

Очевидно, що в композитах, синтезованих з використанням модифікованого графіту, забезпечується набагато кращий контакт між поліаніліном та струмопровідним додатком і, як наслідок, відбувається більш повна взаємодія частинок V_2O_5 з такою матрицею. Це дає змогу ефективніше використати електроактивний матеріал.

Зазначимо, що в ході експлуатації елементів на основі композитів з модифікованим графітом їхній внутрішній опір зменшувався. Це може бути зумовлене відновленням пасивуючих плівок на поверхні літєвих електродів під час заряду елементів. Якщо в композитах використовували немодифікований графіт, то внутрішній опір відповідних елементів після перезаряду зростав. Такий факт можна пояснити тим, що під час розряду відбувається відновлення поліаніліну, яке супроводжується перетворенням його у

непровідну форму, а внаслідок поганої взаємодії зі струмопровідним додатком він не зміг окислитися і повернутися в провідний стан під час заряду елемента. Це призвело до зростання опору електроактивного матеріалу загалом і, відповідно, до зростання внутрішнього опору елемента.

Отже, модифікація поверхні струмопровідного додатка приводить до суттєвого покращення взаємодії між компонентами композитів і підвищення розрядних характеристик джерел струму на їх основі.

1. *Wu-yuan Zou, Wang Wei, Hee Ben-lin et al.* Supercapacitive properties of hybrid films of manganese dioxide and polyaniline based on active carbon in organic electrolyte // *Electrochim. Acta.* 2009. Vol. 54. P. 1249–1254.
2. *Oyama N., Birss V.* Molecular functions of electroactive thin films Pennington: Electrochemical Society, 1999. P. 65–118.
3. *Походенко В. Д.* Электрохимия органических полимеров с системой сопряженных связей // *Теор. и эксперим. химия.* 1994. Т. 30. № 3. С. 111–128.
4. *Глубиш П. А.* Органічний синтез: навч. посібник. Ч. 2. К.: ІЗМН, 1997.
5. *Ковальчук Е. П., Томилов А. П., Крунак А. И.* и др. Синтез и электрохимические свойства композитов на основе углеродных нанотрубок и полианилина // *Электрохимия.* 2011. Т. 47. № 10. С. 1205–1208.
6. *Муляк О. І., Гануцак М. І.* Завдання для проведення лабораторних та практичних занять з органічної хімії: навч. посібник. Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. І. Франка, 2004.

COMPOSITES BASED ON POLYANILINE AND VANADIUM (V) OXIDE, AS CATHODE MATERIALS FOR LITHIUM CHEMICAL POWER SOURCES

Ya. Kovalyshyn, Yu. Gudz, B. Ostapovych M. Konovska

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
kovalyshyn@yahoo.com*

“Embroidered” graphite was modified p-nitrofenildiazony tetrafluoroborate followed by reduction of nitro-groups. Polyaniline composites with vanadium (V) oxide and graphite (non-modified and modified) were synthesized chemically. Lithium power sources with the synthesized composites based cathode were constructed. The effect of composite composition and “embroidered” graphite modification on the charge – discharge characteristics of power sources was investigated.

Established that the polyaniline, which is part of the composite, participates in the electrochemical process, but its recovery during the discharge element is irreversibly. Research results show that composites are synthesized in an outgoing molar ratio of aniline and sodium metavanadate 1: 1 are characterized by lower bit rates, because of the low content of V₂O₅ composite.

Key words: polyaniline, vanadium oxide, “embroidered” graphite, composite, chemical power sources.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015

Прийнята до друку 12.01.2016