

УДК 541.138

## ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ ПОЛІПІРОЛ – $MnO_2$

**Б. Остапович, М. Харків**

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

Методом полімеризаційного наповнення в разі окиснювальної поліконденсації  $\pi$ -спряжених мономерів за наявності  $MnO_2$  або  $KMnO_4$  синтезовано композити поліпірол– $MnO_2$ , поліанілін– $MnO_2$ , поліпірол–графіт, поліпірол–графіт– $MnO_2$ , вивчено їхні електрохімічні властивості як катодних матеріалів для літєвих джерел струму та будову синтезованих сполук за допомогою ІЧ- та рентгенівської спектроскопії. Одержані полімери мають електропровідність, характерну для напівпровідникових матеріалів ( $\approx 1 \times 10^{-6}$  См/см). Простежується зменшення електропровідності зразків поліпірол– $MnO_2$ , поліанілін– $MnO_2$ , що, очевидно, зумовлено окисно-відновною міжмолекулярною взаємодією полімер– $MnO_2$ , яка призводить до зміни співвідношення  $Mn(IV) / Mn(III)$  у складі композитів. Наявність збіжних рефлексів  $MnO_2$  в інтервалі  $2\theta$  37,31 – 38,24 на рентгенограмах вихідних речовин і продуктів синтезу підтверджує входження діоксиду мангану до складу одержаного композита (Пірол–графіт– $K_xMO_2$ ). В ІЧ-спектрі композита (Пірол–графіт– $K_xMO_2$ ) простежено піки поглинання груп N-H в області  $3461\text{ см}^{-1}$ , коливання груп атомів C-N у кільці поліпіролу за  $1534\text{ см}^{-1}$ , а також низку абсорбційних піків при  $500\text{--}800\text{ см}^{-1}$ , які відносять до коливань атомів Mn-O в октаедрах  $MnO_6$ , що підтверджує будову синтезованого зразка. На підставі аналізу розрядних кривих літєвих джерел струму із синтезованими катодними матеріалами визначено напруги розімкнутого кола (2,58–3,42 В), густини розрядного струму, розраховано значення питомої енергії, питомих ємностей (11,3–38,8 А с  $g^{-1}$ ). Доведено, що на питомі енергетичні характеристики літєвих джерел струму впливає хімічна природа компонентів катодного матеріалу, умови їхнього синтезу, спосіб формування активної маси катода.

*Ключові слова:* поліпірол,  $MnO_2$ , катодний матеріал, літєве джерело струму.

Дослідження нових функціональних матеріалів та полімерних композитів на їхній основі, удосконалення технології одержання та оптимізація структури і морфології наявних матеріалів з електропровідними полімерними компонентами відкриває нові можливості їхнього використання в мікроелектроніці [1], хімічних джерелах струму (ХДС) [2], хімічних сенсорах [3], у засобах протиелектромагнітного випромінювання [4], як електродних матеріалів для потужних акумуляторних систем, для відновлювальної енергетики [5, 6], електрокаталізаторів і біосенсорів [6, 7], матеріалів для фотолюмінесценції, електролюмінесценції [8–11], антикорозійного захисту тощо [5].

Якщо в анодних матеріалах для ХДС уже намітився певний прогрес, пов'язаний з використанням наноструктурованого кремнію та складних оксидів олова – титану [2], то в галузі катодних матеріалів ключовою є проблема створення потрібних сполук і композитів. Для синтезу електродних матеріалів нового покоління можна використати наноструктуровані об'єкти з кристалічною структурою, які мали б змішану електронно-іонну провідність, здатність до інтеркаляції-деінтеркаляції і високу рухливість іонів у внутрішніх порожнинах структури. У ході функціонування електродного матеріалу інтеркаляційні цикли супроводжуються зміною параметрів ґратки та деструктивними

процесами аж до утворення мікротріщин, що потребує високої міцності від матеріалів для забезпечення багаторазових циклів заряд–розряд, а також високої дисперсності катодного матеріалу в поєднанні з наявністю пористих структур, чим забезпечені високі ємнісні характеристики й ефективність роботи ХДС. Актуальним завданням є дослідження композитів високодисперсних оксидів перехідних металів ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ) з електропровідними полімерами – поліаніліном, політіофеном, поліпіролом [12–15], застосування яких для виготовлення електродів ХДС сприяє збільшенню швидкості перебігу струмоутворювальних процесів за одночасного поліпшення стійкості до структурної деградації матеріалу, що, відповідно, забезпечує тривалу експлуатацію ХДС, можливість їхнього заряджання–розряджання великим струмом [16].

Огляд літературних даних свідчить, що катодні матеріали на основі  $\text{MnO}_2$  мають менші токсичність і вартість порівняно з промисловими зразками на основі кобальтиту нікелю. Досліджують можливість підвищення ємності ХДС та стійкості до циклювання в разі застосування тієї чи іншої синтезованої морфологічної модифікації з цілої гами, які утворює  $\text{MnO}_2$  [16].

Наша мета – одержання металоксидних композитів з електропровідними полімерами (поліпіролу (Ппірол), поліаніліну (ПАН)) методом окиснювальної поліконденсації з використанням наповнювача  $\text{MnO}_2$ , визначення складу, будови синтезованих сполук, дослідження їхніх властивостей як речовин для виготовлення катодних матеріалів літєвих хімічних джерел струму. Очевидно, що, оптимізуючи умови синтезу компонентів і композитів, можна вплинути на формування структури одержаних сполук та створити катодні матеріали з поліпшеними функціональними властивостями [15].

У ході виконання роботи використовували пірол фірми “Aldrich” попередньо перегнаний у вакуумі, хлорид заліза  $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  (реактив марки ч. д. а., ГОСТ 4147–65), який слугував окиснювачем піролу. Наповнювачем слугував дрібнодисперсний діоксид мангану (реактив марки х. ч.). Усі розчини готували на дистильованій воді.

Синтез полімерних композитів проводили методом полімеризаційного наповнення за окиснювальної поліконденсації  $\pi$ -спряжених мономерів під дією хлориду заліза або персульфату амонію за наявності  $\text{MnO}_2$  чи  $\text{KMnO}_4$ . Поліпірол синтезували за методикою наведеною в праці [17]. До 100 мл розчину  $\text{HCl}$  (1,5 М) додавали, перемішуючи 0,2 г піролу. Окремо готували розчин 1,62 г  $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  в 16,2 мл хлоридної кислоти (конц.  $\text{HCl}$  1,5М), приготовлений розчин додавали до посудини з піролом і  $\text{HCl}$  по краплях, молярне співвідношення (пірол :  $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ) = 1 : 2. Реакційну суміш перемішували при 0 °С 10 год., фільтрували, промивали розчином  $\text{HCl}$  (1,5 М) і дистильованою водою, продукт сушили під вакуумом при 40 °С протягом 12 год.

Композит поліпірол– $\text{MnO}_2$  приготовлений уведенням 1,39 мл піролу в реакційну колбу, яка містила 2,175 г  $\text{MnO}_2$ , диспергованого в 100 мл водного розчину  $\text{HCl}$  (1,5 М), за співвідношення  $\text{MnO}_2$  : пірол = 0,025 : 0,020 моль (20 °С). До суміші додавали 5,65 г  $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , розчиненого в 50 мл води, перемішували з допомогою магнітної мішалки 10 год. Осад був зібраний фільтруванням, його промивали 0,2 М розчином хлоридної кислоти, дистильованою водою і сушили при 40 °С протягом 12 год. під вакуумом.

Для одержання частинок поліпіролу на поверхні електропровідної основи (композит ППірол–графіт) 0,075 г графіту додавали до розчину 0,015 г додецилбензенсульфонату натрію (ДДБСН) в 150 мл дистильованої води, суспензію енергійно перемішували протягом 2 год за кімнатної температури та вносили 0,15 г піролу у зазначену вище колоїдну систему, яку зберігали в холодильнику, щоб охолодити до 0 °С. Для полімеризації 15 мл 0,15 М  $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  додавали по краплях у суміш під дією ультразвуку протягом 30 хв і потім перемішували протягом 2 год. Отриманий продукт чорного кольору фільтрували, промивали водою і після цього сушили у вакуумі при 40 °С протягом 12 год.

Для приготування потрійних композитних матеріалів (поліпірол–графіт– $\text{K}_x\text{MnO}_2$ ) 0,05 г попередньо отриманих частинок композита (ППірол–графіт) диспергували в 18 мл 2М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , суміш нагрівали до 90 °С. Після додавання 0,4 г  $\text{KMnO}_4$  реакцію проводили протягом ще 30 хв. На поверхні частинок графіту відбувається реакція



За достатньої концентрації невеликих за розміром іонів  $\text{K}^+$  можлива інтеркаляція в кристалічну структуру оксиду мангану (октаедр  $\text{MnO}_6$ ) з утворенням сполук інтеркаляційного типу  $\text{K}_x\text{MnO}_2$ . Продукт фільтрували, промивали водою, етанолом кілька разів та сушили у вакуумі при 40 °С протягом 12 год.

Синтезовані зразки композитів досліджували за допомогою рентгенівської спектроскопії. Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбиття зразків (метод порошку) отримували, використовуючи автоматичний монокристальний дифрактометр STOE STADI P з  $\text{Cu K}\alpha$ -випромінюванням ( $\lambda = 0,15406$  нм).

Одержані продукти досліджували методом ІЧ-спектроскопії за допомогою спектрофотометра SPECORD-M80, для чого тверді зразки таблетовано з порошком  $\text{KBr}$ , який слугує імерсійним середовищем у ході дослідження об'єктів подібного типу.

Електропровідність композитів визначали вимірюванням опору за допомогою омметра (Щ 306-1). Для цього зразки формували у вигляді таблетки ( $D = 10$  мм) під пресом ( $P = 120$  кГ/см<sup>2</sup>). Одержані таблетки поміщали між двома плоскопаралельними мідними контактами тефлонової комірки, які затискали зразок з певним зусиллям (0,5 кГ/см<sup>2</sup>), і реєстрували покази приладу, виконуючи три паралельні вимірювання. З одержаних середніх даних розраховували питому електропровідність зразків, попередньо вимірявши розміри таблеток.

На рис. 1 показано дифрактограми синтезованих зразків композитів (ППірол–графіт– $\text{K}_x\text{MnO}_2$ ).

На рентенограмі зразка поліпіролу, синтезованого за наявності графіту простежуються широкі дифузійні гало невеликої інтенсивності в інтервалі 23,0° з окремими точковими інтерференціями, які свідчать про утворення поряд із переважною аморфною структурою поліпіролу областей з упорядкованими розташуваннями ланцюгів макромолекул (див. рис. 1, крива 3). Аналіз піків рефлексів на дифрактограмі оксиду мангану (IV) свідчить, що  $\text{MnO}_2$  є в кристалічній формі, для якої характерні переважні піки зі значеннями рефлексів  $2\theta$  при 23,17° – 3 020; 28,72° – 2 797; 32,87° – 4 293; 37,31° – 28 723 (див. рис. 1, крива 1).

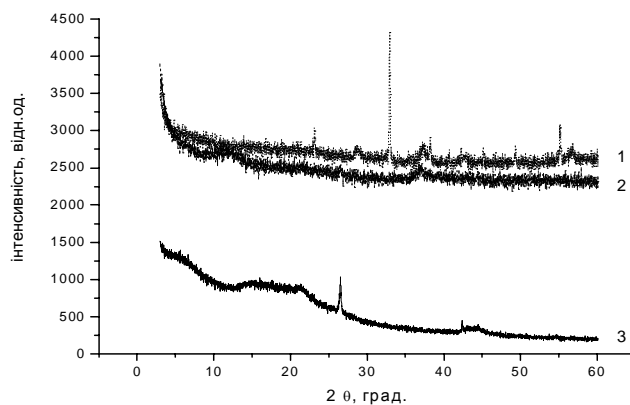


Рис. 1. Дифрактограми зразків: 1 – MnO<sub>2</sub>; 2 – композит (ППірол–графіт–K<sub>x</sub>MO<sub>2</sub>); 3 – композит (ППірол–графіт).

Зіставлення положення піків MnO<sub>2</sub> на дифрактограмах вихідних речовин (див. рис. 1, криві 1, 2) і їхня наявність на дифрактограмах продуктів синтезу (простежується низка збіжних рефлексів MnO<sub>2</sub> в інтервалі  $2\theta$  37,31°–38,24°) підтверджує входження MnO<sub>2</sub> до складу одержаного композита (ППірол–графіт–K<sub>x</sub>MO<sub>2</sub>). Зафіксовано наявність невеликих зсувів положення рефлексів і розмивання піків композита порівняно з чистим MnO<sub>2</sub>, що, очевидно, є наслідком одержання гібридних органічно-неорганічних сполук за наявності поліпіролу (див. рис. 1, криві 1, 2) [19].

Інфрачервоні спектри потрійного композита ППірол–графіт–K<sub>x</sub>MO<sub>2</sub> і поліпіролу показані на рис. 2, 3, спектр MnO<sub>2</sub> – на рис. 4.

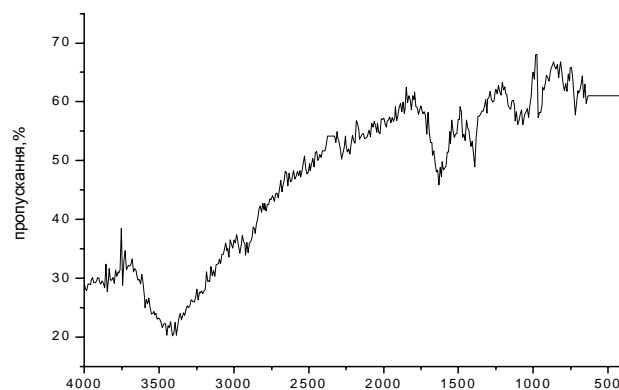
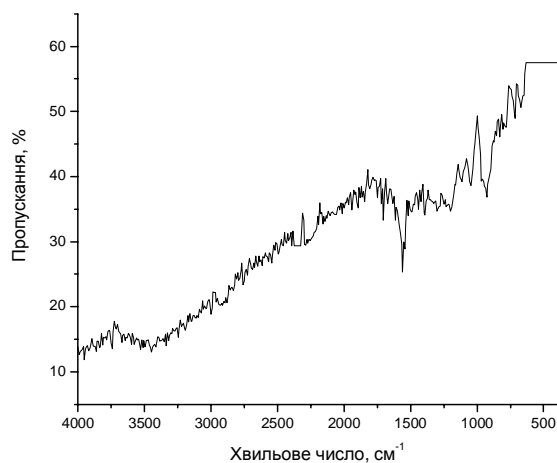
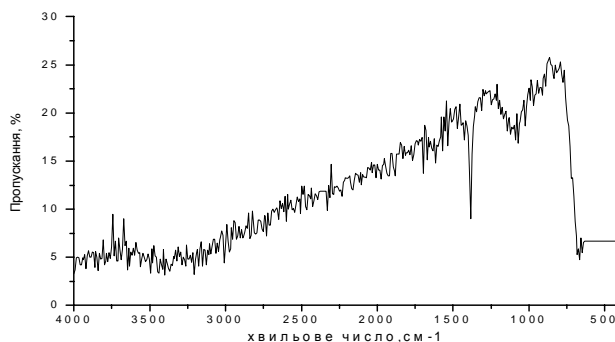


Рис. 2. ІЧ спектр композита (MnO<sub>2</sub>–ППірол–графіт) (таблетка KBr).

Рис. 3. ІЧ-спектр поліпіролу (синтезований за наявності  $\text{FeCl}_3$ ) (таблетка KBr).Рис. 4. ІЧ-спектр  $\text{MnO}_2$  (таблетка KBr).

Інтенсивні смуги поглинання поліпіролу з піками в ділянці  $3461$  і  $1534$   $\text{cm}^{-1}$  можна віднести до валентних коливань груп N-H і симетричного валентного коливання груп атомів C-N, з'єднаних у кільце поліпіролу, відповідно [17] (див. рис. 2, 3), тоді як пік поглинання при  $1534$   $\text{cm}^{-1}$  є характеристикою C-C скелетних коливань. Абсорбційний пік у ділянці  $958$   $\text{cm}^{-1}$  відносять до позаплощинних коливань C-C ланцюга, що відповідають за полімеризацію піролу (див. рис. 4).

В ІЧ-спектрі композита  $\text{MnO}_2$ -Пірол-графіт (див. рис. 2), крім зазначених вище піків поглинання Піролу, простежується широкий діапазон абсорбційних піків між  $500$  і  $800$   $\text{cm}^{-1}$ , які відносять до коливань атомів Mn-O в октаедрах  $\text{MnO}_6$ , (див. рис. 4), що збігається з літературними даними [18, 19].

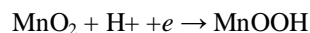
Результати вимірювань електропровідності синтезованих композитів наведені в табл. 1.

Таблиця 1

| Електропровідність одержаних композитів |  |                        |   |
|---|--|------------------------|---|
| Номер зразка                            | Склад композита                                  | К-сть доданого графіту | Електро-провідність, $\chi \times 10^6$ , (См/см) |
| 1                                       | Пірол–MnO <sub>2</sub>                           | –                      | 0,2   |
| 2                                       | Пірол  | –                      | 3,0   |
| 3                                       | (MnO <sub>2</sub> )                              | + Gr 10 %              | 49,0  |
| 4                                       | (ПАН)+Gr 10%                                     | + Gr 10 %              | 10,0  |
| 5                                       | Мех. суміш (ПАН–MnO <sub>2</sub> )               | + Gr 10 %              | 2,3   |
| 6                                       | (ПАН–MnO <sub>2</sub> )                          | + Gr 10 %              | 5,3   |
| 7                                       | (ППірол–графіт–K <sub>x</sub> MnO <sub>2</sub> ) | + Gr 10 %              | 56,0  |
| 8                                       | (ППірол–MnO <sub>2</sub> )                       | + Gr 10 %              | 2,1   |
| 9                                       | (Пірол)  | + Gr 10 %              | 17,0  |

Як бачимо з табл. 1, зразки композитів, одержані методом окиснювальної поліконденсації, мають електропровідність, числові значення якої характерні для напівпровідникових матеріалів ( $\approx 1 \times 10^{-6}$  См/см), наприклад, зразки 1 і 2.

Оксид MnO<sub>2</sub> належить до напівпровідників *n*-типу, електропровідність діоксиду мангану на кілька порядків вища, ніж у MnO чи Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. У разі додавання до MnO<sub>2</sub> електропровідних полімерів простежується збільшення електричної ємності матеріалу за одночасного зменшення електропровідності (зразки 3, 2, 1), що, згідно з літературними даними, зумовлено окисно-відновною міжмолекулярною взаємодією оксиду мангану(IV) з атомами макроланцюга (поліпіролу, поліаніліну з участю груп =NH), унаслідок чого частина атомів Mn у кристалі може зменшувати свій ступінь окиснення [20]:



Для поліпшення електропровідності катодних матеріалів у складі ХДС до синтезованих композитів додавали 10 % мас. розшитого графіту (+Gr 10 %).

Подальшим етапом досліджень було вивчення впливу умов синтезу композитів Пірол–MnO<sub>2</sub>, ПАН–MnO<sub>2</sub>, а також способу формування катодного матеріалу на розрядні характеристики сконструйованих макетів літєвих хімічних джерел струму. Для цього ми сформуваємо ряд макетів ХДС із катодними матеріалами на основі синтезованих полімерних композитів, які можна описати такими схемами.

Схема елемента а:



Схема елемента б:



Ми зняли розрядні криві залежностей  $U = f(t)$  та  $I = f(t)$  для досліджуваних макетів ХДС при постійному зовнішньому опорі ( $R = 300$  Ом). Як приклад, на рис. 5 показано результати досліджень впливу складу катодного матеріалу на розрядні характеристики ЛХДС (див. рис. 5).

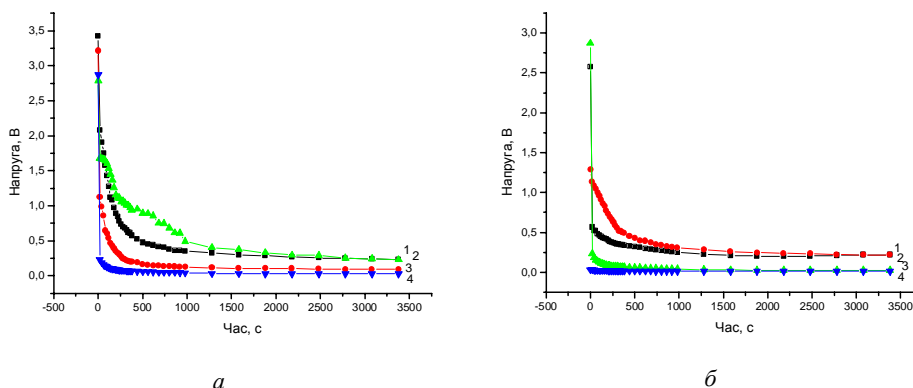


Рис. 5. Розрядні криві  $U = f(t)$  для літійового ХДС з катодним матеріалом такого складу: *a* – Пірол (1) – композит (Пірол–графіт– $K_xMnO_2$ ) (2) – композит (Пірол –  $MnO_2$ ) (3) – порошок  $MnO_2$  (4); *б*) – ПАН (1 – композит (ПАН– $MnO_2$ ) (2) –  $MnO_2$  (3) – механічна суміш (ПАН– $MnO_2$ ) (4).

Розрядний опір  $R = 300$  Ом, діаметр електродів катода й анода – 1 см, активна маса катода – 0,315 г.

На підставі аналізу розрядних кривих розраховано питомі енергетичні характеристики досліджуваних ХДС із катодними матеріалами, виготовленими із синтезованих композитів (табл. 2).

Досліджено вплив способу формування катода на розрядні характеристики літійового ХДС; для катодного матеріалу формували суміші однакового складу [ $MnO_2$  + Gr 10 %] (зразок 1) у вигляді порошку і порівнювали з пресованою таблеткою, яка складалась із таких же речовин (зразок 2). Напруга розімкнутого кола для ХДС з порошкоподібним катодним матеріалом [ $MnO_2$  + Gr 10 %] (зразок 1 табл. 2) коливається в околі 2,35 В, а для пресованої таблетки (зразок 2) є вищою (2,87 В). З'ясовано, що під час пресування компонентів катодного матеріалу зменшується внутрішній опір ХДС (~ у 2 рази) від 6,50 (зразок 1) до  $2,90 \times 10^{-3}$  Ом (зразок 2), а густини розрядного струму зростають. Для пресованого катодного матеріалу (зразок 2 табл. 2) простежено збільшення питомої енергії ХДС в 1,5 раза порівняно зі зразком 1. Питома ємність у цьому разі дещо зменшується (від 6,5 до  $4,1 \text{ A} \cdot \text{с} \cdot \text{г}^{-1}$ ) (зразок 2 табл. 2).

У разі пресування катодного матеріалу на основі (ПАН + Gr 10 %) (зразок 4) також простежується зростання питомої енергії, збільшення питомої ємності за одночасного зменшення внутрішнього опору в ХДС. Отже, пресування катодного матеріалу призводить до зменшення внутрішнього опору ХДС, збільшення напруги розімкнутого кола, а також зростання густини розрядного струму, у цьому випадку фіксують збільшення питомої енергії ХДС.

Катодні матеріали, сформовані з порошкоподібних сумішей для виготовлення ХДС, надалі використовували у вигляді пресованої таблетки.

Із даних табл. 2 бачимо, що за однаковості напруг розімкнутого кола для зразків 2 і 6 питома енергія і питома ємність для композита (ПАН– $MnO_2$ ) + Gr 10 % мають суттєво вищі значення порівняно із ( $MnO_2$ ) + Gr 10 %. Це підтверджує перспективність використання в складі катодного матеріалу на основі  $MnO_2$  його композитів з електропровідним полімером (ПАН).

Виявлені закономірності підтверджені в ході вивчення характеристик ЛХДС із катодним матеріалом на основі композита (ППірол–MnO<sub>2</sub>). Питома ємність і питома енергія для композитного катодного електрода мають вищі числові значення (порівнюємо зразки 8 і 2). У випадку переходу від механічної суміші (електропровідний полімер–MnO<sub>2</sub>) + Gr 10 % до синтезованого композита аналогічного складу зростає напруга розімкнутого кола поряд зі збільшенням питомої енергії і питомої ємності. Уведення електропровідного полімеру до складу катодного матеріалу на основі MnO<sub>2</sub> сприяє підвищенню питомої енергії та питомої ємності досліджуваних ЛХДС.

Високе значення густини розрядного струму виявлено в разі розряду ЛХДС з катодним матеріалом у вигляді потрійного композита, синтезованого у дві стадії (ППірол–графіт–K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>) (зразок 9, табл. 2), що супроводжувалося поліпшенням ємнісних і енергетичних характеристик ХДС порівняно з катодним матеріалом на основі ППірол–MnO<sub>2</sub> (зразок 8 у табл. 2). Можна припустити, що під час синтезу MnO<sub>2</sub> за наявності модифікованого графіту відбувається збільшення питомої поверхні MnO<sub>2</sub>, і це призводить до зростання питомої ємності електрохімічної комірки.

Таблиця 2

## Результати досліджень ХДС

| Катодний матеріал для ЛХДС  | Напруга розімкнутого кола, В | Внутрішній опір, Ом×10 <sup>-3</sup> | Густина розрядного струму, (А/см <sup>2</sup> )×10 <sup>4</sup> | Питома ємність, А·с·г <sup>-1</sup> | Питома енергія, Вт·с·г <sup>-1</sup> | Розрядний опір, Ом |
|---|------------------------------|--------------------------------------|---|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------|
| Порошок (MnO <sub>2</sub> ) + Gr 10 % (1)*                              | 2,35                         | 6,50                                 | 4,43  | 6,54                                | 0,28                                 | 300                |
| Пресована таблетка (MnO <sub>2</sub> ) + Gr 10 % (2)                    | 2,87                         | 2,90                                 | 11,46   | 4,08                                | 0,39                                 | 300                |
| (ППірол) + Gr 10 % (7)  | 2,78                         | 0,18                                 | 72,61   | 38,83                               | 27,49                                | 300                |
| (ППірол–MnO <sub>2</sub> ) + Gr 10 % (8)                                | 3,21                         | 0,59                                 | 45,86   | 11,28                               | 3,97                                 | 300                |
| Композит (ППірол–графіт–K <sub>x</sub> MnO <sub>2</sub> ) + Gr 10 % (9) | 3,42                         | 0,17                                 | 90,45   | 27,65                               | 16,21                                | 300                |
| Композит (ПАН–MnO <sub>2</sub> ) + Gr 10 % (6)                          | 2,58                         | 1,05                                 | 23,95   | 18,84                               | 5,37                                 | 300                |
| (ПАН) + Gr 10 % (4)   | 1,19                         | 0,023                                | 48,41   | 23,38                               | 9,70                                 | 300                |

Примітка\*: (1) номер зразка композиту.

З наведеного аналізу параметрів ЛХДС із композитними катодами ППірол–MnO<sub>2</sub>, ПАН–MnO<sub>2</sub> можна зробити висновок, що на розрядні характеристики ХДС впливає хімічна природа компонентів катодного матеріалу, спосіб формування катодного матеріалу й умови одержання композитів з участю електропровідних полімерів.



Високі значення питомої ємності, питомої енергії та густини розрядного струму для катодного матеріалу на основі поліпіролу в суміші з розшитим графітом (ППірол + Gr 10 %), синтезованого за наявності  $\text{FeCl}_3$  (зразок 7), які також характерні для катодного матеріалу з (ПАН + Gr 10 %), синтезованого за наявності персульфату амонію (зразок 4 табл. 2), підтверджують перспективність інтенсивних досліджень, що їх проводять сьогодні дослідники для бінарних композитів цього типу [21].

1. *Alam M., Ansari A., Shaik M., Alandis N.* Optical and electrical conducting properties of Polyaniline/Ti oxide nanocomposite // *Arabian J.Chem.* 2013. Vol. 6. P. 341–345.
2. *Cai Chu., Wang Y.* Novel Nanocomposite Materials for Advanced Li-Ion Rechargeable Batteries // *Materials.* 2009. Vol. 2. P. 1205–1238.
3. *Xu M., Zhang J., Wang Sh., Guo X.* et al. Gas sensing properties of  $\text{SnO}_2$  hollow spheres/polythiophene inorganic-organic hybrids // *Sensor. Actuator B: Chemical.* 2010. Vol. 146. P. 8–13.
4. *Lu X., Mao H., Chao D., Zhang W., Wei Yen.* Ultrasonic synthesis of polyaniline nanotubes containing  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles // *J. Solid State Chem.* 2006. Vol. 179. P. 2609–2615.
5. *Malta M., Torresi R. M.* Electrochemical and kinetic studies of lithium intercalation in composite nanofibers of vanadium oxide/polyaniline // *Electrochem. Acta.* 2005. Vol. 50. P. 5009–5014.
6. *Ding K. Q., Cheng F.-M.* Cyclic voltammetrically prepared  $\text{MnO}_2$ -PPy composite material and its electrocatalysis towards oxygen reduction reaction (ORR) // *Synthetic Met.* 2009. Vol. 159. P. 2122–2127.
7. *Gemeay A. H., El-Sharkawy R. G., Mansour I. A., Zaki A. B.* Catalytic activity of polyaniline/ $\text{MnO}_2$  composites towards the oxidative decolorization of organic dyes // *Appl. Catal. B - Environ.* 2008. Vol. 80. P. 106–115.
8. *Li Q., Zhang C., Li J.* Photocatalytic and microwave absorbing properties of polypyrrole/Fe-doped  $\text{TiO}_2$  composite by in situ polymerization method // *J. Alloys. Compd.* 2011. Vol. 509. P. 1953–1957.
9. *Sharma S. P., Suryanarayana M.V., Nigam A. K.* et al. [PANI/ $\text{ZnO}$ ] composite: Catalyst for solvent-free selective oxidation of sulfides // *Catal. Commun.* 2009. Vol. 10. P. 905–912.
10. *Wang D., Zhang J., Luo Qi.* et al. Characterization and photocatalytic activity of poly(3-hexylthiophene)-modified  $\text{TiO}_2$  for degradation of methyl orange under visible light // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 169. P. 546–550.
11. *Senadeera G., Kitamura T., Wada Y., Yanagida S.* Enhanced photoresponses of polypyrrole on surface modified  $\text{TiO}_2$  with self-assembled monolayers // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2006. Vol. 184. P. 234–239.
12. *Полтавець В. В., Груздева Е. В.* Діоксид марганца как электродный материал // *Вісн. Дніпроп. ун-ту. Сер. хімія.* 2011. Вип. 17. С. 34–37.
13. *Gurunathan K., Amalnerkar D. P., Trivedi D. C.* Synthesis and characterization of conducting polymer composite (PAN/ $\text{TiO}_2$ ) for cathode material in rechargeable battery // *Mater. Lett.* 2003. Vol. 57. P. 1642–1648.
14. *Ballav N., Biswas M.* Conductive composites of polyaniline and polypyrrole with  $\text{MoO}_3$  // *Mater. Lett.* 2006. Vol. 60. P. 514–517.

15. 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.
16. Коцюбинський В. О., Челядин В. Л., Мокляк В. В. та ін. Оксидні електродні матеріали літєвих джерел струму // Фізика і хімія твердого тіла. 2010. Т. 11. № 2. С. 484–492.
17. Brezoi D.-V. Polypyrrole films prepared by chemical oxidation of pyrrole in aqueous FeCl<sub>3</sub> solution // J. Science and Arts. 2010. N. 1. P. 53–58.
18. Julien C., Massot M. Spectroscopic studies of the local structure in positive electrodes for lithium batteries // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. Vol. 4. P. 4226–4235.
19. Li J., Huang J. Synthesis and characterization of a novel tube-in-tube nanostructured PPy/MnO<sub>2</sub>/CNTs composite for supercapacitor // Mater. Res. Bull. 2013. Vol. 48. P. 747–751.
20. Dong Z. H., Wei Y. L., Shi W., Zhang G. A. Characterisation of doped polypyrrole/manganese oxide nanocomposite for supercapacitor electrodes // Mater. Chem. Phys. 2011. Vol. 131. P. 529–534.
21. Zhang D., Zhang X., Chen Y., Yu P., Wang C., Ma Y. Enhanced capacitance and rate capability of graphene/polypyrrole composite as electrode material for supercapacitors // J. Power Sourc. 2011. Vol. 196. P. 5990–5996.

## POLYMER COMPOSITES POLYPYRROLE–MnO<sub>2</sub>

**B. Ostapovych, M. Charkiv**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

In this paper we present the results of studies of conductive composites polypyrrole-MnO<sub>2</sub>, polyaniline-MnO<sub>2</sub>, polypyrrole-graphite, polypyrrole-graphite-MnO<sub>2</sub>, have been synthesized by us in oxidative polycondensation  $\pi$ -conjugated monomers.

These polymer materials we used to create the cathode materials of lithium chemical power sources and studied their electrochemical properties. The structure of the compounds obtained were studied by X-ray spectroscopy and infrared spectroscopy. The values ( $1 \times 10^{-6}$  S/cm) of electrical conductivity of polymer composites synthesized by us polypyrrole and polyaniline are within the limits which are inherent to semiconductor materials.

When a mixture of graphite and polypyrrole we added a small amount of MnO<sub>2</sub>, then decreased conductivity of these samples. We make the assumption that oxidation–reduction interaction between the polymer and MnO<sub>2</sub> changes the ratio between Mn (IV) and Mn (III). We have seen on radiographs starting materials and products of synthesis identical number of peaks in the range of angles  $2\theta$  37,31–38,24°, it confirms the presence of manganese dioxide in the composition of the resulting composite (graphite-polypyrrole – K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>). In the IR spectrum of the composite (graphite-polypyrrole – K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>) is the absorption peaks groups N-H in the 3461 cm<sup>-1</sup>, C-N fluctuations groups of atoms in the ring polypyrrole at 1534 cm<sup>-1</sup> and a number of absorption peaks at 500–800 cm<sup>-1</sup>, which belongs to the vibrations of atoms in Mn–O octahedra MnO<sub>6</sub>, confirming the structure of the synthesized sample. On the basis of bit lame for our

lithium power sources, we calculate voltage open circuit (2,58-3,42 V), the discharge current density, specific energy, specific capacity (11.3–38.8 A s g<sup>-1</sup>). The obtained research results indicate that the characteristics of the lithium chemical power sources affect the chemical nature of the components of the composite material from which is made the cathode, affects the method of formation of active material of the cathode and conditions for obtaining composites comprising these conducting polymers.

*Key words:* polypyrrole, polyaniline, MnO<sub>2</sub>, polymeric composite.

Стаття надійшла до редколегії 27.10.2014

Прийнята до друку 30.12.2014