

УДК 541.138

ПОЛІАНІЛІНОВІ НАНОКОМПОЗИТНІ ЕЛЕКТРОДИ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА

А. Крупак, Я. Ковалишин, Є. Ковальчук, Ю. Гніздох

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

Синтезовано композити на основі поліаніліну та вуглецевих нанотрубок і досліджено їхні ємнісні характеристики. Модифіковано вуглецеві нанотрубки фенілдіазоній тетрафторборатом. Визначено вплив складу композитів на ємнісні характеристики.

Ключові слова: суперконденсатор, поліанілін, вуглецеві нанотрубки, фенілдіазоній тетрафторборат.

Стрімкий розвиток електронної техніки не може оминати питання про її живлення. Останнім часом посилюється інтерес до систем, здатних акумулювати і в разі потреби видавати на зовнішнє навантаження електричні імпульси тривалістю кілька секунд і потужністю кілька кіловатів. Однією з таких систем, що акумулюють енергію, є конденсатори подвійного електричного шару, або суперконденсатори (СК). За питомими характеристиками суперконденсатори здатні накопичувати (віддавати) енергію близько однієї ват-години на кілограм за потужності на рівні кількох кіловатів на 1 кг та високих значень ККД (близько 95 %) [1].

Сказане вище пояснює той інтерес, який виявляють до досліджень електрохімічних процесів, що відбуваються у суперконденсаторах під час експлуатації. Мета цих досліджень – подальше збільшення їхніх питомих енергетичних характеристик. З огляду на це особливу увагу приділено вивченню вуглецевих та полімерних матеріалів як основних, які використовують у виготовленні поляризаційної складової електродів для суперконденсаторів. Завдяки високій питомій поверхні ці матеріали є основою, що дає змогу нагромаджувати, а потім віддавати значну кількість енергії. Першочергове завдання наших досліджень – вивчення впливу структури цих матеріалів на параметри суперконденсатора, щоб надалі розробляти та вдосконалювати технології одержання таких матеріалів.

Комбінування ємності вуглецевих нанотрубок (ВНТ) і псевдоємності фарадеївського процесу поліаніліну (ПАН) є одним зі способів підвищення загальної електрохімічної ємності матеріалу, який можливий для створення суперконденсаторів. Крім того, модифікація ВНТ солями фенілдіазонію перспективна щодо поліпшення взаємодії між складовими композита [2]. Тому наша мета – синтезувати та дослідити електрохімічні властивості композитів на основі ПАН та ВНТ, а також ПАН-мод. ВНТ.

Ми використовували анілін $C_6H_5NH_2$ (х.ч.) виробництва Sigma-Aldrich Chemie GmbH. Вуглецеві нанотрубки – багатостінні, товщина стінок – 8 нм, зовнішній діаметр – 55–65 нм, внутрішній – 6–15 нм, завдовжки – 40 мкм. ВНТ синтезовано

методом хімічного осадження із парової фази на поверхні каталізатора в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України. Для приготування розчинів застосовували сульфатну кислоту (х.ч.); хлоридну кислоту (х.ч.).

Для хімічного прищеплення фенільних груп до бічних стінок ВНТ як модифікатор використовували фенілдіазоній тетрафторборат (х.ч.). До 50 % (мас.) розчину гіпофосфату натрію (ч.) додавали 5 мМ фенілдіазоній тетрафторборату. До приготовленого розчину за постійного перемішування порціями додавали 50 мг ВНТ. Приготовлену суміш перемішували 30 хв, фільтрували, промивали дистильованою водою і ацетонітрилом. Після цього модифіковані нанотрубки висушували у вакуумній шафі за тиску 10^{-3} мм.рт.ст. і температурі 25 °С до сталої маси [2].

Композити поліанілін–вуглецеві нанотрубки (ПАН–ВНТ), поліанілін–модифіковані вуглецеві нанотрубки (ПАН–мВНТ) синтезували хімічним методом. У цьому разі *in situ* до 0,1 М розчину аніліну (Ан) в 1 М H_2SO_4 додавали окисник – амоній персульфат (х.ч.), узятий у стехіометричному співвідношенні до аніліну. Безпосередньо в полімерну суміш вводили ВНТ або модифіковані ВНТ. Після закінчення синтезу композити ПАН–ВНТ, ПАН–мВНТ відфільтровували та промивали дистильованою водою. Потім усі композити висушували у вакуумній шафі за тиску 0,1 атм. і температурі 70 °С.

Ємнісні характеристики композитів ПАН–ВНТ, ПАН–мВНТ оцінювали методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА). Для цього ми розробили такі методи іммобілізації:

– готували суміш: композит + розчин 1 % целюлози у 70 % $ZnCl_2 \cdot 4H_2O$ з урахуванням пропорції – 1 мл розчину / 0,1 г композита, поміщали в ультразвукове поле на 30 с, наносили на графітовий електрод, висушували за кімнатної температури та промивали в насиченому розчині аміаку для видалення з композита солей цинку, після чого промивали дистильованою водою;

– на графітовий електрод наносили 0,002 г композита, накапували 10 мкл 1 % розчину нітроцелюлози в ацетоні, висушували за кімнатної температури.

Електрохімічні вимірювання виконували в трьохелектродній комірці. Допоміжним електродом слугувала платинова пластинка площею 1 см², а електродом порівняння – насичений хлорсрібний. Потенціал модифікованого композитом графітового електрода для одержання стабільного відклику десятиразово сканували у водному розчині 1,0 М HCl за різних швидкостей сканування потенціалу (100, 75, 50, 20, 10 мВ/с), межі розгортки потенціалу – від -100 до +800 мВ.

Розраховували ємнісні характеристики композитів за такими формулами [3]:

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

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

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

Спочатку для нанесення на електрод композита як зв'язувальний матеріал використовували розчин целюлози. Приклад відповідних вольтамперограм для композита з вмістом ВНТ (10 мас. %) показано на рис. 1.

Форми ЦВА-кривих, отриманих для композитів з іншими вмістами ВНТ, схожі на описані вище. Як випливає з отриманих результатів, сила струму піків вольтамперограм зі зростанням швидкості сканування потенціалів збільшується. Це свідчить, що швидкість електрохімічного процесу лімітована дифузією активних компонентів до поверхні електрода [4].

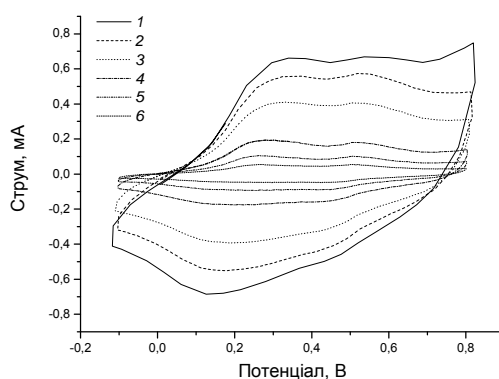


Рис. 1. ЦВА-криві графітового електрода модифікованого композитом ПАН–ВНТ (10 мас. %) (десяти цикли сканування потенціалу) у 1,0 М НСІ за різних швидкостей сканування потенціалу мВ/с: 1 – 100; 2 – 75; 3 – 50; 4 – 20; 5 – 10; 6 – 5

Зазначимо, що піки струмів, які відповідають редокс-процесам ПАН, є слабо вираженими. Це можна пояснити великим внеском у струм відклику струму заряджання подвійного електричного шару (ПЕШ), що власне і є додатковим підтвердженням високого значення питомої площі поверхні композита.

На підставі результатів ЦВА розраховано ємність та питому ємність для досліджуваних систем. Для розрахунку використовували значення струмів максимуму окиснення за потенціалів близько 0,6 В.

На рис. 2, 3 зображено залежність питомої ємності композитів ПАН–ВНТ від швидкості сканування потенціалу та від вмісту вуглецевих нанотрубок, відповідно, у разі використання целюлози як зв'язувального матеріалу.

На отриманих кривих (рис. 3) простежено максимум ємності за вмісту ВНТ 10–15 %, залежно від швидкості сканування потенціалу.

Для поліпшення ємнісних характеристик та спрощення процедури нанесення на електрод композитів як зв'язувальний матеріал використано нітроцелюлозу. Приклад вольтамперограм для композитів з вмістом мВНТ (мас. 5 %) та нітроцелюлозою як зв'язувальним матеріалом показано на рис. 4.

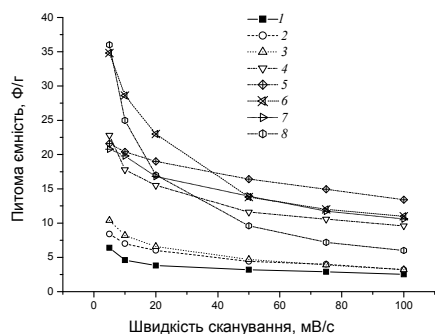


Рис. 2. Залежність питомої ємності композитів від швидкості сканування потенціалу: 1 – ПАн–ВНТ (мас. 1 %); 2 – ПАн–ВНТ (мас. 2 %); 3 – ПАн–ВНТ (мас. 3 %); 4 – ПАн–ВНТ (мас. 5 %); 5 – ПАн–ВНТ (мас. 10 %); 6 – ПАн–ВНТ (мас. 15 %); 7 – ПАн–ВНТ (мас. 20 %); 8 – ПАн–ВНТ (мас. 40 %)

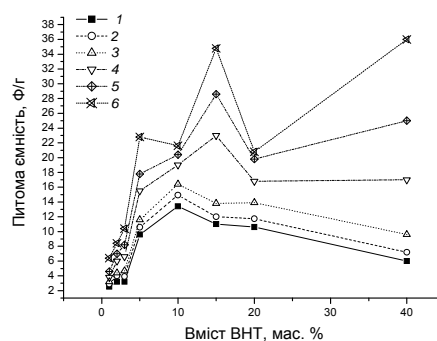
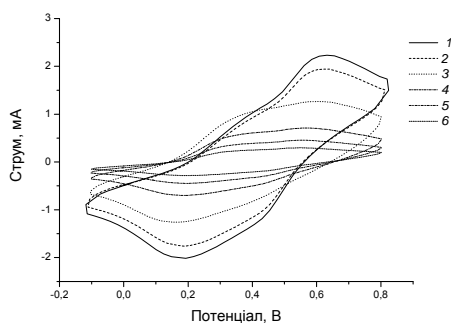
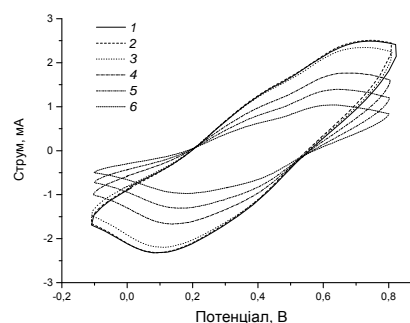


Рис. 3. Залежність питомої ємності композитів ПАн–ВНТ від вмісту ВНТ (мас. %) у 1,0 М НСІ за різних швидкостей сканування потенціалів, мВ/с: 1 – 100; 2 – 75; 3 – 50; 4 – 20; 5 – 10; 6 – 5.



a



б

Рис. 4. ЦВА-криві графітового електрода, модифікованого композитом: *a* – ПАн–ВНТ (мас. 2 %); *б* – ПАн–мВНТ (мас. 5 %) (десять циклів сканування потенціалу) у 1,0 М НСІ за різних швидкостей розгортки потенціалу, мВ/с: 1 – 100; 2 – 75; 3 – 50; 4 – 20; 5 – 10; 6 – 5.

На рис. 5, 6 зображено залежність питомої ємності композитів ПАн–ВНТ, ПАн–мВНТ від швидкості сканування потенціалу. Найвищі ємності спостерігають за низьких швидкостей сканування потенціалу. Зменшення ємності зі збільшенням швидкості сканування потенціалу можна пояснити відносно повільністю процесу допування–дедопування ПАн в разі його редокс-переходів. Це призводить до того, що не всі потенційно активні редокс-центри беруть участь в електрохімічному

процесі окиснення-відновлення ПАН. Тому найближчими до повної ємності вважають ємності, отримані за низьких швидкостей сканування потенціалу, як і в інших працях [5-7].

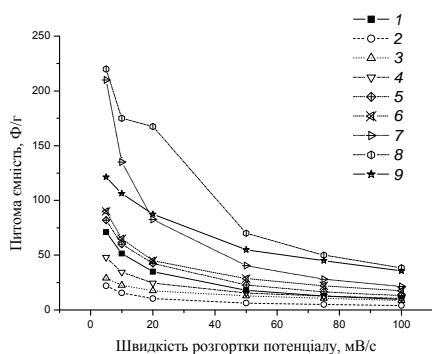


Рис. 5. Залежність питомої ємності композитів від швидкості розгортки потенціалу в 1,0 М НСІ: 1 – ПАН; 2 – ПАН-ВНТ (мас. 1 %); 3 – ПАН-ВНТ (мас. 2 %); 4 – ПАН-ВНТ (мас. 3 %); 5 – ПАН-ВНТ (мас. 5 %); 6 – ПАН-ВНТ (мас. 10 %); 7 – ПАН-ВНТ (мас. 15 %); 8 – ПАН-ВНТ (мас. 20 %); 9 – ПАН-ВНТ (мас. 40 %)

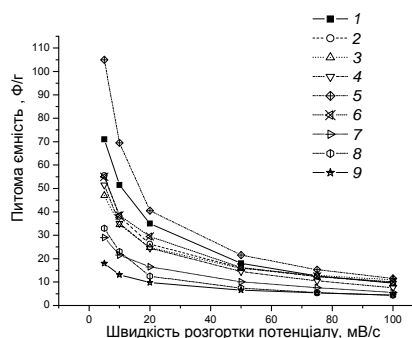


Рис. 6. Залежність питомої ємності композитів від швидкості розгортки потенціалу в 1,0 М НСІ: 1 – ПАН; 2 – ПАН-мВНТ (мас. 1 %); 3 – ПАН-мВНТ (мас. 2 %); 4 – ПАН-мВНТ (мас. 3 %); 5 – ПАН-мВНТ (мас. 5 %); 6 – ПАН-мВНТ (мас. 10 %); 7 – ПАН-мВНТ (мас. 15 %); 8 – ПАН-мВНТ (мас. 20 %); 9 – ПАН-мВНТ (мас. 40 %)

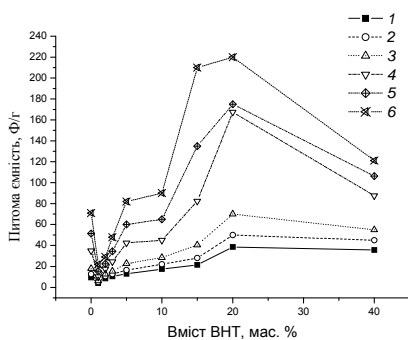


Рис. 7. Залежність питомої ємності композитів ПАН-ВНТ від вмісту ВНТ (мас. %) у 1,0 М НСІ за різних швидкостей сканування потенціалів, мВ/с: 1 – 100; 2 – 75; 3 – 50; 4 – 20; 5 – 10; 6 – 5

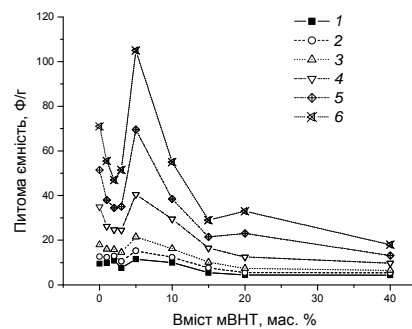


Рис. 8. Залежність питомої ємності композитів ПАН-мВНТ від вмісту мВНТ (мас. %) у 1,0 М НСІ за різних швидкостей сканування потенціалів мВ/с: 1 – 100; 2 – 75; 3 – 50; 4 – 20; 5 – 10; 6 – 5

На рис. 7, 8 зображено залежність питомої ємності композитів ПАН–ВНТ, ПАН–мВНТ від складу композита. На отриманих кривих зафіксовано максимум ємності за вмісту ВНТ мас. 20 %, мВНТ мас. 5 % залежно від швидкості розгортки потенціалу.

Зростання ємності в межах від 0 до 15 мас. % ВНТ (див. рис. 3), від 0 до 20 мас. % ВНТ (див. рис. 7), від 0 до 5 мас. % мВНТ (див. рис. 8) можна пояснити збільшенням струмів заряджання ПЕШ завдяки зростанню вмісту ВНТ та струмів окиснення–відновлення ПАН завдяки збільшенню кількості активних центрів полімеру, які можуть брати участь у редокс-процесах унаслідок зростання кількості контактів ПАН з електропровідною матрицею, побудованою ВНТ.

Подальше зростання вмісту ВНТ призводить до зменшення струмів, очевидно, внаслідок того, що фарадеївські струми окиснення–відновлення ПАН зменшуються різкіше, ніж зростають струми заряджання ПЕШ унаслідок зростання кількості ВНТ.

Дані розрахунку питомої ємності композитних матеріалів, їхньої провідності дали змогу зробити висновок про те, що діапазон критичних змін значень питомої ємності і провідності є в інтервалі вмісту в композиті ВНТ від 10 до 20 мас. %, що узгоджується з даними праць [5–7].

За дуже малих вмістів ВНТ спостерігали зменшення ємнісних характеристик композитів зі збільшенням кількості ВНТ. Це можна пояснити тим, що за низьких вмістів поверхня ВНТ повністю блокувана молекулами ПАН, і нанотрубки, відповідно, не беруть участь у електрохімічних процесах. Тому зі збільшенням відносної кількості ПАН у композиті ємність дещо зменшуватиметься зі збільшенням незначного вмісту ВНТ (від 0 до 3 %).

Для отриманих аналогічним способом композитів ПАН–мВНТ (1–40 мас. %) визначено, що діапазон критичних змін є в інтервалі вмісту в композиті мВНТ від 5 до 10 мас. %.

На підставі отриманих результатів можна стверджувати, що для композитів з модифікованими ВНТ простежується вища провідність, проте нижчі ємнісні характеристики, ніж у випадку не модифікованих ВНТ. Очевидно, внаслідок покращення взаємодії між компонентами в разі використання модифікованих ВНТ утворюється композит щільнішої структури, що сприяє збільшенню кількості контактів між полімером і ВНТ, наслідком чого є збільшення електропровідності. З іншого боку, це зумовлює зменшення питомої площі поверхні композита і, відповідно, зниження його ємнісних характеристик.

У ході порівняння впливу зв'язувальних целюлози і нітроцелюлози на ємнісні характеристики композитів виявлено, що в разі використання нітроцелюлози є вищі значення ємності композицій. Очевидно, у випадку нітроцелюлози утворюється менш щільна плівка, тобто менше блокувана поверхня композита і, відповідно, збільшена ємність.

1. *Изотов В.Ю., Градський Д.Г., Малютін Ю.А.* Моделирование і розрахунок робочих параметрів суперконденсатора // *Наук. вісті НТУУ “КПІ”*. 2008. № 6 (62). С. 114–118.
2. *Ковальчук Е.П., Томилов А.П., Крупак А.И., Ковалишин Я.С.* Синтез и электрохимические свойства композитов на основе углеродных нанотрубок и полианилина // *Электрохимия*. 2011. Т. 47. № 10. С. 1205–1208.

3. *Dhawale D.S., Salunkhe S.S., Jamadade V.S.* Hydrophilic polyaniline nanofibrous architecture using electrosynthesis method for supercapacitor application // *Curr. Appl Phys.* 2010. Vol. 10. P. 904–905.
4. *Дамаскин Б.Б., Петруй О.А.* Введение в электрохимическую кинетику / Под ред. А.Н. Фрумкина М.: Высш. школа, 1975.
5. *Khomenko V., Frackowiak E., Béguin F.* Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotubes composite electrodes using different cell configurations // *Electrochim. Acta.* 2005. Vol. 50. Is. 12. P. 2499–2506.
6. *Абляева В.В., Николаева Г.В., Ефимов О.Н.* Получение и исследование композитных материалов на основе полианилина и многостенных углеродных нанотрубок // *Электрохимия.* 2008. Т. 44, № 7. С. 893–899.
7. *Абляева В.В., Вершинин Н.Н., Шульга Ю.М., Ефимов О.Н.* Композиты полианилина с многостенными углеродными нанотрубками. Получение, электрохимические свойства и проводимость // *Электрохимия.* 2009. Т. 45. № 11. С. 1367–1376.

POLYANILINE NANOCOMPOSITE ELECTRODES FOR SUPERCAPACITORS

A. Krupak, Ya. Kovalyshyn, E. Koval'chuk, Yu. Gnizdiukh

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

The polyaniline / carbon nanotubes composites had been synthesized and its capacitive properties investigated. Carbon nanotubes were modified with phenildiazonium tetrafluoroborate. The influence of the composites' construction for the supercapacitor's charging-discharging characteristics studied.

Key words: supercapacitor, polyaniline, carbon nanotubes, phenildiazonium tetrafluoroborate.

ПОЛИАНИЛИНОВЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА

А. Крупак, Я. Ковальшин, Е. Ковальчук, Ю. Гниздюх

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*

Синтезировано композиты на основе полианилина и углеродных нанотрубок, исследовано их емкостные характеристики. Модифицировано углеродные нанотрубки фенилдиазоний тетрафторборатом. Установлено влияние состава композита на емкостные характеристики.

Ключевые слова: суперконденсатор, полианилин, углеродные нанотрубки, фенилдиазоний тетрафторборат.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012