

УДК. 541.138

ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ ПОЛІАНІЛІН–MnO₂

Б. Остапович, М. Соловій, Я. Ковалишин

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79011 Львів, Україна
e-mail: bohdanostapovych@ukr.net*

Показано можливість одержання гібридних органічно-неорганічних композитів поліаніліну (ПАН) під час окиснювальної поліконденсації аніліну за наявності MnO₂, синтезованого гідротермальним методом.

Вивчено електрохімічні властивості синтезованих композитів поліанілін–MnO₂ як катодних матеріалів для літєвих джерел струму (ЛХДС) та будову синтезованих сполук за допомогою ІЧ- та рентгенівської спектроскопії. Одержані полімери володіють електропровідністю, характерною для напівпровідникових матеріалів ($\approx 1 \times 10^{-6}$ См/см). Зменшення електропровідності зразків поліанілін–MnO₂, порівняно з MnO₂, очевидно, обумовлено окисно-відновною міжмолекулярною взаємодією анілін–MnO₂, полімер–MnO₂, яка призводить до зміни співвідношення Mn(IV)/Mn(III) у складі композитів. Наявність збігаючих рефлексів MnO₂ в області 2θ 37,31°–38,24° на рентгенограмах вихідних речовин і продуктів синтезу підтверджує входження діоксиду марганцю до складу одержаного композиту.

На основі розрядних кривих літєвих хімічних джерел струму з композитними катодними матеріалами ПАН–MnO₂ розраховані енергетичні параметри ХДС, аналіз яких показує, що умови синтезу MnO₂ впливають на формування структури оксиду і властивості гібридних сполук ПАН–MnO₂, які призводять до зміни напруги розімкненого кола, густини розрядного струму, питомої ємності та питомої енергії досліджених гальванічних елементів.

Ключові слова: поліанілін, MnO₂, катодний матеріал, ХДС.

Наукові дослідження, спрямовані на поліпшення питомих енергетичних характеристик хімічних джерел струму, сьогодні проводять у двох напрямках: збільшення потенціалу струмоутворювальних реакцій та забезпечення росту густини питомої ємності гальванічного елемента. Дослідників приваблює перспектива використання полімер-металоксидних катодних матеріалів для літєвих ХДС, у яких частинки оксидів металів (WO₃, V₂O₅, SnO₂, TiO₂, MnO₂) інкорпоровані в структуру електропровідного полімеру, що дає можливість підвищити зарядну ємність полімерних катодів, а також поліпшити ефективність зарядно-розрядних характеристик оборотного літєвого ХДС [1–5].

Нові композитні матеріали на основі MnO₂ досліджують з погляду використання в акумуляторах і суперконденсаторах. Літєві акумулятори з катодом на основі MnO₂ мають розрядну напругу $\sim 3,0$ В. Їхні енергетичні показники залежать від природи електроліту, структури матеріалу, величини струму розрядження. Питома енергетична ємність може становити 130–200 мА·год·г⁻¹ [6]. Досліджують можливість підвищення ємності ХДС та стійкості до циклювання в разі застосування тієї чи іншої синтезованої морфологічної модифікації з цілої гама, які утворює MnO₂ [7].

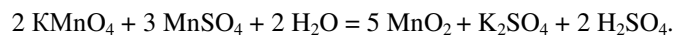
У сучасній літературі знову звернулися до теми гідротермального синтезу оксиду MnO_2 , позиціонуючи його як легкоконтрольований простий синтез наноструктур на основі MnO_2 [8].

Мета нашої праці – одержати металоксидні композити з електропровідними полімерами поліаніліну (ПАН) методом окиснювальної поліконденсації з використанням наповнювача 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 [9].

Ми провели синтези композитів MnO_2 -ПАН за полімеризаційного наповнення реакційної суміші дрібнодисперсними оксидами MnO_2 різної природи: в одному випадку використовували синтезований MnO_2 (одержаний методом гідротермального синтезу), а в другому – продажний реактив MnO_2 (марка ч.д.а.).

Для синтезу полімерних композитів використали анілін (ч.д.а), який перед окиснювальною поліконденсацією переганяли в атмосфері аргону. Усі розчини готували на дистильованій воді.

MnO_2 синтезують шляхом гідротермального методу в м'яких умовах. Водні розчини $MnSO_4$ і $KMnO_4$ змішують, завантажують разом із тефлоновими вставками в ємність з нержавіючої сталі (автоклав). Автоклав нагрівають при $140^\circ C$ протягом 6 год в сушильній шафі і потім суміш охолоджують до кімнатної температури. Одержаний осад фільтрують і промивають водою, сушать при $100^\circ C$ протягом 2 год [8]:



Синтез полімерного композиту поліанілін- MnO_2 проводили методом полімеризаційного наповнення за окиснювальної поліконденсації аніліну під дією MnO_2 . У полімеризаційну суміш, яка містила 2 г MnO_2 диспергованого в 100 мл водного розчину хлоридної кислоти (1,15 моль/л), вводили анілін (співвідношення MnO_2 : Ан = 0,02:0,02 моль).

Полімеризацію аніліну проводили за кімнатної температури, після додавання компонентів суміш перемішують протягом 4 год і залишають до наступного дня. Темний коричнево-зелений осад ПАН- MnO_2 зібрано шляхом фільтрування, його промивали 0,2 М розчином HCl , доки фільтрат не став безбарвним, потім дистильованою водою, щоб видалити кислоту, і сушили при $50^\circ C$ 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 $Cu K\alpha$ -випромінюванням ($\lambda=0,15406$ нм).

Одержані продукти досліджували також методом ІЧ-спектроскопії за допомогою спектрофотометра SPECORD-M80, для чого порошкоподібні зразки було таблетовано з кристалічним KBr , який слугує імерсійним середовищем під час дослідження об'єктів подібного типу.

Електропровідність композитів визначали шляхом вимірювання опору за допомогою омметра (Щ 306-1). Для цього зразки формували у вигляді таблетки ($D = 10$ мм) під пресом ($P = 120$ кГ/см²). Одержані таблетки поміщали між двома паралельними мідними контактами тefлонової комірки, які затискали зразок з певним зусиллям ($0,5$ кГ/см²), і реєстрували покази приладу, проводячи три паралельні виміри. З одержаних середніх даних розраховували питому електропровідність зразків, попередньо вимірявши розміри таблеток.

Будову композита ПАН- MnO_2 досліджували за допомогою ІЧ-спектроскопії.

На рис.1 показано ІЧ-спектр синтезованого зразка. Основні характеристичні смуги поглинання ПАН можна зачислити до коливань атомів у таких групах: $C=N$ і $C=C$ валентні коливання для хіноїдної і бензоїдної форм простежуються при 1575 і 1495 см⁻¹, піки при 1300 і 1243 см⁻¹ належать до $C-N$ валентного коливання для бензоїдної форми (вторинний ароматичний амін), а пік при $142-153$ см⁻¹ – до хіноїдної форми допованого ПАН, пік при 800 см⁻¹ – до коливань атомів у зв'язках $C-C$ і $C-H$ бензоїдної форми [10, 11]. В ІЧ-спектрі (рис. 1) простежується широкий діапазон абсорбційних піків MnO_2 між 500 і 800 см⁻¹, які відносять до коливань атомів $Mn-O$ в октаедрах MnO_6 , що збігається з літературними даними [11]. Наявність широкої смуги поглинання в області 3500 см⁻¹, очевидно, пов'язана зі зв'язаною водою в складі зразка. Аналіз ІЧ-спектра підтверджує входження ПАН та MnO_2 до складу композиту.

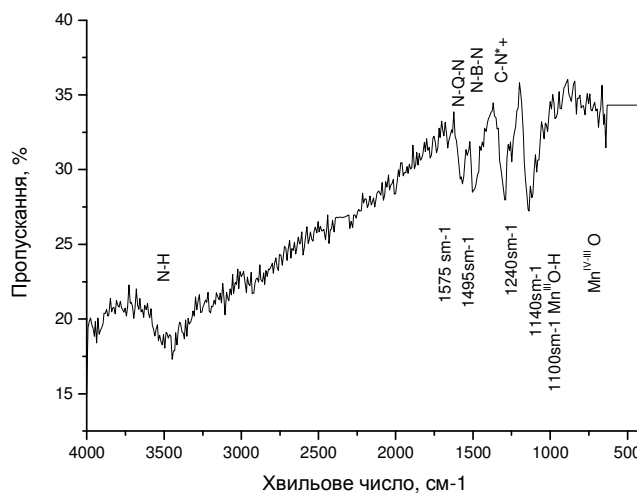


Рис. 1. ІЧ-спектр композиту ПАН- MnO_2 (таблетка з KBr)

Синтезовані зразки композитів ПАН- MnO_2 досліджено методом рентгенівської дифрактометрії (рис. 2–3). Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбиття зразків (метод порошку) отримували використовуючи автоматичний монокристальний дифрактометр STOE STADI P з $Cu K\alpha$ -випромінюванням ($\lambda=0,15406$ нм). Дифрактограми композитів ПАН- MnO_2 порівнювали з рентенограмами вихідних речовин, а також з полімером, синтезованим без доданків MnO_2 .

За результатами рентгенівських досліджень структури зразків дифрактограми (MnO_2 гідротерм.) (рис. 2) містить домінуючі піки зі значеннями рефлексів 2-theta при $12,38^\circ$; $17,93^\circ$; $26,42^\circ$; $28,77^\circ$; $31,27^\circ$; $37,31^\circ$; що відповідають модифікації $\alpha\text{-MnO}_2$ [8].

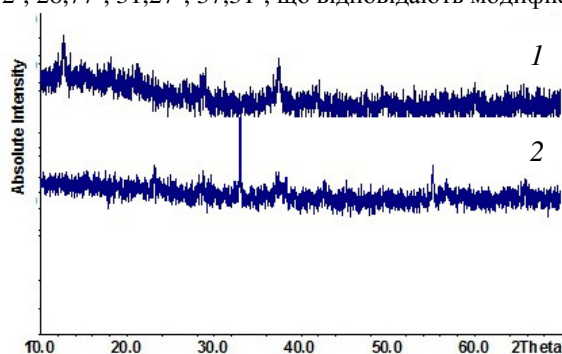


Рис. 2. Рентгенограми: 1 – гідротермальний MnO_2 ; 2 – реактив MnO_2 (метод порошку)

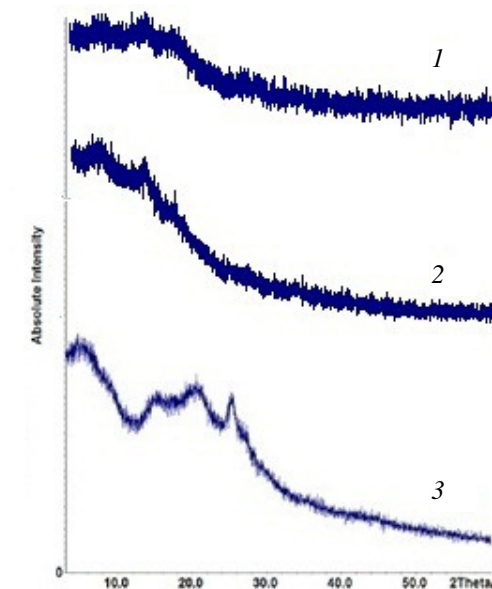


Рис. 3. Рентгенограми композитів (метод порошку): 1 – ПАН- MnO_2 (гідротерм.); 2 – ПАН- MnO_2 (реактив); 3 – рентгенограма ПАН

Середній розмір доменів когерентного розсіювання (у наближенні середній лінійний розмір частинок зерен фази – кристалітів, який обчислювали за формулою Шерера [$h = 0,92 \times \lambda / (\Delta \times \cos \Theta)$]), становить 20–24 нм і є сумірним для обох зразків (MnO_2 гідротерм.) та звичайного MnO_2 . Отже, під час синтезу композитів використовували нанофазні оксиди мангану, можна відмітити, що під час гідротермального синтезу утворюється MnO_2 із більш розмитою аморфною

Порівнювали рентгенограми зразків композитів (MnO_2 гідротерм.–ПАН), а також (MnO_2 реакт.–ПАН) з рентгенограмою поліаніліну, одержаного за окиснювальної поліконденсації під дією персульфату амонію. На рентгенограмі чистого поліаніліну (рис. 3) можна відмітити широке гало у області малих кутів $2\text{-}\theta$, ($5\text{--}10^\circ$), друга протяжна ділянка з невеликими піками перебуває за значень кутів $12\text{--}28^\circ 2\theta$, що підтверджує можливість синтезу за вибраних умов, головню, аморфної фази ПАН із невеликими включеннями областей кристалічності. Інтенсивність піків є невеликою і перебуває в межах 1 500 в.о. (рис. 3).

Аналіз положення піків дифрактограм вихідних речовин і їхня наявність на дифрактограмах продуктів синтезу побічно підтверджують присутність ПАН і MnO_2 у складі одержаних композитів, інтенсивний пік при $2\theta \sim 25^\circ$ має профіль, подібний до чистого ПАН. Цей факт підтверджує, що виродження у кристалічній структурі MnO_2 відбулося під час реакції полімеризації, неорганічна фаза переходить в аморфну форму, тому піки ПАН переважають на рентгенограмі композита (рис. 3), піки MnO_2 ослаблені, простежується наявність зсувів і розмивання піків порівняно із чистим MnO_2 , що, очевидно, є наслідком одержання гібридних органічно-неорганічних композитів за наявності аніліну. При цьому імовірність одержання нанокомпозита ПАН– MnO_2 є вищою у випадку застосування оксиду мангану, синтезованого гідротермальним методом (рис. 3).

Питому електропровідність синтезованих композитів вимірювали за методикою наведеною на початку статті. Результати вимірювань подано в табл. 1.

Таблиця 1

Електропровідність одержаних композитів

Склад зразка	Питома електропровідність, $\chi \times 10^6$, (См/см)
Пресована табл. (MnO_2 гідротерм.+ Gr 10%) (1)	48,8
Пресована табл. (ПАН+Gr 10%) (2)	10,0
Пресована табл. (ПАН– MnO_2 реакт.)++ Gr 10% (3)	2,3
Пресована табл. (ПАН– MnO_2 гідротерм.+Gr 10%) (4)	5,3

Зразки електропровідних композитів, виділені безпосередньо після синтезу, володіють невисокою електропровідністю, тому для збільшення провідності до вихідних синтезованих композитів додавали 10 % мас. розшитого графіту, що дає змогу використовувати одержані суміші як катодні матеріали ХДС. Як бачимо із табл. 1, найвищою електропровідністю володіє зразок, який складається з (MnO_2 гідротерм.+Gr10 %) у вигляді пресованої таблетки ($48,8 \times 10^{-6}$ См/см), очевидно, внаслідок того, що MnO_2 проявляє напівпровідникову провідність, а велика питома поверхня синтезованого аморфного порошку у присутності 10 % графіту забезпечує найнижчий поріг перколяції для поданих у таблиці зразків. Додавання ПАН до зразків MnO_2 призводить до часткового зниження електропровідності, очевидно, внаслідок реакції поліконденсації аніліну утворюється непровідна форма поліаніліну, що відображається на пониженні загальної провідності композита порівняно з MnO_2 , але загальна тенденція до вищої електропровідності у випадку (MnO_2 гідротерм.) залишається в силі, що побічно підтверджує високу дисперсність гідротермальню

синтезованого MnO_2 . Другою причиною зміни електропровідності зразків може бути активність MnO_2 в окисно-відновних реакціях, пов'язана з існуванням марганцевих іонів з різними ступенями окиснення. MnO_2 належить до напівпровідників *n*-типу, електропровідність діоксиду марганцю на кілька порядків вища, ніж у MnO чи Mn_2O_3 . При додаванні до MnO_2 синтезованого ПАн простежується збільшення електричної ємкості матеріалу за одночасного зменшення електропровідності (зразки 3, 2, 1), що, згідно з літературними даними, може бути обумовлене окисно-відновною міжмолекулярною взаємодією оксиду мангану(IV) з атомами макроланцюга поліаніліну, внаслідок чого частина атомів Mn у складі оксиду може змінювати свій ступінь окиснення [12].

Активність MnO_2 в процесах ініціювання полімеризації аніліну може бути обумовлена реакціями електронного переносу між 3d іоном металу в оксиді і неподіленою парою електронів у молекулі аніліну. Це в кінцевому підсумку призводить до утворення катіон-радикалів аніліну, які взаємодіють з новими порціями мономера, а далі процес утворення ПАн продовжується за відомим механізмом окиснювальної поліконденсації [13].

Як бачимо із табл. 1, зразки композитів, одержані методом окиснювальної поліконденсації під дією MnO_2 , володіють електропровідністю напівпровідникових матеріалів ($\approx 1 \times 10^{-6}$ См/см), (наприклад, зразки № 3 і № 4), на числові значення електропровідності впливає окисно-відновна міжмолекулярна взаємодія мономера і полімеру з MnO_2 , яка може призводити до зміни співвідношення Mn(IV)/Mn(III) у складі композитів.

Наступним етапом досліджень було вивчення впливу умов синтезу композитів (MnO_2 -ПАн) на розрядні характеристики сконструйованих макетів літійових хімічних джерел струму.

Для цього сформували макети літійових ХДС із катодними матеріалами на основі синтезованих полімерних композитів, які можна описати такими схемами:

Схема елемента ХДС 1:

Li | 2M LiClO₄ в пропіленкарбонаті | [поліанілін+ MnO_2 +графіт 10%];

Схема елемента ХДС 2:

Li | 2M LiClO₄ в пропіленкарбонаті | [поліанілін+графіт 10%].

Ми випробували методики зняття розрядних кривих для досліджуваних макетів ХДС за постійного зовнішнього опору (300 Ом). Експериментальні дані цих досліджень наведено на рис. 4.

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

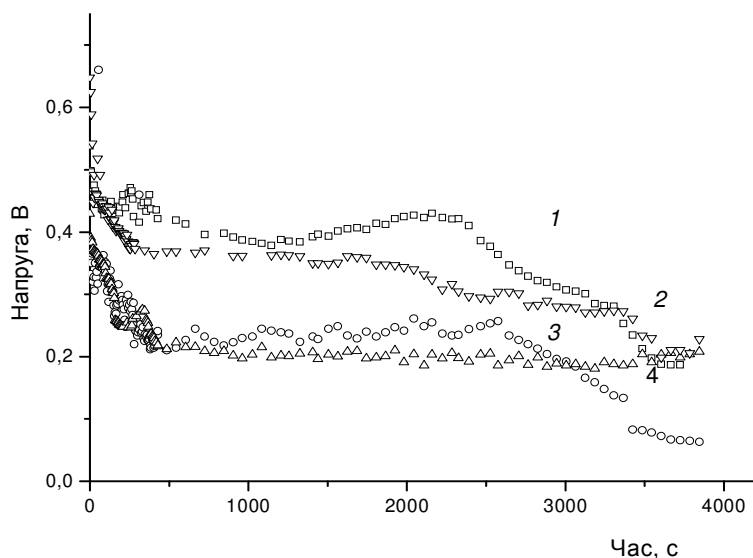


Рис. 4. Розрядні криві літєвих ХДС. Катодний матеріал : 1 – MnO_2 (реактив);
2 – композит ПАН– MnO_2 (реактив); 3 – MnO_2 (гідротермальний);
4 – композит ПАН– MnO_2 (гідротермальний). $U = f(t)$

Значення напруги розімкненого кола для композиту (ПАН– MnO_2 гідротерм.) – 2,89 В (зразок № 4) та таблетки MnO_2 гідротерм. з графітом – 2,97 В (зразок № 5). Для композиту (ПАН– MnO_2 реакт.) простежуються дещо нижчі значення напруги розімкненого кола – 2,54 В (зразок № 3), для чистого ПАН напруга розімкненого кола становить 1,19 В (зразок № 2). Отже, внесення MnO_2 до складу ПАН приводить до суттєвого підвищення напруги розімкненого кола, особливо у випадку використання MnO_2 гідротермального, а композит (ПАН– MnO_2 реакт.) виявляє напругу розімкненого кола 2,54 В (зразок 3). Як бачимо з рис. 4, експериментальні значення напруги розряду для досліджуваних макетів ХДС перебувають в межах 0,20–0,42 В. Величина питомої ємності ЛХДС із досліджуваними катодними матеріалами є сумірною для композитів (ПАН– MnO_2 реакт.) (зразок № 3), композиту (ПАН– MnO_2 гідротерм.) (зразок № 4), таблетки (MnO_2 гідротерм.) (зразок № 5), а найбільше значення цієї величини проявляється для таблетки (MnO_2 реакт.) – $31,23 \text{ А}\cdot\text{С}\cdot\text{г}^{-1}$ (зразок № 1). Одержана залежність корелює зі ступенем кристалічності катодного матеріалу, який оцінювали з даних рентгеноструктурних досліджень.

Таблиця 2

Результати досліджень ХДС

Катодний матеріал ХДС Li-(композит)	Напруга розімк. кола, В	Внутрішн. опір, Ом $\times 10^{-3}$	Густина розрядного струму, (А/см ²) $\times 10^4$	Питома ємність, А \cdot с \cdot г ⁻¹	Питома енергія, Вт \cdot с \cdot г ⁻¹	Розряд. опір, Ом
1	2	3	4	5	6	7
Пресована таблетка (MnO ₂ реакт.+ Gr 10 %) (1)	2,68	0,37	22,68	31,23	11,98	300
Пресована таблетка (ПАН +Gr 10 %) (2)	1,19	0,023	Дуже швидкий розряд ХДС в даних умовах			300
Пресована таблетка Композит (ПАН–MnO ₂ реакт.)+Gr 10 % (3)	2,54	11,32	11,18	18,24	4,43	300
Пресована таблетка Композит (ПАН–MnO ₂ гідрот.)+ Gr 10 % (4)	2,89	2,29	18,75	18,27	3,90	300
Пресована таблетка (MnO ₂ гідротерм.+ Gr 10 %) (5)	2,97	7,31	15,41	20,36	4,33	300
Пресована таблетка (ППірол–MnO ₂ реактив) + Gr 10% (6)	3,21	0,59	45,86	11,28	3,97	300

За зміни природи електропровідного полімеру на поліпірол (ППірол) у складі композита Ппірол–MnO₂ (зразок № 6) простежується збільшення напруги розімкненого кола до найбільшого для даних композитів значення 3,21 В за зменшення внутрішнього опору до 0,59 $\times 10^3$ Ом. Питома енергія такого зразка є сумірною з композитом ПАН–MnO₂ (зразок № 3), а питома ємність є більшою для поліанілінового композиту приблизно у півтори рази. Виявлені зміни параметрів ХДС за зміни природи електропровідного полімеру можуть бути обумовлені більшим числовим значенням електропровідності поліпіролу порівняно з поліаніліном, синтезованих в аналогічних умовах (зразок № 6 і зразок № 3).

Числові значення питомої енергії, розраховані на основі аналізу розрядних кривих досліджуваних ХДС, розташовані на рівні 3,9–4,4 Вт·с·г⁻¹ для зразків № 3, 4, 5 і є дещо вищими для катодного матеріалу чистого (MnO₂ реакт.) (зразок № 1), проте, судячи з вигляду розрядних кривих (рис. 4) швидкість розряду для композитних катодних матеріалів є значно вищою, що свідчить про перспективність використання таких речовин для конструювання електродів суперконденсаторів. Уведення (MnO₂ гідротерм.) до складу композита, який використовують як катодний матеріал ЛХДС, порівняно з (MnO₂ реакт.) підвищує напругу розімкненого кола ХДС та сприяє збільшенню густини розрядного струму за рівнозначних величин питомої ємності та питомої енергії.

Отже, показано можливість одержання гібридних органічно-неорганічних композитів ПАн під час окиснювальної поліконденсації аніліну за наявності MnO₂, синтезованого гідротермальним методом. На основі розрядних кривих літійєвих хімічних джерел струму з композитними катодними матеріалами (ПАн–MnO₂) розраховані енергетичні параметри ХДС, аналіз яких засвідчує, що умови синтезу MnO₂ впливають на формування структури оксиду і властивості гібридних сполук (ПАн–MnO₂), які призводять до зміни напруги розімкненого кола, густини розрядного струму, питомої ємності та питомої енергії досліджених гальванічних елементів.

1. *Xingwei L., Wei C., Chaoqing B.* Surface modification of MnO₂ nanoparticles by polypyrrole // *Appl. Surf. Sci.* 2003. Vol. 217. P. 16–22.
2. *Gurunathan K., Gurunathan K., Amalnerkar D., Trivedi D.* Synthesis and characterization of conducting polymer composite (PAN/TiO₂) for cathode material in rechargeable battery // *Materials Lett.* 2003. Vol. 57. P. 1642–1648.
3. *Wang J., Wexler D.* 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. *Li J., Huang J.* Synthesis and characterization of a novel tube-in-tube nanostructured PPy/MnO₂/CNTs composite for supercapacitor // *Mater. Res. Bull.* 2013. Vol. 48. P. 47–751.
5. *Ковальчук Є. П., Остапович Б. Б., Селедець М. В., Турик З. Л.* Хімічні джерела струму із гібридними катодами на основі поліанілінів і ксерогелю V₂O₅·nH₂O // *Укр. хім. журн.* 2005. Т. 71. № 3. С. 52–55.
5. *Полтавець В. В., Груздева Е. В.* Диоксид марганца как электродный материал // *Вісн. Дніпр. ун-ту. Сер. "Хімія".* 2011. Вип. 17. С. 34–37.
6. *Коцюбинський В. О., Челядин В. Л., Мокляк В. В.* та ін. Оксидні електродні матеріали літійєвих джерел струму // *Фізика і хімія твердого тіла.* 2010. Т. 11. № 2. С. 484–492.
7. *Subramanian V., Zhu H., Wei B.* Nanostructured MnO₂: Hydrothermal synthesis and electrochemical properties as a supercapacitor electrode material // *J. Power Sources.* 2006. Vol. 159. P. 361–364.
8. *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.

9. *Ballav N., Biswas M.* Conductive composites of polyaniline and polypyrrole with MoO_3 // *Mater. Lett.* 2006. Vol. 60. P. 514–517.
10. *Ballav N.* High-conducting polyaniline via oxidative polymerization of aniline by MnO_2 , PbO_2 and NH_4VO_3 // *Mater. Lett.* 2004. Vol. 58. P. 3257–3260.
11. *Gemeay A. H., Mansour I. A., El-Sharkawy R. G., Zaki A. B.* Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites via oxidative polymerization: Effect of acids // *Europ. Polymer J.* 2005. Vol. 41. P. 2575–2583.
12. *Biswas M., Ray S. S., Liu Y.* Water dispersible conducting nanocomposites of poly(N-vinylcarbazole), polypyrrole and polyaniline with nanodimensional manganese (IV) oxide // *Synth. Met.* 1999. Vol. 105. P. 99.

POLYMER COMPOSITES OF POLYANILINE– MnO_2

B. Ostapovych, M. Solovij, Ja. Kovalyshyn

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: bohdanostapovych@ukr.net*

This work presents the results of research polyaniline composites which were synthesized by us by oxidative polycondensation of aniline in the presence of MnO_2 . To initiate polymerization of aniline commercial reagent we used MnO_2 , and manganese oxide (IV), which was synthesized with us via hydrothermal method at 140 C in a steel autoclave, whose walls were covered with polytetrafluoroethylene. The structure of the synthesized compounds were studied using IR spectroscopy and X-ray spectroscopy. The electrical conductivity of the composite samples was measured by conductometry. In the IR spectrum composite PAN– MnO_2 observed absorption band at 1 575 and 1 495 cm^{-1} peaks at 1 300 and 1 243 cm^{-1} which correspond to fluctuations of atoms and groups chinoides and benzoides forms of polyaniline and observed the appearance of absorption peaks in the region of the spectrum between 500 and 800 cm^{-1} belonging to the vibrations of atoms Mn-O. When comparing the X-ray products starting materials and synthesis we have seen a number of overlapping reflections MnO_2 in 2-theta 37.31° – 38.24° , confirming the presence of manganese oxide (IV) as part of the synthesized composite. The resulting polymers have a conductivity that is inherent to semiconductor materials ($\approx 1 \times 10^{-6}$ Sm/sm). Reduced electrical conductivity of polyaniline samples, MnO_2 , compared with MnO_2 , apparently due redox molecular interaction anilin- MnO_2 , polymer- MnO_2 , which leads to a change in the ratio of Mn (IV)/Mn (III) consisting of composites. We have constructed models of lithium battery cells for which we cathodic electrode made of composite material PAN– MnO_2 , which was obtained by us anyway phasic polymerization method for filling. Based on these curves bit current sources we calculated bit capacity and energy galvanic cell, whose analysis shows that the synthesis conditions influence the properties of the hybrid compounds PAN– MnO_2 , and this is the reason for the change of power characteristics of chemical power sources.

Key words: polyaniline, MnO_2 , polymer composites, chemical power sources.

Стаття надійшла до редколегії 17.10.2016

Прийнята до друку 04.01.2017