

УДК 541.138

КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІАНІЛІНУ ТА ВАНАДАТУ ЗАЛІЗА (III) ЯК КАТОДНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ЛІТІЄВИХ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

Я. Ковалишин, Т. Новіцький, Б. Остапович

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

Синтезовано хімічно композити поліаніліну з ванадатовим залізом(III) та графітом. Сконструйовано літєві джерела струму з катодом на основі синтезованих композитів, визначено їх заряд-розрядні характеристики. Досліджено вплив допуючого поліаніліну іона на електричні характеристики джерел струму. Встановлено, що обробка композиту хлорною кислотою призводить до суттєвого покращення оборотності процесів, коефіцієнт віддачі по ємності ХДС зростає, внутрішній опір елемента зменшується, однак при цьому зменшуються розрядні ємність та потужність.

Ключові слова: поліанілін, ванадат заліза, композит, літєві джерела струму.

Доцільність використання полімер-неорганічних катодних матеріалів для літєвих ХДС, у яких частинки окиснювача інкорпоровані в структуру полімеру, визначено можливістю підвищення зарядної ємності полімерних катодів, а також поліпшенням ефективності зарядно-розрядних характеристик оборотного літєвого ХДС [1]. Детальну увагу в цьому разі варто приділяти як матеріалу, з якого виготовлений катод, так і впливу умов синтезу компонентів композитного катодного матеріалу на його властивості, оскільки ефективність деполяризатора визначається кількістю транспортованих через поверхню вглиб катода електронів і рухливістю носіїв заряду, що залежатиме від розміру структурних частинок композита, які формуються під час синтезу. Провідні полімери у цьому випадку можуть функціонувати як зв'язувальні та провідні матеріали та як електроактивний компонент [2].

Серед досліджених за останні роки катодних матеріалів одним з найбільш перспективних щодо промислового використання вважають літійвмісний фосфат заліза LiFeVO_4 . Також літєві оксиди-ванадати із загальною формулою LiMeVO_4 , де $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$, розглядають як перспективні катодні матриці літій-іонних батарей з високим розрядним потенціалом [3, 4].

Як електроактивну речовину позитивного електрода у вторинних літєвих батареях, використовували композит на основі поліаніліну та ванадату заліза. Для проведення синтезу 4,32 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15 ммоль) розчиняли в 120 мл гліцерину за температури 40 °С. 1,706 г $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ змішували з 0,939 г NaOH і розчиняли в 6 мл води, після чого до цього розчину додали 56 мл гліцерину, отриману суміш, перемішуючи, додали в розчин $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ за кімнатної температури. Потім додавали 180 мл води, розчин нагрівали до температури 120 °С, видаляючи воду

дистиляцією. Після охолодження розчин розводили 100 мл води і нагрівали протягом 2 год за температури 200 °С [5].

До отриманої суспензії FeVO_4 додавали при перемішуванні графіт та анілін у сірчаній кислоті. Масове співвідношення у реакційній суміші становить: 70 % FeVO_4 , 17,5 % аніліну та 12,5 % графіту. Суміш нагрівали до температури 50 °С і при постійному перемішуванні додавали розчин пероксидисульфату натрію. Мольний надлишок персульфату становив 2, а сірчаної кислоти – еквімолярна кількість, порівняно з кількістю взятого для синтезу аніліну. Отриманий електроактивний композит використано для конструювання елемента 1. Для цього, після завершення синтезу (через добу), суміш відфільтрували, багаторазово промивали етиловим спиртом та висушували за температури 60 °С і тиску 0,01 атм. Під час конструювання елемента 2 використано синтезований композит, який піддавали обробці хлорною кислотою. Для цього після завершення синтезу (через добу) суміш відфільтрували і промивали розчином аміаку, водою, етиловим спиртом та хлоратною кислотою. Висушували за температури 60 °С і тиску 0,01 атм.

Електроактивні речовини для позитивного електрода виготовляли шляхом надресування електроактивного композита на нікелеву сітку при тиску 250 кг/см². Площа електрода становила 8 см².

Літій для негативного електрода попередньо механічно очищали та промивали спиртом від залишків масла, в якому зберігався метал, далі висушували його фільтрувальним папером. Літій наносили пресуванням на латунну сітку. Площа електрода становила 8 см².

Елементи виготовляли за триелектродною схемою: використовували один катод та два аноди, електроліт – 2М розчин LiClO_4 в етиленкарбонаті. Вивчали електричні характеристики елементів, розряджаючи їх за постійного опору зовнішнього кола.

Синтезовану суміш FeVO_4 , поліаніліну та графіту використано для конструювання позитивного електрода літєвих джерел струму. Проведено дослідження розрядних характеристик елемента при опорі зовнішнього ланцюга 300 Ом. Зміну розрядного струму та напруги з часом зображено на рис. 1 та рис. 2. Як бачимо з отриманих результатів, розрядні струм і напруга доволі швидко зменшуються до значень близько 2,5 мА та 1,3 В, відповідно. Тобто плато розрядних струму та напруги простежується при доволі низьких їх значеннях. Розрахунок показує, що різке зменшення струму та напруги відбувається в області, де кількість інтеркальованого літію не перевищує 0,8 моль з розрахунку на 1 моль FeVO_4 . Після завершення розряду формулу електродного матеріалу можна зобразити як $\text{Li}_{2,7}\text{FeVO}_4$ (за умови нехтування можливістю участі поліаніліну в електрохімічному процесі).

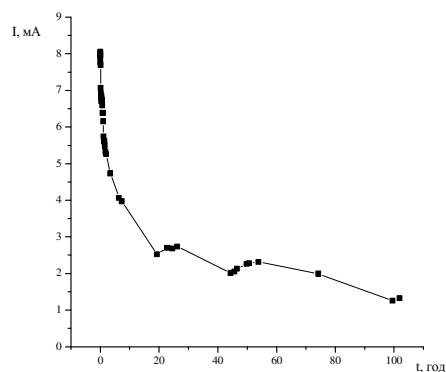


Рис. 1. Залежність сили струму від часу розряду елемента 1 (для нульового циклу розряд-заряду)

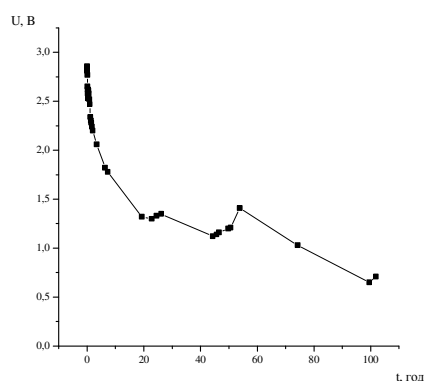


Рис. 2. Залежність напруги від часу розряду елемента 1 (для нульового циклу розряд-заряду)

Проведено перезаряд джерела струму та аналіз його розрядних характеристик після заряду. Заряд-розрядні характеристики досліджуваного елемента наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Заряд-розрядні характеристики елемента 1

Цикл	Q, мА·год	Q _{питт} , мА·год/г	W, мВт·год	W _{питт} , мВт·год/г	η _Q , %	η _W , %	r, Ом
Розряд 0	245,34	295,6	335,7	404,5	–	–	46,3
Заряд 1	213,9	257,7	731,9	881,8	40,5	13,7	–
Розряд 1	86,7	104,5	100,1	120,6			167,7

Q_{питт}, W_{питт} – розрядні ємність та енергія, віднесені до 1 (г) електроактивної суміші позитивного електрода (FeVO₄ + ПАН + графіт).

Отримані результати свідчать про те, що кількість електрики, витрачена на заряд елемента, є меншою, ніж отримана при розряді свіжовиготовленого джерела струму. Після перезаряду кількість електрики, яку отримуємо при розряді, значно зменшується. Коефіцієнт віддачі по ємності є доволі низьким (на рівні 40 %). Також після перезаряду простежується різке збільшення внутрішнього опору елемента. Спостережувані зміни можна пояснити переходами поліаніліну в непровідну форму. Під час розряду, очевидно, відбувається відновлення поліаніліну, що супроводжується переходами від провідної солі емеральдину до непровідного лейкоемеральдину. Отже, іони-допанти (Cl^- , HSO_4^{2-}) утворюють з іонами літію нерозчинні в етиленкарбонаті солі, що унеможливує зворотне окиснення поліаніліну під час заряду елемента. Наслідком цього буде збільшення внутрішнього опору елемента та погіршення його розрядних характеристик.

Тому під час конструювання наступного елемента синтезований композит промивали розчином NH_3 та водою для дедопування поліаніліну, після чого допували поліанілін додаючи еквімолярну до кількості аніліну кількість HClO_4 . Іон-допant ClO_4^- було вибрано, оскільки сіль LiClO_4 є розчинна в етиленкарбонаті і, власне, такий розчин є електролітом у сконструйованих джерелах струму.

Проведено дослідження розрядних характеристик елемента. Розрядні струм і напруга доволі швидко зменшуються до значень близько 2,2 мА та 1 В, відповідно. Після завершення розряду формулу електродного матеріалу можна зобразити як $\text{Li}_{1,01}\text{FeVO}_4$ (за умови нехтування можливістю участі поліаніліну в електрохімічному процесі). Проведено також перезаряд джерела струму та аналіз його розрядних характеристик після заряду. Заряд-розрядні характеристики досліджуваного елемента наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Заряд-розрядні характеристики елемента 2

Цикл	Q, мА·год	Q _{питт} , мА·год/г	W, мВт·год	W _{питт} , мВт·год/г	η _Q , %	η _w , %	г, Ом
Розряд 0	120,51	81,28	153,68	103,66	–	–	48,5
Заряд 1	113,04	76,24	423,65	285,75	76,6	25,2	–
Розряд 1	86,6	58,4	106,8	72,04			64,9
Заряд 2	89,5	60,47	333,43	225,29	119,9	32,5	–
Розряд 2	107,33	72,52	108,35	73,21			85,9

Q_{питт}, W_{питт} – розрядні ємність та енергія, віднесені до 1 (г) електроактивної суміші позитивного електрода (FeVO_4 + ПАН + графіт).

Результати досліджень другого ХДС свідчать про суттєве покращення оборотності процесів, коефіцієнт віддачі по ємності становить 77 %, внутрішній опір після перезаряду елемента зростає незначно. Можна припустити, що низькі значення розрядних характеристик спричинені обробленням композита розчином аміаку. При цьому з поверхневих шарів частинок ванадату заліза вимивались сполуки ванадію і формувалася поверхневий шар оксиду або гідроксиду заліза, що блокує участь певної кількості ванадату заліза в електрохімічному процесі.

Низькі значення розрядних струму та напруги сконструйованих елементів на плато розряду можна пояснити особливостями конструкції: достатньо великою міжелектродною віддалю, наявністю пасивуючих плівок на поверхні літійового електрода та ін.

За високої зарядної напруги зростає можливість перебігу побічних реакцій розкладу розчину електроліту з утворенням сполук, які здатні реагувати з літієм, формуючи на поверхні літійового електрода пасивуючі шари. Наслідком цих процесів буде деяке зростання внутрішнього опору елемента, яке простежується після перезаряду. Хоча внутрішній опір елемента 2, на відміну від елемента 1, після перезаряду є суттєво нижчим. Тобто обробка поліаніліну хлорною кислотою позитивно вплинула на оборотність процесів.

Подані у цій статті результати досліджень отримані за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (держбюджетна тема ХФ56-Ф “Нанокompозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями”).

1. *Christopher A. H.* Microwave Synthesis Methods for Lithium-Ion Battery Cathodes. University of Kent. 2015. 119 p.
2. *Oyama N., Birss. V.* Molecular functions of electroactive thin films Pennington // Electrochemical Society. 1999. P. 65–118.
3. *Chengab F., Chen J.* Transition metal vanadium oxides and vanadate materials for lithium batteries // J. Mater. Chem. 2011. Vol. 21. P. 9841–9848.
4. *Cao Y., Fang D., Liu R. et al.* Three-Dimensional Porous Iron Vanadate Nanowire Arrays as a High-Performance Lithium-Ion Battery // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. Vol. 7. № 50. P. 27685–27693.
5. Патент № 2344162 Россия, МПК C10G031/00, C09K011/82, C09K011/70, B82B003/00, B82B001/00. Синтез наночастиц, содержащих ванадат металла(III) / Хайдельберг Торстен (DE), Мейер Кристиане (DE), Кюль Имке (DE); заявители та патентообладатели: Центр Фюр Ангевандте нанотехнологи (ЦАН) ГмбХ (DE). № 2005136865/04; заявл. 28.04.2004; опубл. 20.01.2009.

COMPOSITES BASED ON POLYANILINE AND FERRUM (III) VANADATE – CATHODE MATERIALS FOR LITHIUM CHEMICAL POWER SOURCES

Ya. Kovalyshyn, T. Novits'kyi, B. Ostapovych

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodia Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
kovalyshyn@yahoo.com*

Polyaniline composites with ferrum (III) vanadate and graphite were synthesized chemically. Lithium power sources with the synthesized composites based cathode were constructed. Their charge – discharge characteristics were determined. Influence of a polyaniline dopant ion type on the electrical characteristics was investigated. Synthesized mixture of FeVO_4 , polyaniline and graphite was used for the construction of the positive electrode of lithium power sources. It was researched discharge characteristics of the cell at the external circuit resistance equal 300 Ohms. During discharge current and voltage rather quickly reduced to values of about 2.5 mA and 1.3 V, respectively. The calculation shows that the sharp decrease in current and voltage occurs in a region where the number of intercalated Lithium does not exceed 0.8 mol per 1 mol FeVO_4 . After discharge formula electroactive material can be represented as $\text{Li}_{2.7}\text{FeVO}_4$.

After the overcharge amount of electricity that is obtained at discharge significantly reduced. Rates of return on capacity is quite low (at 40 %). Also, after overcharging the internal resistance of cell increases sharply. The observed changes can be explained by a non-conductive polyaniline formation. During discharge the polyaniline reduces, this process is accompanied by formation a non-conductive leucoemeraldine. Dopant ions (Cl^- , HSO_4^{2-}) with lithium ions form salts, which are insoluble in ethylenecarbonate. It make impossible to reverse the oxidation of polyaniline during charging cell. The result will be an increase in internal resistance of cell and the deterioration of its discharge characteristics.

During construction the next item synthesized composite was washed with NH_3 solution and water for dedoping polyaniline, then equimolar amount HClO_4 (on the amount polyaniline) was added.

Discharge characteristics of the second element were researched. Discharge current and voltage rather quickly reduced to values around 2,2 mA and 1 V, respectively. Formula of the electroactive material after discharge can be represented as $\text{Li}_{1,01}\text{FeVO}_4$.

Results of the second cell investigation indicate a significant improvement in process reversibility, rates of return on capacity is 77 %, internal resistance after the overcharge element increases slightly. However, discharge capacity and power significantly reduce. That is polyaniline treatment by perchloric acid positively affected the process reversibility.

Key words: polyaniline, ferrum (III) vanadate, composite, lithium power sources.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2016

Прийнята до друку 04.01.2017