

УДК 541.138

ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ КОМПОЗИТА ПОЛІПІРОЛ–ОКИСНЕНИЙ ГРАФІТ

Б. Остапович, Н. Каліщук, Я. Ковалишин

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*

Синтезовано композити поліпірол–окиснений графіт методом міжфазової окиснювальної поліконденсації в системі (хлороформ – вода, FeCl_3), вивчено їхні електрохімічні властивості як матеріалів для виготовлення катодів літєвих джерел струму чи електродів суперконденсаторів, досліджено будову синтезованих сполук за допомогою ІЧ-спектроскопії. Композити, одержані методом полімеризаційного наповнення в ході окиснювальної поліконденсації піролу, мають електропровідність, числові значення якої характерні для напівпровідникових матеріалів ($\approx 1 \times 10^{-5}$ См/см). Вивчено розрядні криві для сконструйованих макетів літєвих хімічних джерел струму ($R = 300$ Ом), у яких синтезовані композити поліпірол – графіт відігравали роль катодного матеріалу, для ХДС з катодами поліпірол – окиснений графіт простежується зростання розрядної ємності (від 0,51 до 5,42 А с·г⁻¹) та питомої енергії (від 1,32 до 16,6 Вт с·г⁻¹), відповідно, у разі зміни напруги розімкнутого кола від 3,04 до 3,34 В. Методом ЦВА з'ясовано, що числові значення питомої ємності модифікованого графітового електрода зростають від 1,21 до 3,01 Ф/г у випадку заміни графіту на окиснений графіт у шарі модифікувального поліпірольного композита, очевидно це зумовлено збільшенням частки поверхні електроактивного матеріалу, яка бере участь у електрохімічних процесах та окисно-відновними реакціями в ланках макромолекул поліпіролу. Виявлено, що характеристики електродних матеріалів залежать від хімічної модифікації поверхні графіту, на питому ємність катодних матеріалів для ХДС впливає обробка поверхні вуглецевого компонента композита окиснювальними агентами.

Ключові слова: поліпірол, полімерний композит, окиснений графіт, ХДС.

Електропровідні полімери (ЕПП), до яких належать поліпірол, політіофен, поліанілін, дослідники інтенсивно вивчають як компоненти електродних матеріалів для хімічних джерел струму (ХДС) [1–7]. Для забезпечення достатньої потужності ХДС до складу такого матеріалу вводять сумісні з ЕПП допоміжні речовини з достатньою електропровідністю, зазвичай, це вуглець в тій чи іншій формі [8]. Графеновмісні композити на основі електропровідних полімерів, як новий клас гібридних матеріалів, є перспективними до застосування у виробництві конденсаторів, перезаряджуваних ХДС, в наноелектроніці, в чутливих елементах сенсорних систем, у високоефективних електродних матеріалах [9–12].

Структура катодних композиційних матеріалів електропровідний полімер-графіт має поліпшену пористість порівняно з органічним полімером у чистому вигляді, що забезпечує належний ступінь проникнення іонів з електроліту для компенсації перенесення електронів під час роботи ХДС. Різновидом досліджуваних систем є полімерний композит поліпірол–графіт.

Нижче наведено результати вивчення електрохімічних властивостей композитів поліпірол–графіт, синтезованих у ході міжфазової окиснювальної поліконденсації (система хлороформ–вода) під дією хлориду заліза (III) за наявності оксиду графіту в разі їхнього функціонування як катодних матеріалів літійового ХДС чи електродів конденсатора.

Дисперсії окисненого графіту (ГО) у водному середовищі формували за методикою, запропонованою у праці [13]. Для досліджень використовували терморозширений графіт (ABG-81), окиснювальними агентами слугували KMnO_4 і H_2SO_4 , після додаткового розведення продукти реакції обробляли за допомогою H_2O_2 , відфільтрований і промитий темно-сірий порошок ідентифікують як оксид графіту [14], який у процесі синтезу композитів піддавали дії ультразвуку для одержання диспергованих колоїдних частинок. Згідно з [14], одержаний продукт – це нанорозмірний листовий матеріал із сумарною товщиною шарів у межах 100 нм.

Одержаний оксид графіту та вихідний графіт використовували для синтезу композитів поліпірол–графіт (Ппір–графіт) за співвідношення мономер : порошок графіту = 95 : 5 (% мас.) [14]. Промиті в дистильованій воді та етанолі порошкоподібні синтезовані композити після вакуум-сушки (50°C) досліджували електрохімічними методами, а також за допомогою ІЧ-спектроскопії.

Електропровідність зразка вимірювали у спеціально виготовлених чарунках, де діелектриком слугує фторопласт, контактами – срібні пластини, та з допомогою прецизійного інтегрувального омметра Щ306. Порошкоподібні зразки полімеру чи композита пресують у таблетки товщиною ~ 2 мм і діаметром 10 мм у металевій прес-формі з зусиллям 150 атм/см^2 упродовж 5 хв за температури 20°C . Питомий опір розраховували за формулою $\rho = R(L/S)$, де R – опір зразка, Ом; ρ – питомий опір, Ом·см; L – товщина зразка, см; S – площа зразка, см^2 .

На основі синтезованих композитів поліпірол–графіт, сконструйовано макети літійових хімічних джерел струму, у яких одержані сполуки були катодним матеріалом. На підставі розрядних кривих ми обчислили значення розрядних ємності Q^p та потужності W^p (де Q^p/m , W^p/m – питомі величини; (див. табл. 2); $m = 0,15$ г – активна маса катодного матеріалу в поданих макетах ХДС, внутрішній опір елементів розраховували за формулою $r = (U_p.k. - U_o)/I_o$. ($U_p.k.$ – напруга розімкненого кола; U_o , I_o – розрядні напруга та струм у момент часу $\tau = 0$); значення U_o та I_o одержано з лінійних залежностей $U = f(1/\tau)$; $I = f(1/\tau)$ для перших 5 хв розряду, густина розрядного струму I_o/S , де $S = 0,785 \text{ см}^2$ – це площа електрода [15].

Ємнісні характеристики композитів: [Ппір–звичайний графіт], [Ппір–окиснений графіт] досліджували методом циклічної вольтамперометрії. Для цього на графітові електроди ($d = 5$ мм) наносили тонкий шар (0,002 г) композита, опісля прикапували 10 мкл 1% розчину Nafion у етанолі, одержаний шар висушували за кімнатної температури до утворення водостійкої мембрани Nafion на торці модифікованого таким способом електрода.

Електрохімічні вимірювання виконували в трьохелектродній комірці за допомогою потенціостата ПИ-50-1. Допоміжним електродом слугувала платинова пластинка площею 1 см^2 , а електродом порівняння – насичений хлорсрібний.

Потенціал модифікованого композитом графітового електрода для одержання стабільного відклику двадцятиразово сканували у водному розчині 2М Na₂SO₄ за швидкості сканування потенціалу 20 мВ/с і в межах розгортки потенціалу від 0,1 до 0,9 В, для розрахунку використовували значення струмів максимуму окиснення та потенціалів в околі 0,8 В.

Розраховували ємнісні характеристики композитів за такими формулами [16]:

$$C = \frac{I_{max}}{dv/dt}; \quad (1)$$

$$C_s = \frac{C}{W}, \quad (2)$$

де C – ємність, Ф; I_{max} – максимальний струм піка, А; dv/dt – швидкість розгортки потенціалу, мВ/с; C_s – питома ємність, Ф/г; W – маса активної речовини, г.

Одержані продукти досліджено методом ІЧ-спектроскопії за допомогою спектрофотометра SPECORD-M80, для цього зразки були таблетовані з порошком КВг, який слугує імерсійним середовищем у разі дослідження об'єктів подібного типу.

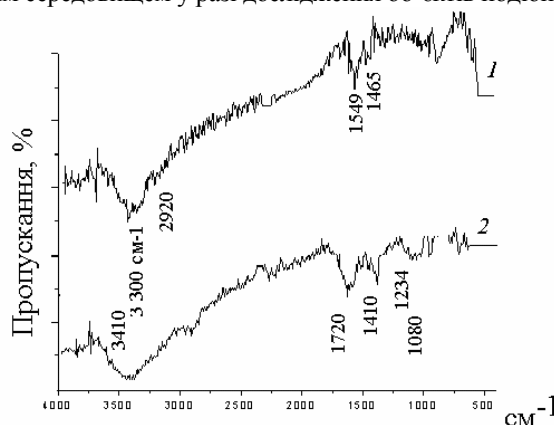


Рис. 1. ІЧ-спектри синтезованих зразків: 1 – поліпірол (таблетка з КВг); 2 – поліпірол-окиснений графіт.

На рис.1 показано ІЧ спектри поліпіролу (крива 1). Як бачимо, під час полімеризації піролу простежується розширення смуги коливань при 3 300 см⁻¹ унаслідок з'єднання молекул мономеру в полімерний ланцюг і делокалізації коливань асоційованих (N-H) груп. У спектрі поліпіролу зафіксовано піки при 1 549 см⁻¹, 1 465 см⁻¹, які пов'язані з коливаннями груп C=C, C-N, і характеризують валентні коливання в пірольному кільці. Піки, розташовані при 2 920 і 2 831 см⁻¹ належать до асиметричних і симетричних коливань груп C-H [17].

Характерні піки при 1 545 см⁻¹ і 1 438 см⁻¹ у складі композита (крива 2) свідчать про входження до нього мономерних ланок поліпіролу. В ІЧ спектрі композита поліпірол-ГО (крива 2) простежується широка смуга поглинання в області 3 410 см⁻¹ і пік при 1 720 см⁻¹, які можуть бути віднесені до валентних коливань груп ОН і карбонільної кислотної групи C=O відповідно. Піки при 1 410 см⁻¹ і 1 234 см⁻¹ (крива 2) належать до деформаційних коливань груп C-OH. У спектрі композита

зафіксовано зміщення піка епоксидної групи у шарах ГО [18] при $1\ 065\ \text{см}^{-1}$ до $1\ 080\ \text{см}^{-1}$, очевидно, теж завдяки міжмолекулярним взаємодіям поліпірол–ГО. Зазначимо, що пік при $1\ 041\ \text{см}^{-1}$, який відповідає коливанням C–H у площині поліпірольного кільця зміщується в бік менших значень хвильового числа, зсув піків зумовлений наявністю міжмолекулярних взаємодій під час формування композита, а отже, успішним поєднанням обох компонентів у разі бінарної взаємодії полімер–матриця. ІЧ-спектроскопічні дослідження підтверджують входження поліпіролу і окисненого графіту до складу композита [поліпірол–ГО], одержаного в процесі міжфазової поліконденсації піролу на частинках вуглецевого матеріалу.

Результати вимірювань питомої електропровідності синтезованих композитів наведені у табл. 1. Одержані зразки композитів виявляють провідність, характерну для напівпровідникових матеріалів ($1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-6}$ См/см). Електропровідність поліпіролу (і поліаніліну), синтезованих в умовах хімічного окиснення, є меншою, ніж у випадку їхнього синтезу електрохімічними методами. У складі одержаних зразків, підготовлених для формування катодного матеріалу літійового ХДС, знаходиться 10% звичайного графіту, який додають до композита для поліпшення електропровідності, тоді електропровідність механічної суміші (ПАН+графіт 10 %) у нашому випадку становить $6,79 \cdot 10^{-5}$ См/см (див.табл.1). Електропровідність композита на основі поліпіролу збільшується в разі його синтезу за наявності окисненого графіту ($17,9 \cdot 10^{-5}$ См/см порівняно з $6,61 \cdot 10^{-5}$ См/см для зразка поліпіролу, модифікованого звичайним графітом) навіть за невисокого вмісту ГО в складі реакційної суміші (мономер: ГО = 0,95:0,05) (див. табл.1).

Таблиця 1

Електропровідність синтезованих зразків

Склад реакційної суміші	R , Ом	$\rho = \frac{R \cdot S}{l}$, Ом·см	$\sigma \times 10^5$, См/см
Композит Пірол + графіт звичайний	5780,0	15124,0	6,61
Композит ППірол + окиснений графіт	2132,0	5579,0	17,9
Графіт звичайний	222,0	580,0	172,0
Механічна суміш (ПАН+графіт 10 %)	5632,0	14737,0	6,79

Очевидно, що вирішальну роль у збільшенні електропровідності поліпіролу, модифікованого окисненим графітом, відіграють листоподібні частинки ГО, які мають велику питому поверхню і можуть слугувати ефективними перколяційними містками між компонентами композита, що і приводить до збільшення провідності зразка. Наявність іоногенних функціональних груп та спряжених зв'язків у складі ГО [19], очевидно, також сприяє збільшенню електропровідності. Для досліджуванних макетів ХДС ми зняли розрядні криві за постійного зовнішнього опору (300 Ом), які зображено на рис. 2. Схеми макетів ХДС наводимо нижче.

Схема елемента ХДС 1:

Li | 2M LiClO₄ в пропіленкарбонаті | [поліпірол+окиснений графіт]

Схема елемента ХДС 2 (відповідно до розрядних кривих на рис.2) :

Li | 2M LiClO₄ в пропіленкарбонаті | [поліпірол+графіт]

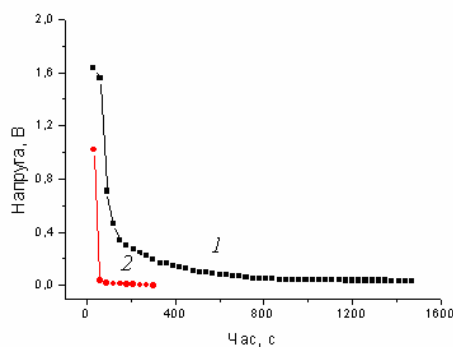


Рис. 2. Розрядні криві літійєвих ХДС. Катодний матеріал: 1 – [Ппір + окиснений графіт]; 2 – [Ппір + графіт звичайний].

На підставі розрядних кривих розраховано питомі енергетичні характеристики досліджуваних ХДС, які порівнювали з експериментальними даними для літійєвого ХДС з широкоставним катодним матеріалом (поліпірол+MnO₂+графіт звичайний). Результати розрахунків наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Характеристики досліджуваних ХДС

Елемент	Напруга розімкнутого кола, В	Внутр. опір, Ом 10 ⁻³	I ₀ , мА	Густина розрядного струму (А·см ⁻²)10 ⁻³	Питома ємність А·с·г ⁻¹	Питома енергія Вт·с·г ⁻¹
Li/Композит (Ппір+окиснений графіт)	3,34	0,33	5,03	6,40	5,42	16,6
Li/Композит (Ппір+графіт звичайний)	3,04	5,46	0,37	0,47	0,51	1,32
Li/Мех. суміш Ппір+ MnO ₂ +графіт звичайний	3,09	0,12	7,3	9,30	64,4	11,6

Як бачимо з табл. 2, усі використані композити мають достатній потенціал для перебігу струмоутворювальної реакції $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$.

Напруга розімкнутого кола для ХДС із катодними матеріалами (поліпірол+ГО) становить 3,34 В, у випадку композита (Ппір + звичайний графіт) – 3,04 В. За наявності в складі катодного матеріалу окисненого графіту зростають значення питомої енергії та розрядної ємності ХДС (див. табл. 2). Очевидно, це пов'язано із впливом окисненого нанорозмірного графіту на питому поверхню катода, яка змінює свої характеристики внаслідок адсорбції макромолекулярних структур поліпіролу на частинках ГО під час полімеризації піролу. Особливістю ХДС з катодними матеріалами на основі композитів графіт–електропровідний полімер є висока

швидкість їхнього розряду (див. рис. 2). Підвищення розрядної ємності і збільшення часу роботи ХДС можна досягнути в разі додавання до складу катодного матеріалу деяких оксидів перехідних металів, здатних інтеркалювати в кристалічну ґратку йони Li^+ (наприклад, MnO_2 , питома ємність ХДС у цьому випадку становить $64,4 \text{ A} \cdot \text{с} \cdot \text{г}^{-1}$, питома енергія – $11,6 \text{ Вт} \cdot \text{с} \cdot \text{г}^{-1}$, див. табл. 2), або модифікацією вуглецевого матеріалу, який входить до складу композита, про що свідчить щораз більша кількість публікацій, присвячених цій проблемі [20–22].

Одним із способів підвищення електрохімічної ємності матеріалу, який виявляє високу швидкість розряду і який вважається перспективним для створення суперконденсаторів, є комбінування ємності нанорозмірних вуглецевих матеріалів (ГО) і псевдоємності фарадеївського процесу електропровідного полімеру [10].

На рис. 3 показано форми ЦВА кривих, отриманих для композитів поліпіролу з вихідним та окисненим графітом, відповідно (рис. 4).

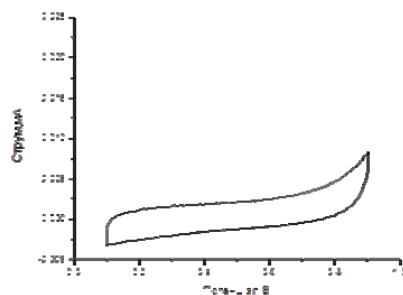


Рис. 3. ЦВА графітового електрода, модифікованого композитом Ппір – графіт (0,95:0,05), одержаного методом міжфазової поліконденсації в системі (хлороформ – вода, FeCl_3 , графіт), десятий цикл сканування потенціалу. Електроліт – 2м розчин Na_2SO_4 , швидкість сканування потенціалу – 20 мВ/с.

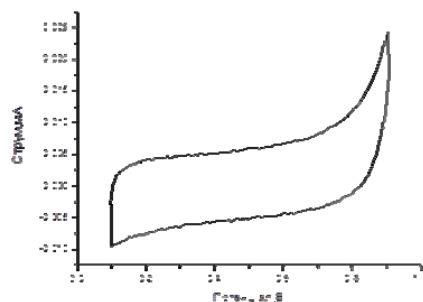


Рис. 4. ЦВА графітового електрода, модифікованого композитом Ппір – окиснений графіт (0,95:0,05), одержаного методом міжфазової поліконденсації в системі (хлороформ – вода FeCl_3 , окиснений графіт), десятий цикл сканування потенціалу. Електроліт – 2м розчин Na_2SO_4 , швидкість сканування потенціалу – 20 мВ/с.

Піки струмів, які відповідають окисно-відновним процесам поліпіролу, у цьому випадку маловиражені, очевидно, що значний внесок у струм відклику роблять струми заряджання подвійного електричного шару, що може бути в разі високого значення питомої площі поверхні електроактивного матеріалу.

На підставі ЦВА для десятого циклу кожного із композитів (див. рис. 3, 4) розраховано питому ємність для досліджуваних систем [23]. Значення питомої ємності за швидкості сканування 20 мВ/с для композита поліпіролу з графітом становлять 1,21 Ф/г, а для композита з окисненим графітом – 3,01 Ф/г, відповідно, що може свідчити про збільшення частки поверхні електроактивного матеріалу, яка бере участь в електрохімічних процесах. Використання окисненого графіту як компонента електроактивних матеріалів електродів приводить до збільшення ємності електрохімічних конденсаторів та розрядних струмів ХДС.

Отже, на питому ємність катодних матеріалів для ХДС впливає обробка поверхні вуглецевого компонента композита окиснювальними реагентами. Електропровідність одержаних зразків композита електропровідний полімер – графіт залежить від хімічної модифікації поверхні графіту. Методом циклічної вольтамперометрії підтверджено збільшення ємності електродного матеріалу поліпірол – окиснений графіт порівняно з вихідним графітом та доведена можливість застосування одержаних даних у разі вибору методів поліпшення роботи конденсаторів чи ХДС.

1. *Snook G. A., Kao P., Best A. S.* Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196. P. 1–12.
2. *Sharma P., Bhatti T. S.* A review on electrochemical double-layer capacitors // *Energ. Convers. Manage.* 2010. Vol. 51. P. 2901–2912.
3. *Zhang Y., Feng H., Wu X.* et al. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review // *Int. J. Hydrogen Energ.* 2009. Vol. 34. P. 4889–4899.
4. *Mandic Z., Rokovic M. K., Pokupcic T.* Polyaniline as cathodic material for electrochemical energy sources. The role of morphology // *Electrochim. Acta*. 2009. Vol. 54. P. 2941–2950.
5. *Liu J., Zhou M., Fan L.-Z.* et al. Porous polyaniline exhibits highly enhanced electrochemical capacitance performance. // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55. P. 5819–5822
6. *Wu T.-M., Lin Y.-W., Liao Ch.-S.* Preparation and characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites // *Carbon*. 2005. Vol. 43. P. 734–740.
7. *Meng C., Liu C., Fan S.* Flexible carbon nano-tube/polyaniline paper-like films and their enhanced electrochemical properties // *Electrochem. Commun.* 2009. Vol. 11. P. 186–189.
8. *Zhou G., Wang D., Li F.* et al. The effect of carbon particle morphology on the electrochemical properties of nanocarbon / polyaniline composites in supercapacitors // *New Carbon Materials*. 2011. Vol. 26. P. 180–186.
9. *Sun W.* PPy/graphene nanosheets/rare earth ions: A new composite electrode material for supercapacitor // *Mater. Sci. Eng.* 2013. Vol. 178. P. 527–532.
10. *Mahore R. P., Burghate K. D., Kondawar B. S.* Development of nanocomposites based on polypyrrole and carbon nanotubes for supercapacitors // *Adv. Mat. Lett.* 2014. Vol. 5. P. 1–6.
11. *Konwer S., Dolui K. S.* Synthesis and characterization of polypyrrole/graphite composites and study of their electrical and electrochemical properties // *Mater. Chem. Phys.* 2010. Vol. 124. P. 738–743.

12. Герасин В.А., Антупов В.В. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям // Усп. химии. 2013. Розд. 82(4). С. 303–332.
13. Luo J., Jiang S., Wu Y. et al. Synthesis of stable aqueous dispersion of graphene/polyaniline composite mediated by polystyrene sulfonic acid // J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 2012. V. 50. P 4888–4894.
14. Bora C., Dolui S. K. Fabrication of polypyrrole/graphene oxide nanocomposites by liquid/liquid interfacial polymerization and evaluation of their optical, electrical and electrochemical properties // Polymer. 2012. Vol. 53. P. 923–932.
15. Novak P., Vielstich W. Performance of the Low-current-Density–Synthesized polypyrrole in lithium cells containing propylene carbonate // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. P.1681–1683.
16. Dhawale D. S., Salunkhe S. S. Hydrophilic polyaniline nanofibrous architecture using electrosynthesis method for supercapacitor application // Curr. Appl. Phys. 2010. Vol. 10. P. 904–905.
17. Brezoi D.-V. Polypyrrole films prepared by chemical oxidation of pyrrole in aqueous FeCl₃ solution // J. Science and Arts. 2010. N 1. P. 53–58.
18. Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide // Carbon. 2007. Vol. 45. P. 1558–1565.
19. Singh V., Joung D., Zhai L. et al. Graphene based materials: Past, present and future // Prog.Mater. Sci. 2011. Vol. 56. P. 1178–1271.
20. Wang G., Shen X., Wang B., Yao J. et al. Synthesis and characterisation of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets. Carbon. 2009. Vol. 47. P. 1359–1362.
21. Xu L. Q., Yang W. J., Neoh K-G. et al. Dopamine-induced reduction and functionalization of graphene oxide nanosheets // Macromolecules. 2010. Vol. 43. P. 8336–8339.
22. Ramanathan T., Abdala A. A., Stankovich S. et al. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. Nat. Nanotechnol. 2008. Vol. 3. P. 327–331.
23. Dhawale D. S., Salunkhe S. S. Hydrophilic polyaniline nanofibrous architecture using electrosynthesis method for supercapacitor application // Curr. Appl. Phys. 2010. Vol. 10. P. 904–905.

**ELECTRODE MATERIALS BASED COMPOSITE
POLYPYRROLE–OXIDIZED GRAPHITE****B. Ostapovych, N. Kalizchuk, Ya. Kovalyshyn***Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

In this work the description composites pyrrole synthesis and oxidation of graphite on the mechanism of oxidative interfacial polycondensation, we studied their electrochemical properties as cathode materials for manufacturing lithium power sources or the electrodes of supercapacitors, we investigated the structure of compounds synthesized using IR spectroscopy. Composites that we obtained using the method of filling the polymerization process of oxidative polycondensation of pyrrole are conductive, their conductivity numeric value is the same as in most semiconductors ($\approx 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ Sm / cm}$). We study layouts bit lame for lithium chemical current sources ($R = 300 \text{ Ohm}$), which were drawn by us. Composites synthesized us polypyrrole-graphite we used for the manufacture of cathodes of lithium chemical current sources. In observing the work of these sources of growth were detected discharge capacity (from 0,51 to 5,42 $\text{A} \times \text{s} \times \text{g}^{-1}$) and increase of the energy (from 1,32 to 16,6 $\text{W} \times \text{s} \times \text{g}^{-1}$) in the case of replacement graphite on oxidized graphite in the composite, consisting of polypyrrole and carbon material. Pressure open range in these experiments increased from 3,04 to 3,34 V. The method CVA found that the numerical values of specific capacity of modified graphite electrode increases of 1.21 F/g to 3.01 F/g when replacing graphite on oxidized graphite in the layer polypyrrole composite. Obviously, these changes can be caused by the increase in the proportion of the surface of the electroactive material that participates in the electrochemical processes and redox reactions in the links polypyrrole macromolecules, which is part of the composite. It is shown that the characteristics obtained electrode materials depending on the chemical surface treatment of graphite, as we found that the specific capacitance of cathode materials for battery cells affects surface finish graphite composite component using oxidizer.

Key words: polypyrrole, polymeric graphite composite, electrode of supercapacitor.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2015

Прийнята до друку 12.01.2016