

УДК 544.6

## ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КАТОДНОГО МАТЕРІАЛУ ЛІТІЄВИХ ХДС НА ОСНОВІ ПОЛІАНІЛІНУ, СИНТЕЗОВАНОГО ЗА РІЗНИХ МОЛЬНИХ НАДЛИШКІВ ПЕРОКСИДИСУЛЬФАТУ

Я. Ковалишин\*, М. Коров'яков, Б. Остапович, Т. Гречух

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e.mail: yaroslav.kovalyshyn@lnu.edu.ua*

Синтезовано електроактивні матеріали позитивного електрода літєвого ХДС на основі поліаніліну за мольних надлишків пероксидисульфату щодо аніліну, які дорівнюють 1,5 та 2,0. Сконструйовано літєві джерела струму, визначено їх заряд-розрядні характеристики. Виявлено, що збільшення надлишку пероксидисульфату натрію підвищує розрядні характеристики елемента, розрядна крива набуває більш пологого характеру, зростає розрядна напруга та зменшується внутрішній опір.

*Ключові слова:* поліанілін, літєві джерела струму, розрядні характеристики.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.347>

### 1. Вступ

Розвиток та вдосконалення хімічних джерел струму (ХДС) вже багато років зумовлюють наукові дослідження елементів з апротонними літій-провідними електролітами та літєвим анодом [1–3]. Високі електричні параметри цих джерел струму допомагають суттєво зменшити розміри і масу апаратури, яка комплектується автономними джерелами живлення. Як електроактивні матеріали катода літєвих ХДС широко досліджують різноманітні неорганічні та полімерні матеріали [4, 5]. З органічних матеріалів найчастіше використовують полімери з системою спряжених зв'язків, які володіють багатьма специфічними властивостями, зокрема електричною провідністю та здатністю до оборотних редокс перетворень [6]. Цей клас матеріалів володіє такими перевагами, як дешевизна, простота синтезу, низька чутливість до забруднень, екологічність та ін. До електроактивних полімерів, які застосовують під час виготовлення літєвих джерел струму, належать: поліацетилен [7], поліпірол [8], поліанілін [9, 10], полікарбазол [11], полііндол [12], їх похідні та ін. [13]. Електроактивні полімери найчастіше використовують в матеріалах для виготовлення позитивно зарядженого електрода, хоча інколи композити на їх основі застосовують як матеріал негативно заряджених електродів [14].

Також широко досліджують композитні електроактивні матеріали на основі неорганічних сполук та електроактивних полімерів зі структурою типу ядро-оболонка, в яких частинка оксиду, сульфїду тощо покривається шаром полімеру. При цьому відбувається збільшення ефективної площі поверхні неорганічного матеріалу. Полімерний шар завдяки високій пористості полегшує та пришвидшує транспорт

іонів у матеріалі електрода, що відображається у зростанні струмів заряду та розряду елемента. Електроактивний полімер може брати участь в електрохімічних редокс процесах під час заряду-розряду елемента. Також шар полімеру запобігає агрегації неорганічних часточок під час експлуатації ХДС. Як наслідок, ємнісні характеристики джерел струму збільшуються та залишаються стабільнішими за багатократних циклів заряду-розряду, покращується оборотність реакції [15–17].

Варто зазначити, що інколи отримують композити, в яких поверхня частинки полімеру є покрита дрібнодисперсними часточками неорганічної сполуки [18].

Ще одне застосування як накопичувача електрохімічної енергії системи літій-електроактивний полімер знайшли в суперконденсаторах – пристроях, які здатні забезпечувати більшу питому потужність порівняно з акумуляторами та конденсаторами [19]. У таких системах електрична енергія накопичується за допомогою двох механізмів: подвійного електричного шару та швидких фарадеївських процесів [20].

Серед органічних напівпровідникових матеріалів значний інтерес становлять полімери аніліну [21]. Розрядні характеристики літій-поліанілінових джерел струму залежать від багатьох факторів: розмірів та конструкції елемента – автори [22] зазначають значення розрядної ємності 1,2–3,1 мА·год/г (з розрахунку на загальну масу джерела струму) для мініатюрних елементів; типу йона-допанта поліаніліну – автори [23] простежували зміну розрядної ємності від 50 до 90 мА·год/г (з розрахунку на масу електроактивного матеріалу позитивного електрода) при заміні  $\text{Cl}^-$  як допанта на  $\text{PF}_6^-$ ; структури поліаніліну, типу електроліту, циклу заряд-розряду – для елемента з катодом на основі поліанілінових нановолокон та гелевим полімерним електролітом визначено максимальну ємність 69 мА·год/г (з розрахунку на масу електроактивного матеріалу електрода) на 20 циклі заряду-розряду, яка зменшувалась до 48 мА·год/г на 100 циклі за коефіцієнта віддачі за ємністю 98 % [24].

Мета нашої статті – синтез поліаніліну за різного мольного надлишку пероксидисульфату натрію та дослідження синтезованих полімерів як електроактивних матеріалів позитивного електрода літійового джерела струму.

## 2. Матеріали та методика експерименту

Як електроактивні маси позитивного електрода у вторинних літійових батареях використовували матеріали на основі поліаніліну як електроактивного компонента та терморозширеного графіту Superior Graphite ABG-81 як струмопровідної добавки.

Синтез поліаніліну проводили з водного розчину, який містив 1 М анілін, 2 М соляну кислоту та 15 мас. % (від суми мас аніліну та графіту) терморозширеного графіту шляхом додавання пероксидисульфату натрію за постійного перемішування. Під час синтезу полімеру для елемента 1 використано пероксидисульфат натрію, взятий у мольному надлишку, який дорівнював 1,5, порівняно з кількістю взятого для синтезу аніліну (пероксидисульфат натрію : анілін = 1:1,5). Під час синтезу поліаніліну для елемента 2 мольний надлишок пероксидисульфату становив 2. Реакційну суміш перемішували протягом 3 год, відфільтровували через 24 год після початку синтезу. Висушували у вакуумній пічці за температури 70 °С та тиску 0,01 атм.

Позитивні електроди виготовляли шляхом напресовування електроактивного матеріалу на нікелеву сітку за тиску 250 кг/см<sup>2</sup>. Розміри електрода 2×4 см. Літій для негативного електрода попередньо механічно очищали та промивали спиртом від

залишків масла, в якому зберігався метал, далі висушували його фільтрувальним папером. Літій наносили пресуванням на латунну сітку. Розміри електрода 2×4 см.

Елементи виготовляли за триелектродною схемою: використовували один катод та два аноди, які розділялись пористим поліпропіленовим сепаратором, електроліт – 2 М розчин  $\text{LiClO}_4$  в суміші етиленкарбонату та пропіленкарбонату (1:1). Вивчали електричні характеристики елементів, розряджаючи їх за постійного опору зовнішнього кола 300 Ом. Розрядні ємність та енергію розраховували інтегруванням кривих струм – час розряду та потужність (струм×напруга) – час розряду.

### 3. Результати досліджень та їх обговорення

Зміну розрядного струму та напруги елемента 1 з часом зображено на рис. 1, 2.

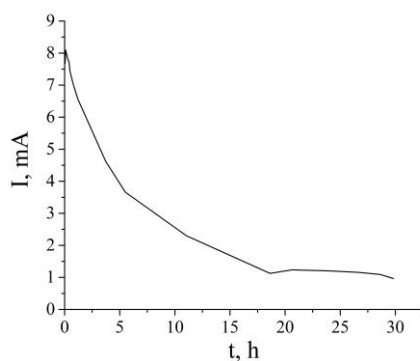


Рис. 1. Залежність сили струму від часу розряду елемента 1  
Fig. 1. Current dependence of the discharging time of element 1

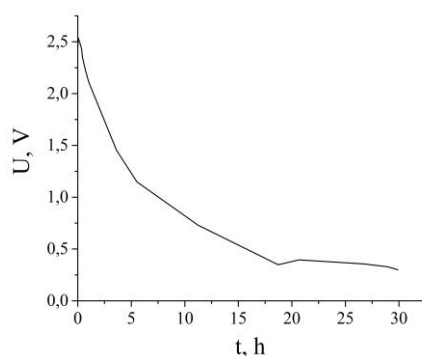


Рис. 2. Залежність напруги від часу розряду елемента 1  
Fig. 2. Voltage dependence of the discharging time of element 1

Таблиця 1

## Розрядні характеристики елемента 1

Table 1

## Discharge characteristics of element 1

Цикл	Q, мА·год	Q <sub>пит</sub> , мА·год/г	W, мВт·год	W <sub>пит</sub> , мВт·год/г	η <sub>Q</sub> , %	η <sub>W</sub> , %	r, Ом
Розряд 0	75,29	29,85	90,83	36,02	–	–	84,1
Розряд 1	69,90	27,72	96,14	38,12	125,22	45,32	30,0
Розряд 2	82,00	32,51	94,54	37,49	98,67	29,64	33,9

Q<sub>пит</sub>, W<sub>пит</sub> – розрядні ємність та енергія, віднесені до 1 (г) електроактивної суміші позитивного електрода (ПАН + графіт); η<sub>Q</sub>, η<sub>W</sub> – коефіцієнти віддачі за ємністю та енергією; r – внутрішній опір елемента.

Як бачимо з результатів, поданих на рисунках, розрядні струм та напруга елемента 1 швидко зменшуються під час розряджання ХДС. На розрядних кривих немає плато. На нульовому циклі розряду внутрішній опір елемента був дещо вищий, однак після перезаряду опір суттєво зменшився (табл. 1). Це можна пояснити руйнуванням та відновленням пасивуючих плівок на літєвих електродах під час розряду та заряду елемента. Тому на нульовому циклі розряд елемента був неповним, унаслідок чого на першому заряд-розрядному циклі було отримане значення коефіцієнта віддачі за ємністю більше 100 %. В першому та другому заряд-розрядних циклах, характеристики елемента фактично не змінюються. Це свідчить про добру оборотність електрохімічного процесу.

Таблиця 2

## Розрядні характеристики елемента 2

Table 2

## Discharge characteristics of element 2

Цикл	Q, мА·год	Q <sub>пит</sub> , мА·год/г	W, мВт·год	W <sub>пит</sub> , мВт·год/г	η <sub>Q</sub> , %	η <sub>W</sub> , %	r, Ом
Розряд 0	49,01	38,97	99,53	78,99	–	–	24,4
Розряд 1	45,51	36,12	90,25	71,63	94,63	63,19	27,3
Розряд 2	43,18	34,27	86,37	68,55	93,17	58,31	25,9

Q<sub>пит</sub>, W<sub>пит</sub> – розрядні ємність та енергія, віднесені до 1 (г) електроактивної суміші позитивного електрода (ПАН + графіт); η<sub>Q</sub>, η<sub>W</sub> – коефіцієнти віддачі за ємністю та енергією; r – внутрішній опір елемента.

На розрядній кривій другого елемента (рис. 3, 4) простежуються два невеликі плато напруги – за близько 3,1 та 2,3 В, які можуть відповідати переходам пернігранілін-емеральдин та емеральдин-лейкоемеральдин. Отже використання більшої кількості окиснювача під час синтезу поліаніліну суттєво підвищило розрядні характеристики елемента, завдяки більшому ступеню окиснення (більшому вмісту хінондімінних груп) синтезованого полімеру (табл. 2). Варто відмітити також більш пологий характер розрядної кривої та менший внутрішній опір другого елемента порівняно з першим. На наступних циклах розряд-заряду простежується деяке погіршення розрядних характеристик та зменшення коефіцієнтів віддачі за енергією та струмом.

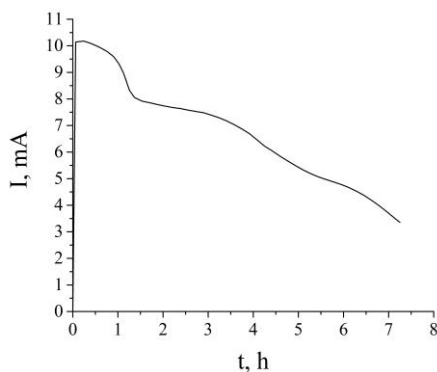


Рис. 3. Залежність сили струму від часу розряду елемента 2  
Fig. 3. Current dependence of the discharging time of element 2

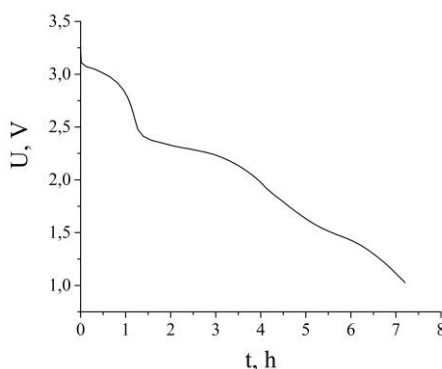


Рис. 4. Залежність напруги від часу розряду елемента 2  
Fig. 4. Voltage dependence of the discharging time of element 2

#### 4. Висновки

Синтезовано електроактивний матеріал позитивного електрода літійового ХДС на основі поліаніліну за мольного надлишку пероксидисульфату щодо аніліну 1,5. Розрядні характеристики відповідного елемента  $Q_{\text{пит}}=29,85$  мА·год/г,  $W_{\text{пит}}=36,02$  мВт·год/г, внутрішній опір 84,1 Ом. Також синтезовано електроактивний матеріал на основі поліаніліну за мольного надлишку пероксидисульфату щодо аніліну 2,0. Розрядні характеристики другого елемента  $Q_{\text{пит}}=38,97$  мА·год/г,  $W_{\text{пит}}=78,99$  мВт·год/г, внутрішній опір 24,4 Ом. Використання більшої кількості окиснювача під час синтезу поліаніліну значно підвищило розрядні характеристики елемента. Варто відмітити також більш пологий характер розрядної кривої, набагато вищі значення розрядної напруги та менший внутрішній опір другого елемента порівняно з першим.

## 5. Подяка

Наведені у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (держбюджетна тема ХФ05-Ф “Синтез, фізико-хімічні та термодинамічні властивості нанорозмірних та наноструктурованих матеріалів для електрохімічних систем”, № держреєстрації: 0120U102184).

1. *Glaize C., Geniès S.* Lithium Batteries and Other Electrochemical Storage Systems // Wiley Online Library. 2013. 354 p.  
DOI: <https://doi.org/10.1002/9781118761120.ch11>
2. *Wen J., Zhao D., Zhanga C.* An overview of electricity powered vehicles: Lithium-ion battery energy storage density and energy conversion efficiency // *Renew. Energy*. Vol. 162. P. 1629–1648. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.09.055>
3. *Peter Kurzweil, Klaus Brandt.* Chapter 3 – Overview of Rechargeable Lithium Battery Systems // *Electrochem. Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications: Li-Battery Safety*. 2019. P. 47–82.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63777-2.00003-7>
4. *Scrosati B., Garche J.* Lithium batteries: Status, prospects and future // *J. Power Sources* 2010. Vol. 195, Is. 9. P. 2419–2430.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>
5. *Zhang X.-Q., Zhao C.-Z., Huang J.-Q., Zhang Q.* Recent Advances in Energy Chemical Engineering of Next-Generation Lithium Batteries // *Engin.* 2018. Vol. 4, Is. 6. P. 831–847. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.10.008>
6. *Lu Y., Chen J.* Prospects of organic electrode materials for practical lithium batteries // *Nat. Rev. Chem.* 2020. Vol. 4. P. 127–142.  
DOI: <https://doi.org/10.1038/s41570-020-0160-9>
7. *Sumeyye Bahceci, Burak Esat.* A polyacetylene derivative with pendant TEMPO group as cathode material for rechargeable batteries // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 242. P. 33–40. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.051>
8. *Su C., Guo P., Xu L.* Preparation of Li (tri-(4-carboxyphenyl) amine) doped polypyrrole as cathode material of lithium ion batteries and its electrochemical performances // *Solid State Ion.* 2020. Vol. 349. P. 115295  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115295>
9. *Zhang S., Zhang L., Wang W., Xue W.* A Novel cathode material based on polyaniline used for lithium/sulfur secondary battery // *Synth. Met.* 2010. Vol. 160, Is. 17–18. P. 2041–2044. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.07.029>
10. *Ryu K. S., Hong Y.-S., Park Y. J., Wu X., Kim K. M., Lee Y.-G., Chang S. H., Lee S. J.* Polyaniline doped with dimethylsulfate as a polymer electrode for all solid-state power source system // *Solid State Ion.* 2004. Vol. 175, Is. 1–4. P. 759–763.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.12.038>
11. *Ramezanitaghartapeh M., Hollenkamp A. F., Musameh M., Mahon P. J.* High capacity polycarbazole-sulfur cathode for use in lithium-sulfur batteries // *Electrochim. Acta.* 2021. Vol. 391. P. 138898. 1–11. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138898>
12. *Cai Zhijiang, Shi Xingjuan, Fan Yanan.* Electrochemical properties of electrospun polyindole nanofibers as a polymer electrode for lithium ion secondary battery // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 227. P. 53–59.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.081>

13. *Nishio K., Fujimoto M., Yoshinaga N., Furukawa N.* Characteristics of a lithium secondary battery using chemically-synthesized conductive polymers // *J. Power Sources*. 1991. Vol. 34. P. 153–160.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(91\)85035-U](https://doi.org/10.1016/0378-7753(91)85035-U)
14. *Li C., Zhang N., Guo X., Du H., Zhao J., Li Y., Xie Y.* The synthesis of the conjugated polymers based on phenanthroline-5,6-dione and thiophene derivatives, their composites with carbon and the lithium storage performances as anode materials // *J. Electroanal. Chem.* 2021. Vol. 900. P. 115737.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115737>
15. *Santhoshkumar P., Subburaj T., Kathalingam A., Karuppasamy K., Vikraman D., Chang-Joo Yim, Hyun-Chang Park, Hyun-Seok Kim.* Potential core-shell anode material for rechargeable lithium-ion batteries: Encapsulation of titanium oxide nanostructure in conductive polymer // *J. Alloys Compd.* 2021. Vol. 882. P. 160715.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160715>
16. *Wang D., Wang X., Yang X., Yu R., Ge L., Shu H.* Polyaniline modification and performance enhancement of lithium-rich cathode material based on layered-spinel hybrid structure // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 293. P. 89–94.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.058>
17. *Yan H., Wu X., Li Y.* Preparation and characterization of conducting polyaniline-coated  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  nanocrystals with core-shell structure and its application in lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2015. Vol. 182. P. 437–444.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.141>
18. *Ferchichi K., Hbaieb S., Amdouni N., Pralong V., Chevalier Y.* Pickering emulsion polymerization of polyaniline/ $\text{LiCoO}_2$  nanoparticles used as cathode materials for lithium batteries // *Ionics*. 2014. Vol. 20, No. 9. P. 1301–1314.  
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11581-014-1074-7>
19. *Md. Mostafizur Rahman, Prova Mehedi Joy, Md. Nasir Uddin, M. Zobayer Bin Mukhlis, Mohammad Mizanur Rahman Khan.* Improvement of capacitive performance of polyaniline based hybrid supercapacitor // *Heliyon*. 2021. Vol. 7, Is. 7. P. e07407.1–9. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07407>
20. *Aulice Scibioh M., Viswanathan B.* *Materials for Supercapacitor Applications* // Elsevier. 2020. 400 p. Paperback ISBN: 9780128198582, eBook ISBN: 9780128198599.
21. *Li Zh., Gong L.* Research Progress on Applications of Polyaniline (PANI) for Electrochemical Energy Storage and Conversion // *Mater.* 2020. Vol. 13, Is. 3. P. 548–593. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13030548>
22. *Matsunaga T., Daifuku H., Nakajima T., Kawagoe T.* Development of Polyaniline-Lithium Secondary Battery // *Polym. Adv. Technol.* 1990. Vol. 1. P. 33–39.  
DOI: <https://doi.org/10.1002/pat.1990.220010106>
23. *Ryu K.-S., Kim K.-M., Hong Y.-S., Park Y.-J., Jang S.-H.* The Polyaniline Electrode Doped with Li Salt and Protonic Acid in Lithium Secondary Battery // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2002. Vol. 23, Is. 8. P. 1144–1148.  
DOI: <https://doi.org/10.5012/bkcs.2002.23.8.1144>
24. *Sivakkumar S.R., Ji-Sun Oh, Dong-Won Kim.* Polyaniline nanofibres as a cathode material for rechargeable lithium-polymer cells assembled with gel polymer electrolyte // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 163, Is. 1. P. 573–577.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.08.035>

**ELECTRICAL PROPERTIES OF CATHODIC MATERIAL OF LITHIUM  
POWER SOURCES BASED ON POLYANILINE SYNTHESIZED  
AT VARIOUS PEROX EXCESSES OF PEROXIDISULPHATE****Ya. Kovalyshyn<sup>\*</sup>, M. Korov'yakov, B. Ostapovych, T. Grechukh***Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: kovalyshyn@yahoo.com*

Polyaniline was synthesized with different molar excess of sodium peroxide disulfate relative to aniline. Materials based on polyaniline and thermally exfoliated graphite Superior Graphite ABG-81 were used as electroactive masses of the positive electrode in secondary lithium batteries. The synthesis of polyaniline was carried out from an aqueous solution containing 1 M aniline, 2 M hydrochloric acid and 15 wt. % (by the sum of the masses of aniline and graphite) of thermally expanded graphite by adding sodium peroxide disulfate with constant stirring. In the synthesis of the polymer for element 1 was used sodium peroxide disulfate taken in a molar excess of 1.5, compared with the amount taken for the synthesis of aniline. In the synthesis of polyaniline for element 2, the molar excess of peroxide disulfate was 2. The electrical characteristics of the elements were designed and studied, discharging them at a constant resistance of the outer circuit. The discharge current and voltage of the element 1 decrease rapidly during the discharge of the power sources. There are no plateaus on the discharge curves. During the initial discharge, the internal resistance of the element was slightly higher, but after recharging the resistance decreased significantly. This can be explained by the destruction and reduction of passivating films on lithium electrodes during the discharge and charge of the element. In the first and second charge – bit cycles, the characteristics of the element do not actually change. This indicates a good reversibility of the electrochemical process. On the discharge curve of the second element there are two small voltage plateaus – at about 3.1 and 2.3 V, which may correspond to the transitions pernigranilin-emeraldin and emeraldin-leukoemeraldin. Thus, the use of more oxidant during the synthesis of polyaniline significantly increased the bit characteristics of the element. It should also be noted the flatter nature of the bit curve and the lower internal resistance of the second element compared to the first. In the following cycles of discharge-charge there is some deterioration of the discharge characteristics and a decrease in the coefficients of recoil for energy and current. The discharge properties of the first element  $Q_{sp} = 29.85 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,  $W_{sp} = 36.02 \text{ mW}\cdot\text{h/g}$ , internal resistance 84.1 Ohms. The discharge properties of the second element  $Q_{sp} = 38.97 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,  $W_{sp} = 78.99 \text{ mW}\cdot\text{h/g}$ , internal resistance 24.4 Ohms.

*Keywords:* polyaniline, lithium power sources, discharge characteristics.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2021  
Прийнята до друку 10.06.2022