

УДК 541.138

КОМПОЗИТИ ПОЛІАНІЛІН–TiO₂ ДЛЯ ЛІТІЄВОГО ХІМІЧНОГО ДЖЕРЕЛА СТРУМУ

Б. Остапович¹, Ю. Семенюк¹, М. Бужанська²

¹ *Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: bohdanostapovych@ukr.net*

² *Львівська комерційна академія,
вул. У. Самчука, 9, 79011 Львів, Україна*

Вивчено властивості титаноксидних поліанілінових композитів та можливості їхнього застосування. Методом ІЧ-спектроскопії досліджено будову одержаних композитів, з'ясовано наявність взаємодії між компонентами композитів, що виявляється у зміщенні смуг поглинання, які відповідають коливанням атомів, що утворюють хімічні зв'язки. Зафіксовано поліпшення розрядних характеристик літієвих хімічних джерел струму в разі використання синтезованого композита як катодного матеріалу порівняно з поліаніліном.

Ключові слова: поліанілін, полімерний композит, TiO₂, хімічне джерело струму.

Поява літієвих гальванічних елементів відкрила перспективи поліпшення визначальних енергетичних параметрів хімічних джерел струму (ХДС), таких як питома енергія, термін служби, термін збереження, температурний діапазон роботи та ін. [1, 2]. Літій-іонні акумулятори – найперспективніші сьогодні вторинні ХДС, проте їхнім недоліком є наявність рідкого електроліту, що обмежує вибір форми і габаритів акумулятора й потребує високої надійності герметизації. Літій-полімерні акумулятори можуть замінити літій-іонні попередників. Вони мають ще вищу питому енергію, а також є компактнішими і зручнішими в монтажі [3]. Наявні акумулятори мають високу питому енергію, проте недостатній ресурс і невелику глибину циклювання, що пов'язане з необоротністю процесів заряду–розряду катода акумулятора.

Доцільність використання полімер-металоксидних катодних матеріалів для літієвих ХДС, у яких частинки оксидів металів (WO₃, V₂O₅, SnO₂, TiO₂, MnO₂) інкорпоровані в структуру полімеру, визначена можливістю підвищення зарядної ємності полімерних катодів, а також поліпшенням ефективності зарядно-розрядних характеристик оборотного літієвого ХДС [4–9]. Детальну увагу в цьому разі необхідно приділяти як матеріалу, з якого виготовлений катод, так і впливу умов синтезу компонентів композитного катодного матеріалу на його властивості, оскільки ефективність деполяризатора визначена кількістю транспортованих через поверхню вглиб катода електронів і рухливістю носіїв заряду, що залежатиме від розміру структурних частинок композита, які формуються в ході синтезу.

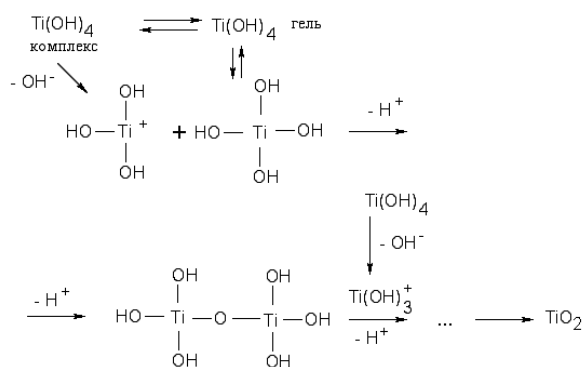
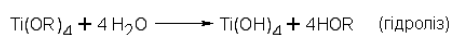
Наша мета – дослідити вплив умов синтезу композитів поліанілін–TiO₂, які інтенсивно вивчають сьогодні в дослідницьких лабораторіях розвинутих країн [10–15], на їхні електрохімічні властивості в разі використання як компонентів метал-оксидних частинок TiO₂ мікронного та нанорозміру і можливості їх застосування як катодних матеріалів у літєвих хімічних джерелах струму.

Для синтезу полімерних композитів ми використали анілін (ч.д.а.), який перед окиснювальною поліконденсацією переганяли в атмосфері аргону, та TiO₂ з різним ступенем дисперсності: *а*) рутил (марки Р-1, ГОСТ 9808-84 280) з розміром частинок 0,96 мкм; *б*) нанорозмірний TiO₂, синтезований нами золь-гель методом під час гідролізу тетраоксиду титану.

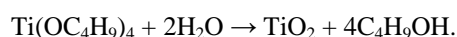
Седиментацію дисперсного TiO₂ у воді досліджували фотометрично, вимірюючи зміну оптичної густини суспензії через певні проміжки часу в ході осідання частинок [16].

В обох випадках модифікацію поверхні TiO₂ проводили за допомогою електропровідного полімеру – поліаніліну, в одному з варіантів окиснювальна поліконденсація аніліну відбувалась за наявності гелю TiO₂. У разі висушування одержаного композита можуть формуватися просторові взаємопроникні сітки зшитого поліаніліну та оксиду титану, що приводить до появи протяжної межі поділу фаз [10].

Розчин Ti(OC₄H₉)₄ в ізопропанолі додавали до розчину HNO₃ впродовж 1,5 год за інтенсивного перемішування. Унаслідок реакції одержали колоїдний розчин TiO₂, який переводили в гель методом вакуумної дистиляції [17]:



Сумарне рівняння реакції:



До одержаного гелю TiO₂ додавали розчин аніліну у 2 М HCl і в одержану суміш, перемішуючи та охолоджуючи, уводили краплями розчин пероксидисульфату амонію (+5–10 °C).

Після завершення синтезу реакційну суміш відфільтрували, промили 0,1 М розчином HCl і дистильованою водою до слабкокислої реакції. Одержаний полімерний композит висушували під динамічним вакуумом за 50 °C упродовж 24 год.

Поверхневу модифікацію дисперсного TiO_2 (рутил) поліаніліном також проведено шляхом окиснювальної поліконденсації аніліну під дією пероксидисульфату амонію. Для цього 2 г TiO_2 внесли до 160 мл 2 М розчину HCl , що містив 2 мл аніліну. Суміш піддали дії ультразвуку для руйнування агрегатів TiO_2 і протягом 1,5 год додавали до неї краплинами 130 мл розчину, що містив 6,5 г пероксидисульфату амонію, охолоджуючи та постійно перемішуючи. Для завершення реакції полімеризаційну суміш залишили в колбі на 24 год за кімнатної температури, після чого відфільтрували, промили слабкою HCl і деіонізованою водою до слабкокислої реакції, висушували під вакуумом за 50 °С упродовж доби.

Одержаний композит поліанілін– TiO_2 досліджували методом ІЧ-спектроскопії, використовуючи KBr як імерсійне середовище (спектрофотометр Specord-M80).

Синтезовані поліанілін і композити поліанілін– TiO_2 використали для виготовлення макетів літєвих ХДС призматичного типу за трьохелектродною схемою: два літєві електроди щільно прилягали до поверхні катода через сепаратор з пористого поліпропілену з розчином перхлорату літію в пропіленкарбонаті [18]. ХДС відрізнялися між собою природою матеріалу катода, напресованого на нікелеву сітку.

До матеріалу катода для поліпшення електропровідності додавали у всіх випадках 10 % розшитого графіту (Gr).

Схема елемента ХДС 1:

$\text{Li} \mid 2\text{M LiClO}_4 \text{ в пропіленкарбонаті} \mid [\text{поліанілін} + (\text{нано-TiO}_2)] + 10\% \text{ Gr.}$

Схема елемента ХДС 2:

$\text{Li} \mid 2\text{M LiClO}_4 \text{ в пропіленкарбонаті} \mid \text{поліанілін} + 10\% \text{ Gr.}$

Під час гідролізу тетраоксибутилату титану одержали полідисперсний осад TiO_2 , середній діаметр частинок якого, виміряний методом світлорозсіювання за допомогою лабораторного фотометра ЛМФ-72 М, становив 70 нм. Синтезований композит поліанілін– TiO_2 на основі нанорозмірних частинок оксиду титану використано як катодний матеріал у ході конструювання літєвого хімічного джерела струму та виконано порівняння з поліаніліновим катодом, одержаним в аналогічних умовах.

Для порівняння в роботі використовували як наповнювач TiO_2 (рутил), для визначення розмірів частинок якого проводили седиментацію його суспензії (0,8 г/л) у воді (рис. 1).

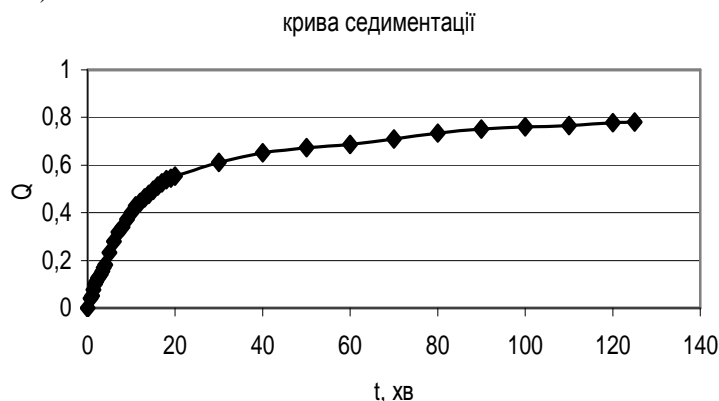


Рис. 1. Криві седиментаційного аналізу вихідного TiO_2 (рутил).
Вміст TiO_2 – 0,8 г/л, довжина хвилі $\lambda = 490$ нм

Методом лінійно-кускової апроксимації седиментаційної кривої розраховано середній розмір частинок та інші показники дисперсності вихідного зразка рутилу TiO_2 .

Результати седиментаційного аналізу дисперсії TiO_2 :

найбільш імовірний радіус –	0,48 мкм;
середній радіус за масою –	0,66 мкм;
середній радіус за кількістю –	0,29 мкм;
коефіцієнт полідисперсності –	2,26;
площа питомої поверхні –	1,69 м ² /г;
концентрація частинок –	1,44 см ⁻³ ;
похибка –	0,125 %.

Як бачимо, найбільш імовірний радіус частинок TiO_2 (рутил) становить 0,48 мкм, а отже, діаметр частинок – близько 1 мкм.

Електропровідність зразків композита поліанілін– TiO_2 оцінювали шляхом вимірювання електричного опору спресованого у таблетку композита за допомогою омметра марки Щ0-1243. Питома провідність, См/см 10^{-3} : поліанілін – 3,95; поліанілін/ TiO_2 (рутил) – 2,46; поліанілін/нано- TiO_2 – 3,01.

Одержані композити електропровідні, питома електропровідність є в межах $(2,5\text{--}4,0) \times 10^{-3}$ См/см, що задовольняє вимоги до застосування цих композитів як електродних матеріалів у ХДС.

Для оцінки перспективності практичного використання електроактивних полімерних матеріалів як позитивних електродів ХДС ми проаналізували розрядні характеристики гальванічних елементів із синтезованими катодними матеріалами, провівши серію первинних експериментальних досліджень. Розряд елементів відбувався в гальваностатичному режимі за струму розряду від 0,8 до 2,0 мА. Розрядні криві сконструйованих макетів ХДС показані на рис. 2 і 3.

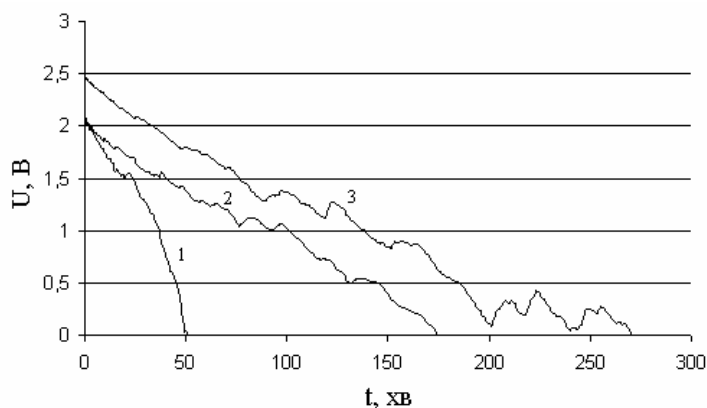


Рис. 2. Залежність зміни напруги з часом Li ХДС із катодним матеріалом поліанілін/нано- TiO_2 у 2 М LiClO_4 в пропіленкарбонаті, струм розряду, мА: 1 – 2; 2 – 1,55; 3 – 0,8

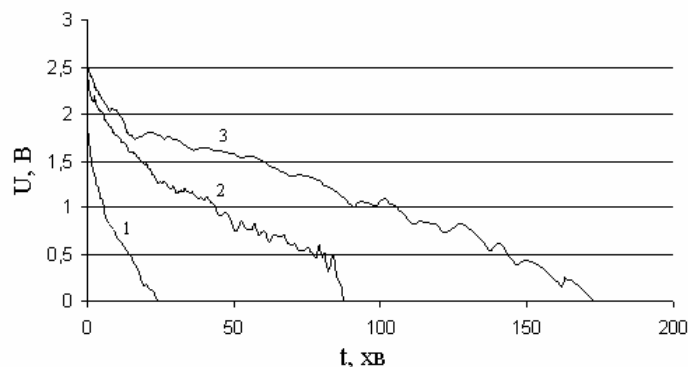


Рис. 3. Залежність зміни напруги з часом Li ХДС із катодним поліаніліновим матеріалом у 2 М LiClO_4 в пропіленкарбонаті, струм розряду, мА: 1 – 2; 2 – 1,55; 3 – 0,8

Ці елементи мали напругу розімкнутого кола 2,8–3,0 В, процес розряду елементів описують розрядні криві, на яких ділянка стабільності характеристик починає простежуватися зі зменшенням струму розряду від 2,0 до 0,8 мА. У всіх випадках (зміна сили струму від 0,8 до 2,0 мА) швидкість розряду за наявності композита поліанілін– TiO_2 є меншою, ніж для катодного матеріалу виготовленого з поліаніліну. Розраховані на підставі первинних досліджень характеристики макетів гальванічних елементів ілюструють тенденції зміни енергетичних параметрів ХДС у разі зміни складу катодного матеріалу (див. таблицю).

Характеристики досліджуваних ХДС

Матеріал катоду	Струм розряду, мА	Середня напруга розряду, В	Енергія розряду, Дж	Розрядна ємність, мА·год
Композит поліанілін/нано- TiO_2	0,8	1,05	13,59	3,61
	1,55	1,03	16,72	4,52
	2	1,27	7,73	1,69
Поліанілін	0,8	1,14	9,49	2,31
	1,55	1,06	8,61	2,25
	2	0,65	1,91	0,82

Середня напруга розряду досліджуваних ХДС була в межах 0,65–1,27 В, яка є дещо вищою для випадку використання композитного катоду за більших струмів експлуатації (2 мА). Зростають також енергія розряду та розрядна ємність літійового ХДС із композитним катодом поліанілін– TiO_2 .

Наведені дані свідчать про можливість використання композитів поліанілін– TiO_2 , одержаних методом полімеризаційного наповнення, яке передбачає інкапсуляцію наночастинок TiO_2 у поліанілінову матрицю, для виготовлення катодних матеріалів у літійових ХДС [19].

На рис. 4 зображено ІЧ-спектри наповнювача TiO_2 (рутил), поліаніліну і композитів поліанілін– TiO_2 .

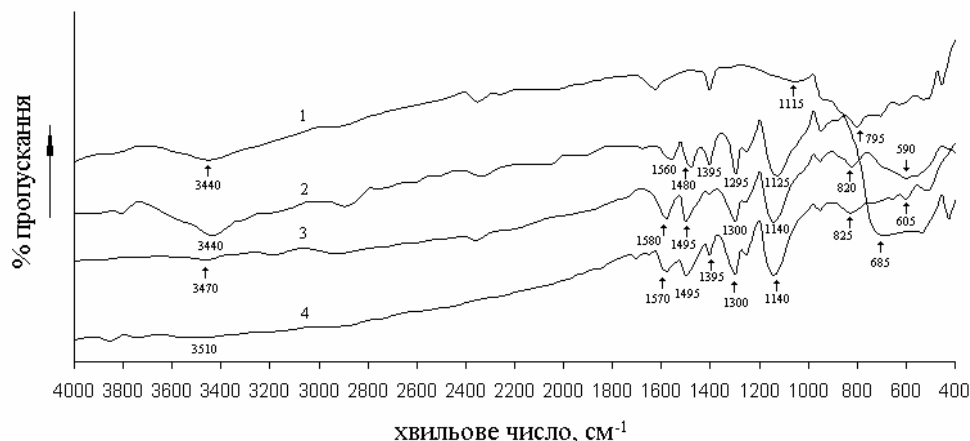


Рис. 4. ІЧ-спектри вихідних компонентів та синтезованих композитів: 1 – TiO_2 (рутил); 2 – поліанілін; 3 – поліанілін- TiO_2 (рутил); 4 – поліанілін-нано- TiO_2

Основні характеристичні смуги поглинання допованого поліаніліну (див. рис. 4, крива 2) можна зачислити до коливань атомів у таких зв'язках: смуга поглинання з максимумом при 3440 см^{-1} відповідає валентним коливанням N-H зв'язку, $\text{C}=\text{N}$ і $\text{C}=\text{C}$ валентні коливання для хіноїдної і бензоїдної форм виявляються при 1560 і 1480 см^{-1} , піки при 1295 і 1240 см^{-1} належать до C-N валентного коливання для бензоїдної форми, а пік при 1125 см^{-1} – до хіноїдної форми допованого поліаніліну, пік при 795 см^{-1} – до коливань атомів у зв'язках C-C і C-H бензоїдної форми [19]. Як бачимо з рис. 4 (криві 3 і 4), основні характеристичні смуги поглинання допованого HCl поліаніліну з'являються і в композиті поліанілін- TiO_2 , що відповідає пікам при 3510 , 1570 , 1495 , 1300 , 1249 , 1140 , 825 см^{-1} . Найінтенсивніша смуга поглинання немодифікованого рутилу виявляється в межах $685\text{--}590\text{ см}^{-1}$ (крива 1), із рис. 4 (криві 3, 4) видно, що ця смуга поглинання TiO_2 (пік при 590 і 605 см^{-1}) виявляється і в композиті.

Зазначимо, що майже всі піки поглинання в ІЧ-спектрі композиту порівняно з поліаніліном є зміщеними на $15\text{--}30\text{ см}^{-1}$ у короткохвильову ділянку, а також простежується зміна співвідношення між інтенсивностями смуг поглинання хіноїдних і бензоїдних зв'язків (смуги з максимумами при 1570 і 1495 см^{-1}). Ці дані свідчать про міжкомпонентну взаємодію на межі фаз поліанілін- TiO_2 . Очевидно, що в разі додавання пероксидисульфату амонію до реакційної суміші процес полімеризації аніліну починається на поверхні частинок TiO_2 , і оскільки титан належить до металів зі змінною валентністю, то його атоми можуть утворювати координаційні зв'язки з нітрогеном у молекулах поліаніліну. Зв'язування атома нітрогену макромолекулярного поліаніліну буде обмежувати рухливість ланцюгів, а також зменшуватиме можливі коливання атомів у молекулі поліаніліну. Міжкомпонентна взаємодія в композиті спричиняє зміщення смуг поглинання, які відповідають коливанням атомів, що утворюють хімічні зв'язки, і зміни в інтенсивностях смуг поглинання в ІЧ-спектрі композита.

Для композита поліанілін- TiO_2 також характерне ослаблення піка при 3470 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням N-H зв'язку.

Одержані результати свідчать, що між компонентами композита існує міжфазова взаємодія. Імовірно, що поліанілін, адсорбуючись на поверхні металоксидного наповнювача, частково інкапсулює частинки TiO_2 , у цьому разі виявляється міжмолекулярна взаємодія між атомами наповнювача та полімерної матриці.

Отже, композити поліанілін- TiO_2 , як і поліанілінова матриця, виявляючи добрі електрохімічні властивості, є перспективними матеріалами для виготовлення електродів у ХДС. За допомогою ІЧ-спектроскопії з'ясовано, що існує міжмолекулярна взаємодія між поліаніліном і TiO_2 , особливо це характерно для наночастинок TiO_2 , одержаних з використанням золь-гель методу. Простежено поліпшення розрядних характеристик ХДС у разі використанні синтезованого композита як катодного матеріалу у сконструйованих макетах літєвих хімічних джерел струму порівняно з чистим поліаніліном.

-
1. Novak P., Muller K., Santhanam K.S.V., Haas O. Electrochemically active polymers for rechargeable batteries // Chem. Rev. 1997. Vol. 97. N 6. P. 207–281.
 2. Yong Zhang, Hui Feng, Xingbing Wu et al. Progress of electrochemical capacitor electrode materials // Curr. Appl. Phys. 2004. Vol. 4. P. 402–406.
 3. Артемов А.В., Ярош Е.В. Твердые пленочные электролиты для Li-содержащих химических источников тока // Вестн. Моск. ун-та. Сер. химия. 2002. Т. 26. С. 68–72.
 4. Gurunathan K., Amalnerkar D.P., Trivedi D.C. Synthesis and characterization of conducting polymer composite (PAn/ TiO_2) for cathode material in rechargeable battery // Mat. Lett. 2003. Vol. 57. P. 1642–1648.
 5. Girija T.C., Sangaranarayanan M.V. Polyaniline-based nickel electrodes for electrochemical supercapacitors—Influence of Triton X-100 // J. Power Sources. 2010. Vol. 195. P. 7489–7493.
 6. Wu-yuan Zou, Wei Wang, Ben-lin Hee et al. Supercapacitive properties of hybrid films of manganese dioxide and polyaniline based on active carbon in organic electrolyte // Electrochim. Acta. 2009. Vol. 54. P. 1249–1254.
 7. Chaoqing Bian, Aishui Yu, Haoqing Wu. Fibriform polyaniline/nano- TiO_2 composite as an electrode material for aqueous redox supercapacitors // Mat. Lett. 2007. Vol. 61. P. 1299–1302.
 8. Haili Xu, Qi Cao, Xianyou Wang et al. Properties and chemical oxidation polymerization of polyaniline/neutral red/ TiO_2 composite electrodes // Eur. Polym. J. 2009. Vol. 45. P. 2701–2707.
 9. Ze-qiang He, Li-zhi Xiong, Shang Chen et al. In situ polymerization preparation and characterization of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -polyaniline anode material // Trans. Nonferrous Metals Soc. China. 2010. Vol. 20. P. 262–265.
 10. Xingwei Li, Gengchao Wang, Xiaoxuan Li, Dongming Lu. Surface properties of polyaniline/nano- TiO_2 composites // Electrochem. Commun. 2009. Vol. 11. P. 266–269.
 11. Qiao Y.B., Shu-Juan L., Chang M.C. et al. Nanostructured polyaniline/titanium dioxide composite anode for microbial fuel cells // ACS nano. 2008. Vol. 2. N 1. P. 113–119.
 12. Bayandori M.A., Ganjali M.R., Dinarvand R. et al. Electrochemical and scanning electron microscopic studies of the influence of anatase TiO_2 nanoparticles on the electropolymerization of aniline // Mendeleev Commun. 2008. Vol. 18. N 2. P. 90.
 13. Li X. Improving the electrochemical properties of polyaniline by co-doping with titanium ions and protonic acid // Electrochim. Acta. 2009. Vol. 54. N 24. P. 5634–5639.

14. *Radhakrishnan S., Siju C.R., Siju C.R., Debajyoti M.* et al. Conducting polyaniline–nano-TiO₂ composites for smart corrosion resistant coatings // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. Vol. 34. P. 4889–4899.
15. *Yanzhong H., Maizhi Y., Chen Y.* et al. Photoelectrochemical studies on acid-doped polyaniline as sensitizer for TiO₂ nanoporous film // *Solar Energy Mater. Solar Cells*. 1998. Vol. 56. P. 75–84.
16. *Яремко З.М., Солтыс М.М., Федущинская Л.Б., Гаврылив В.Д.* Расчет дисперсионного состава суспензий по данным седиментационного анализа с помощью ЭВМ // *Журн. прикл. химии*. 1982. Т. 55. С. 1547–1550.
17. *Fu L.J., Liu H., Li C.* et al. Electrode materials for lithium secondary batteries prepared by sol–gel methods// *Progress in Mat. Sci.* 2005. Vol. 50. P. 881–928.
18. *Остапович Б.Б., Бужанська М.В., Турик З.Л., Ковальчук Є.П.* Хімічні джерела струму з гібридними катодами на основі поліанілінів і ксерогелю // *Укр. хім. журн.* 2005. Т. 71. № 3. С. 52–55.
19. *Xingwei Li, Wei Chen, Chaoqing Bian* et al. Surface modification of TiO₂ nanoparticles by polyaniline // *Appl. Surf. Sci.* 2003. Vol. 217. P. 16–22.

COMPOSITES POLYANILINE–TiO₂ FOR LITHIUM CHEMICAL POWER SUPPLY

B. Ostapovych¹, Yu. Semenyuk¹, M. Buzhanska²

¹ *Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: bohdanostapovych@ukr.net*

² *Lviv Academy of Commerce,
U. Samchouk Str., 9, 79011 Lviv, Ukraine*

This work is devoted to the study of properties of polyaniline composites with titanium dioxide and the perspectives of its applications. By the method of IR-spectroscopy the structure of obtained composites were investigated. It was indicated that a strong interaction exists at the interface of components of composite that is growing with decrease of TiO₂-particle size. It was shown the rise of discharge characteristics of lithium batteries when synthesized composite was used as the cathode material in comparison with polyaniline. It was shown the ability of obtaining composite polyaniline–TiO₂ by electrochemical incorporation with use of colloidal TiO₂.

Key words: conducting polyaniline, nano-TiO₂, composites.

**КОМПОЗИТЫ ПОЛИАНИЛИН–TiO₂
ДЛЯ ЛИТИЕВОГО ХИМИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ТОКА**

Б. Остапович¹, Ю. Семенюк¹, М. Бужанская²

¹ *Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина
e-mail: bohdanostapovych@ukr.net*

² *Львовская коммерческая академия,
ул. У. Самчука, 9, 79011 Львов, Украина*

Исследованы свойства титаноксидных полианилиновых композитов и возможности их применения как катодных материалов литиевого ХИТ. Методом ИК-спектроскопии установлено наличие взаимодействий между компонентами композита, которое увеличивается с возрастанием степени дисперсности TiO₂. Показано улучшение разрядных характеристик литиевых ХИТ при использовании синтезированного композита как катодного материала в сравнении с полианилином.

Ключевые слова: полианилин, полимерный композит, TiO₂, ХИТ.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2010

Прийнята до друку 24.12.2010