

УДК. 541.138

МОЛБДЕН ОКСИД(VI) – ПОЛІАНІЛІНОВІ КАТОДНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ЛІТІЄВИХ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

Б. Остапович, А. Білоус

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79011 Львів, Україна*

Одностадійним методом синтезовано композити поліпірол–MoO₃, поліанілін–MoO₃ у разі окиснювальної поліконденсації π -спряжених мономерів за наявності MoO₃, вивчено їхні електрохімічні властивості як матеріалів для виготовлення катодів літєвих джерел струму. Ванат амонію слугував окисником для аніліну в ході проведення цього синтезу в кислому середовищі (H₂SO₄), тому що окиснювальний потенціал MoO₃ є недостатнім для одержання катіон-радикала вихідної молекули мономера. Методом ІЧ-спектроскопії вивчено будову синтезованих полімерів і композитів. У спектрі композита поліанілін–MoO₃ простежуються піки поглинання поліаніліну (1 563, 1 482, 1 238, 1 132 см⁻¹), а також широкий діапазон абсорбційних піків між 950 і 1 000 см⁻¹, які належать до коливань атомів Мо–О в структурних комірках MoO₃. Доведено існування міжмолекулярної взаємодії між компонентами композита, одержаного методом полімеризаційного наповнення, що підтверджено зсувом максимумів піків поглинання коливань груп атомів Мо–О в ІЧ-спектрі. Електропровідність синтезованих зразків електропровідний полімер–MoO₃ є в межах (3–10⁻⁵ См/см та залежить від природи полімерного компонента і складу композита. На підставі аналізу розрядних кривих макетів літєвих джерел струму з'ясовано, що питомі характеристики елементів Li–MoO₃, (U_{р.к} = 2,65 В, питома ємність – 15 А·с/г⁻¹) можна поліпшити з використанням композита ПАн–MoO₃ як катодного матеріалу у складі первинних джерел струму. Зміна природи електропровідного полімеру в складі композита (поліпірол–MoO₃ на поліанілін–MoO₃) призводить до збільшення густини розрядного струму для цих катодних матеріалів у початковий момент часу (від 9,6 до 17,8)×10⁻³ А×см⁻² та збільшення розрядної ємності (від 13,5 до 18,3 А×с/г).

Ключові слова: композити, поліпірол, MoO₃, поліанілін.

Гальванічний елемент, як джерело електричної енергії, можна побудувати на основі будь-якої окисно-відновної реакції. В електрохімічній системі пара речовин повинна бути підібрана так, щоб хімічне джерело струму (ХДС) мало високе значення електрорушійної сили (ЕРС) і, відповідно, розрядної напруги. Відновлювальний компонент струмоутворювальної реакції, який постачає електрони для реакції окиснення, підбирають із більш від'ємним значенням електродного потенціалу, аніж компонента-окиснювача [1]. Останніми роками в електроніці посилюється інтерес до порівняно низьковольтних, проте з високою питомою ємністю катодних матеріалів [2].

Такими матеріалами для акумуляторів і суперконденсаторів часто слугують композити оксидів перехідних металів MnO₂, V₂O₅, MoO₃, SnO₂, VO₂, WO₂ з електропровідними полімерами і домішками модифікованого графіту [3–6].

Енергетична спроможність відомих електродних матеріалів літєвих хімічних джерел струму на основі MnO_2 чи V_2O_5 (питома розрядна ємність) становить 100–300 $mA \cdot год \cdot g^{-1}$ за потенціалу електрода 2,75–3,2 В відносно Li/Li^+ [4]. Найліпшими матеріалами–відновниками для виготовлення від’ємного анода в ХДС є лужні метали, а серед них – літій, який у реакції відновлення має найбільш від’ємний електродний потенціал, –3,04 В. Високий від’ємний потенціал літєвого анода дає змогу використовувати як позитивний електрод гальванічного елемента речовини-окиснювачі навіть з невисоким додатним потенціалом [7, 8]. Застосування оксидів металів з частинками нанометричного розміру і композицій на їхній основі для виготовлення катодного матеріалу ХДС дає змогу зменшити ступінь їхньої структурної деградації під час роботи, збільшити швидкість перебігу струмоутворювальних процесів, що, відповідно забезпечує тривалу експлуатацію ХДС, можливість їхнього заряджання великим струмом [9].

З метою поліпшення характеристик катодного матеріалу на основі MoO_3 ми отримали ряд композитів MoO_3 –(поліанілін) (ПАН), MoO_3 –(поліпірол) (Ппірол) та вивчили вплив умов синтезу, а також способу формування катодного матеріалу на розрядні характеристики сконструйованих макетів літєвих ХДС.

Синтез композита MoO_3 –ПАН проводили згідно з методикою, наведеною в праці [10]. Суспензію 0,3 г порошку MoO_3 диспергували під ультразвуком (30 хв) у 98 мл дистильованої води, у яку попередньо додали 0,8 г ванадату амонію (окиснювальний агент для аніліну [11]) і підкислили розчин 2 мл (краплями) концентрованою сульфатною кислотою (перемішували на магнітній мішалці протягом 20 хв), щоб колір розчину став блідо-жовтим. Одержану суміш поміщали у льодяну баню.

Додали до реакційної суміші 0,5 мл аніліну, простежили зміну кольору суспензії від світло-сірого до темно-зелено-синього, суміш продовжували перемішувати протягом 12 год. Одержаний осад промивали на фільтрі великою кількістю дистильованої води для видалення розчинних продуктів реакції, сушили при 50 °С під вакуумом 12 год. Синтезований продукт ідентифіковано як композит ПАН– MoO_3 [10].

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

Одержані композити досліджували методом ІЧ-спектроскопії, формуючи таблетки з використанням КВг як імерсійного середовища. На р. 1–5 показано ІЧ-спектри вихідного MoO_3 і ПАН, композита ПАН– MoO_3 , а також Ппірол та Ппірол– MoO_3 . Основні характеристичні смуги поглинання ПАН (див. рис. 2) можна зачислити до коливань атомів у таких групах: $C=N$ і $C=C$ валентні коливання для хіноїдної і бензоїдної форм виявляються при 1 575 і 1 495 cm^{-1} , піки при 1 300 і 1 243 cm^{-1} належать до $C-N$ валентного коливання для бензоїдної форми (вторинний ароматичний амін), а пік при 1 142–1 153 cm^{-1} – до хіноїдної форми допованого ПАН, пік при 800 cm^{-1} – до коливань атомів у зв’язках $C-C$ і $C-H$ бензоїдної форми [10].

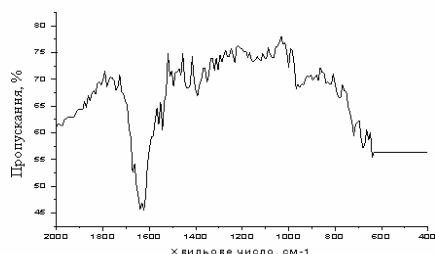
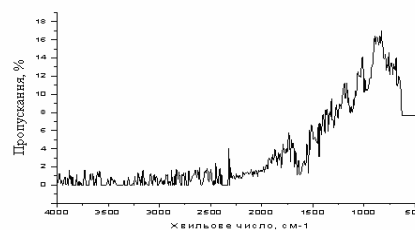
Рис. 1. ІЧ спектр композита Пан-МоО₃ (таблетка з КВr).

Рис. 2. ІЧ спектр ПАН (таблетка з КВr).

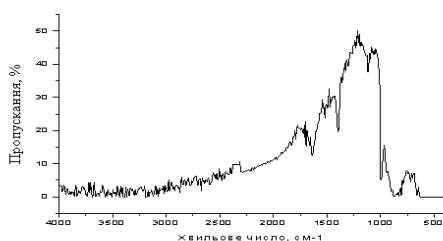
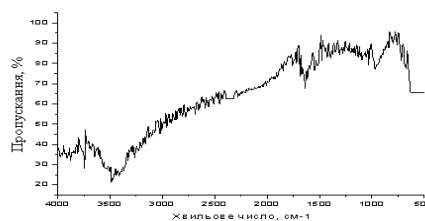
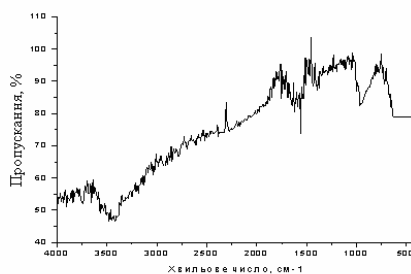
Рис. 3. ІЧ спектр МоО₃ (таблетка з КВr)

Рис. 4. ІЧ спектр ППірол (таблетка з КВr).

Рис. 5. ІЧ спектр композита ППірол-МоО₃ (таблетка з КВr).

Найінтенсивніша смуга поглинання МоО₃ [12] виявляється в межах 950–1 000 см⁻¹, (див. рис. 3), як бачимо із одержаних даних, вона виявляється і в композитах (див. рис. 1, 3, 5).

У спектрі композита ПАН-МоО₃ простежуються піки поглинання ПАН (1 563, 1 482, 1 238, 1 132 см⁻¹), а також, зазначимо, часткове зміщення максимумів смуг поглинання, які належать до коливань атомів Мо-О у короткохвильову ділянку (при 950–1 000 см⁻¹), очевидно, завдяки взаємодії атомів оксигену з воднем, який входить до групи замісників при атомах основного макромолекулярного ланцюга ПАН.

Інтенсивні смуги поглинання ППіролу (див. рис.4) з піками в ділянці 3 461 і 1 534 cm^{-1} можна віднести до валентних коливань груп N–H і симетричного валентного коливання груп атомів C–N з'єднаних у кільце поліпіролу, відповідно, тоді як пік поглинання при 1 159 cm^{-1} є характеристикою C–C скелетних коливань. Абсорбційний пік у ділянці 958 cm^{-1} зачисляють до позаплощинних коливань C–C ланцюга, що відповідають за полімеризацію піролу (див. рис. 4).

В ІЧ-спектрі композита MoO_3 –ППірол (див. рис. 5), крім зазначених вище піків поглинання Ппіролу, простежується широкий діапазон абсорбційних піків між 950 і 1 000 cm^{-1} , які належать до коливань атомів Mo–O у структурних комірках MoO_3 , (див. рис. 3), що збігається з літературними даними [12, 13].

Питому електропровідність синтезованих композитів вимірювали за методикою для двоконтактної схеми.

Таблиця 1

Електропровідність одержаних композитів

Склад зразка	$\sigma \times 10^6$, См/см
MoO₃	49
Поліанілін	27
Композит поліанілін–MoO₃	34
Поліпірол	41
Композит поліпірол–MoO₃	45

Результати вимірювань наведені в табл. 1. Як бачимо, зразки синтезованих композитів мають невисоку електропровідність порівняно з самим MoO_3 , це може бути зумовлено тим, що ступінь легування поліпіролу та поліаніліну, одержаних за умов проведеного синтезу, є невеликий, а оскільки MoO_3 виявляє іонну та напівпровідникову провідності, то домішки ПАН (напівпровідникова провідність) у складі композита призводять до зменшення числового значення сумарної електропровідності.

Для вивчення впливу умов синтезу композитів MoO_3 –ПАН, MoO_3 –ППірол, а також способу формування катодного матеріалу на розрядні характеристики гальванічних елементів ми сформували макети ХДС, які можна описати такими схемами:

Схема елемента ХДС 1:

$\text{Li} \mid 2\text{M LiClO}_4 \mid \text{композит} [\text{поліанілін}+\text{MoO}_3]+\text{графіт } 10\% (\text{Gr } 10\%)$.

Схема елемента ХДС 2:

$\text{Li} \mid 2\text{M LiClO}_4 \mid [\text{MoO}_3]+\text{графіт } 10\%$.

Схема елемента ХДС 3:

$\text{Li} \mid 2\text{M LiClO}_4 \mid \text{композит} [\text{поліпірол}+\text{MoO}_3]+\text{графіт } 10\%$.

Як електроліт використовували розчин 2M LiClO_4 у пропіленкарбонаті.

Ми зняли розрядні криві для досліджуваних макетів ХДС за постійного зовнішнього опору (розрядний опір = 300 Ом) (рис. 6–9).

На основі розрядних кривих розраховано питомі енергетичні характеристики досліджуваних ХДС із катодними матеріалами, виготовленими із синтезованих композитів. Результати розрахунків наведені в табл. 2.

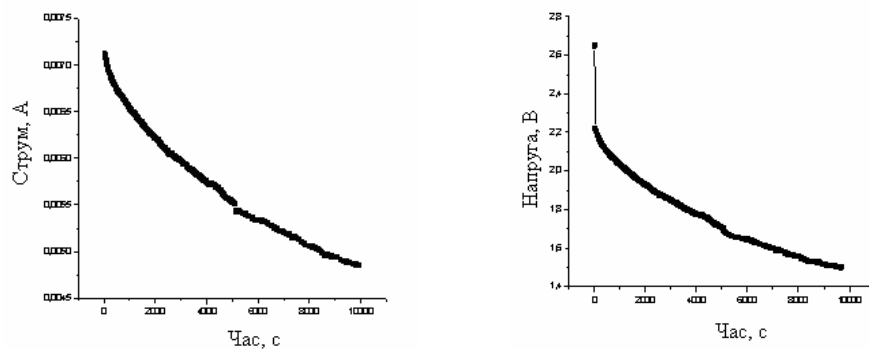
*a**б*

Рис. 6. Розрядні криві для літійового ХДС з катодним матеріалом такого складу: порошок ($\text{MoO}_3 + \text{Gr}$ 10 %): *a*) – $I = f(t)$; *б*) – $U = f(t)$.

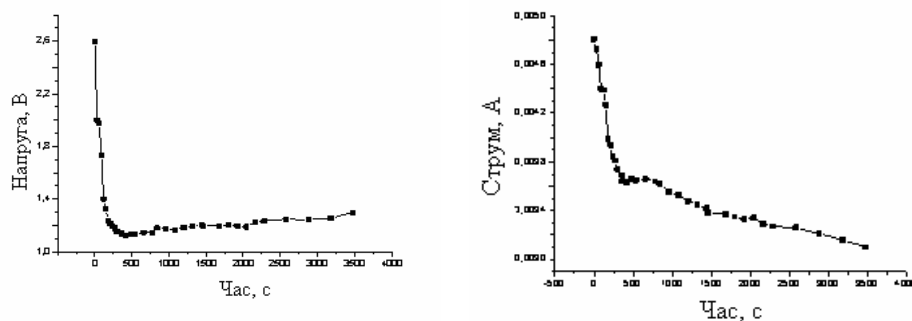
*a**б*

Рис. 7. Розрядні криві для літійового ХДС з катодним матеріалом такого складу: композит (ПАН- $\text{MoO}_3 + \text{Gr}$ 10 %): *a*) – $U = f(t)$; *б*) – $I = f(t)$.

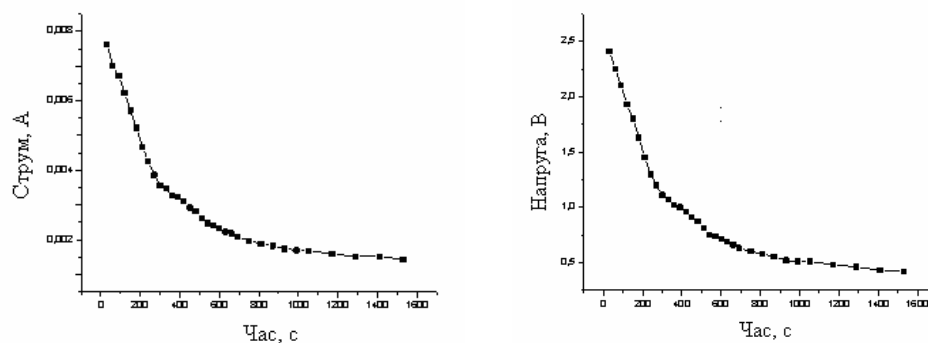
*a**б*

Рис. 8. Розрядні криві для літійового ХДС з катодним матеріалом такого складу: композит (ППірол- $\text{MoO}_3 + \text{Gr}$ 10 %): *a*) – $I = f(t)$; *б*) – $U = f(t)$.

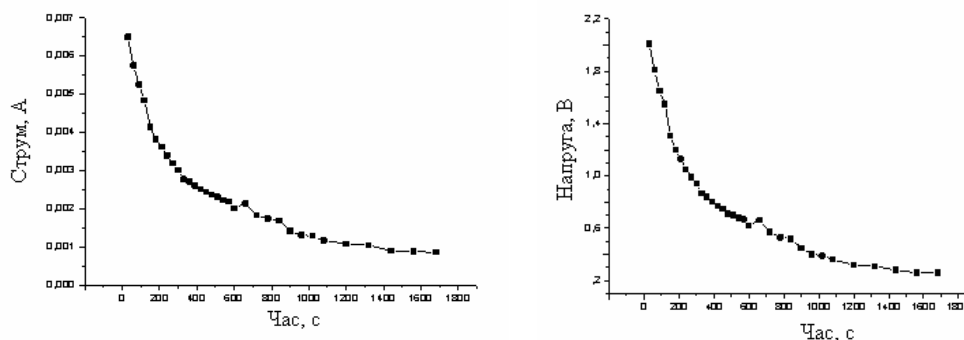


Рис. 9. Розрядні криві для літійового ХДС з катодним матеріалом такого складу: Мех суміш (ПАН-МоО₃ + Gr 10 %): а) – $I = f(t)$; б) – $U = f(t)$.

Таблиця 2

Результати досліджень джерел струму

Катодний матеріал ЛХДС	Напруга розімкненого кола, В	Густина розрядного струму, А/см ² · 10 ³	Питома ємність, А·с/г	Питома енергія, Вт·с/г
1. Мех. суміш (МоО ₃ + Gr 10%)	2,65	9,89	15	13,5
2. Мех. суміш (ПАН-МоО ₃ Gr 10%)	3,40	12	19,8	16,6
3. Композит (ПАН-МоО ₃ + Gr 10%)	2,75	17,8	18,3	15
4. Композит (ППірол +МоО ₃ + Gr 10%)	3,54	9,64	13,5	11,9

Досліджено вплив доданків електропровідного полімеру (ПАН) до катодного матеріалу ЛХДС на розрядні характеристики гальванічних елементів. Літійовий елемент Li | 2M LiClO₄ у пропіленкарбонаті | [MoO₃+Gr 10%] має $U_{p.k.} = 2,65$ В, і при розрядному опорі 300 Ом для нього є характерним тривалий час розрядження, у цьому разі густина розрядного струму є в межах $9,89 \cdot 10^{-3}$ А/см² (див. табл. 2).

Для катодного матеріалу, який складається із суміші ПАН + МоО₃ (див. табл. 2) зафіксовано зростання густини розрядного струму в 1,2 раза, питомої ємності в 1,3 раза та питомої енергії в 1,2 раза. У цьому випадку гальванічний елемент з катодним матеріалом ПАН + МоО₃ має більш триваліший час процесу розрядження.

Питомі енергетичні характеристики первинних ХДС з катодним матеріалом електропровідний полімер-МоО₃ зростають ще більше в разі використання в складі катодного матеріалу композитів, синтезованих в одну стадію за умов окиснювальної поліконденсації аніліну за наявності в реакційній суміші МоО₃ (порівнюємо, наприклад, ПАН-МоО₃ (зразок 3) зі зразком 1). У випадку зміни природи електропровідного полімеру простежується збільшення густини розрядного струму в початковий момент ($17,8 \cdot 10^{-3}$ А·см²) для катодного матеріалу ПАН-МоО₃ (зразок 3 порівняно зі зразком 4) (див. табл. 2).

Отже, на підставі аналізу розрядних кривих макетів ХДС Li–MoO₃ з'ясовано, що питомі характеристики літійового гальванічного елемента Li | 2M LiClO₄ пропіленкарбонат | [MoO₃+графіт 10%], який має U_{р.к.} = 2,65 В і густину розрядного струму 9,89·10⁻³ А/см², можна поліпшити, використовуючи синтезований композит PAn–MoO₃ як катодний матеріал у складі первинних літійових ХДС. Електропровідність синтезованих зразків електропровідний полімер–MoO₃ залежить від природи та вмісту полімерного сполучного в складі композита, числові значення σ є в межах (3–5)×10⁻⁵ См/см.

1. *Скундин А. М., Ефимов О. Н., Ярмоленко О. В.* Современное состояние и перспективы развития литиевых аккумуляторов // *Успехи химии*. 2002. Т. 71. № 4. С. 329–346.
2. *Ratya R., Sivasubramanian R., Sangaranarayanan M.V.* Conducting polymers-based electrochemical supercapacitors. Progress and prospects // *Electrochim. Acta*. 2013. Vol. 101. P. 109–129.
3. *Wang J., Wang J., Wexler D. et al.* Rapid synthesis of free-standing MoO₃/Graphene films by the microwave hydrothermal method as cathode for bendable lithium batteries // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 228. P. 198–205.
4. *Коцюбинський В. О., Челядин В. Л., Мокляк В. В.* та ін. Оксидні електродні матеріали літійових джерел струму // *Фізика і хімія тв. тіла*. 2010. Т. 11. № 2. С. 484–492.
5. *Gurunathan K., Murugan A.R., Marimuthu R. et al.* Electrochemically synthesized conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronic and energy storage devices // *Mat. Chem. Phys.* 1999. Vol. 61. P. 173–191.
6. *Yuana C., Sua L., Gaoa B., X. Zhang.* Enhanced electrochemical stability and charge storage of MoO₃/ carbon nanotubes composite modified by polyaniline coating layer in acidic electrolytes // *Electrochim. Acta*. 2008. Vol. 53. N 24. P. 7039–7037.
7. *Novak P., Muller K., Santhanam K., Haas O.* Electrochemically Active polymers for rechargeable batteries // *Chem. Rev.* 1997. Vol. 97. P. 207–281.
8. *Ran L.* MoO₃/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) coaxial nanowires by one-step coelectrodeposition for electrochemical energy storage // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130. N 10. P. 2942–2943.
9. *Gurunathan K., Amalnerkar D. P., Trivedi D. C.* Synthesis and characterization of conducting polymer composite (PAn/TiO₂) for cathode material in rechargeable battery // *Mater. Lett.* 2003. Vol. 57. P. 1642–1648.
10. *Ballav N., Biswas M.* Conductive composites of polyaniline and polypyrrole with MoO₃ // *Mater. Lett.* 2006. Vol. 60. P. 514–517.
11. *Ballav N.* High-conducting polyaniline via oxidative polymerization of aniline by MnO₂, PbO₂ and NH₄VO₃ // *Mater. Lett.* 2004. Vol. 58. P. 3257–3260.
12. *Zhou L., Yang L., Yuan P. et al.* 6-MoO₃ Nanobelts: A High Performance Cathode Material for Lithium Ion Batteries // *J. Phys. Chem.* 2010. Vol. 114. P. 21868–21872.
13. *Walanda D. K., Geoffrey L. A., Scott D. W.* Hydrothermal MoO₃ : synthesis, structure, morphology and discharge performance // *J. Power Sources*. 2005. Vol. 139. N 2. P. 325–341.

**OXID MOLYBDENUM (VI) – POLYANILINE CATHODE
MATERIALS FOR LITHIUM BATTERY CELLS****B. Ostapovych, A. Bilous***Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

This article describes the synthesized composites polypyrrole-MoO₃, polyaniline-MoO₃ in oxidative polycondensation π -conjugated monomers in the presence of MoO₃. Studied the electrochemical properties of synthesized composites and application of these materials for making cathodes of lithium power sources. Ammonium vanadate served oxidant to aniline in the course of the synthesis in acidic medium (H₂SO₄) because MoO₃ oxidation potential is insufficient to obtain CRs original molecule monomer. The method of infrared spectroscopy structure of synthesized polymers and composites. In the spectrum of the composite polyaniline-MoO₃ observed absorption peaks of polyaniline (1 563, 1 482, 1 238, 1 132 cm⁻¹), and a wide range of absorption peaks between 950 and 1 000 cm⁻¹, which belong to the vibrations of atoms in Mo-O MoO₃ structural cells. The existence of interactions between the components of the composite obtained by polymerization filling, resulting shift the absorption maxima peaks fluctuations groups of atoms of Mo-O in the infrared spectrum. Electrical samples synthesized conductive polymer is within MoO₃ (3–5) $\times 10^{-5}$ S / cm, depending on the nature and composition of the polymer component of the composite. Based on the analysis bit lame layouts lithium power sources shows that specific characteristics of the elements Li-MoO₃, (U = 2,65 V, specific capacity 15 A \times s/g) can be improved by using composite pan-MoO₃ as cathode Material consisting of primary lithium battery. Changing nature conductive polymer composite composed of (MoO₃-polypyrrole to polyaniline -MoO₃) increases the density of the discharge current CDU cathode materials for data at the initial time (from 9,6 to 17,8) $\times 10^{-3}$ A \times cm⁻² to increase the discharge capacity (from 13,5 to 18,3 A \times s/g).

Key words: composites, polypyrrole, MoO₃, polyaniline.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2015

Прийнята до друку 12.01.2016