

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА И ПОЛИАНИЛИНА

На основе угля Norit и редоксактивного электропроводящего полимера полианилина получен наноструктурированный композиционный материал, состав и морфология которого могут меняться в широких пределах. Композит, предназначенный для использования в качестве электродного материала конденсатора, обладает высокой удельной площадью поверхности и стабильными параметрами электропроводности, достаточными для токосъема на электродах. Электрохимическая емкость композита с 40 % полимера на порядок превышает емкость Norit.

Электропроводящий полимер, суперконденсатор, электродный материал

Энергонакопительные устройства занимают важную позицию в структуре современной экономики в связи с лавинообразным ростом бытовой электроники и количества новых портативных электронных устройств, а также появлением экологически чистых транспортных средств, с высоким потреблением электроэнергии. Два типа устройств, накапливающих электрическую энергию, известные с конца XIX в., активно используются и в настоящее время – это конденсаторы и батареи. Конденсаторы накапливают электрическую энергию за счет разделения зарядов на интерфейсе электрод-электролит. В батареях циклы заряда-разряда связаны с химическими реакциями окисления-восстановления электродного материала. В соответствии с этим энергонакопительные характеристики устройств различны. В конденсаторах скорости перезаряда, связанные с реорганизацией подвижных зарядов на интерфейсе электрода, велики, все проходящие процессы обратимы. Таким образом, конденсаторы имеют большую мощность и высокую стабильность при многократно повторяющихся циклах заряда-разряда, однако количество запасаемой энергии, т. е. электрическая емкость конденсаторов относительно невелика. В отличие от конденсаторов, батареи обеспечивают высокую емкость накапливаемой энергии за счет протекания химических редокс-процессов в материалах электродов. Однако скорость заряда-разряда и стабильность процессов перезарядки у батарей низкие. Это объясняется относительно невысокими скоростями окислительно-восстановительных реакций и наличием необратимых процессов деградации электродного материала. Новый тип энергонакопительных устройств, называемый электрохимическими конденсаторами или суперконденсаторами, позволяет получить промежуточные эксплуатационные параметры по мощности и энергонакоплению [1].

Новые энергосберегающие устройства представляют собой гибрид батареи и конденсатора, они могут накапливать электрическую энергию как за счет окислительно-восстановительных процессов, так и за счет формирования на интерфейсе электродов двойного электрического слоя. В сравнении с конденсатором количество запасаемой энергии в пересчете на единицу массы электродного материала значительно возрастает, но при этом мощность и количество циклов заряда-разряда остаются достаточно высокими.

Электродные материалы суперконденсаторов, выполняющие функцию энергонакопительной среды, представляют собой композиционные многокомпонентные системы. Одним компонентом служит, как правило, углерод с высокой площадью поверхности и оптимальной пористостью, обеспечивающий вклад емкости двойного электрического слоя. Другим компонентом является редоксактивный материал, сберегающий энергию по фарадеевскому типу накопления и повышающий энергоемкость устройства. На начальном этапе разработки суперконденсаторов редоксактивным компонентом служили исключительно неорганические материалы – производные переходных элементов, имеющих несколько стабильных состояний окисления: оксиды, галогениды и оксигалогениды железа, никеля, ванадия, молибдена, марганца, тантала, рутения и ниобия. Новым поколением редоксактивных материалов, используемых в качестве энергонакопительных сред суперконденсаторов, являются электропроводящие полимеры. В их число входят наиболее стабильные и высокопроводящие материалы этого класса: полианилин (ПАНИ), полипиррол, политиофен. Полимеры имеют высокую окислительно-восстановительную емкость (порядка 1000 Ф/г), помимо этого они выгодно отличаются от неорганических материалов повышенной скоростью редокс-процессов, низкой плотностью, малой себестоимостью и отсутствием токсичности.

Целью работы, результаты которой представлены настоящей статьей, являлось получение и исследование электродных материалов на основе ПАНИ и широко используемого в конденсаторостроении углеродного материала Norit Supra. Актуальной задачей являлась разработка метода получения полимеруглеродного композита с наноструктурированной организацией и высокой однородностью распределения компонентов, обладающего мезопористой структурой и высокой удельной площадью поверхности, присущей исходному углю, а также стабильно высокими параметрами электропроводности вне зависимости от состояния окисления и уровня электропроводности полимера.

Полимеруглеродные композиты чаще всего получают методами смешения компонентов, что приводит к материалам невысокого качества. Функционализация углеродного компонента и использование сурфактантов для его диспергирования не приводят к существенному улучшению результатов, поскольку количество введенных функциональных групп, способных улучшать адгезию углерода, невелико, а поверхностно-активные соединения легко десорбируются с углеродного материала на последующих стадиях формирования композитов. В высококачественных смесевых материалах совмещение компонентов может достигать только микронного уровня, что сильно снижает параметры поверхностных, электропроводящих и механических свойств композита. Более того, в процессе хранения и эксплуатации происходит расслаивание композита, материал теряет необходимые свойства.

Полимеруглеродные композиты были получены методом *in-situ* полимеризации анилина на поверхности частиц углерода [2]. В условиях синтеза пленка электропроводящего полимера наноразмерной толщины формируется непосредственно на поверхности и в порах углеродных частиц. ПАНИ прочно сорбируется на углеродный материал, исключая процессы последующей деструкции композита. При нанесении пленки большое значение имеют условия полимеризации, которые позволяют менять состав композита и управлять параметрами толщины плотности и морфологии полимерного слоя [3]. Важную роль играет выбор окислительного агента, исходные концентрации реагентов и их соотношения, а также при-

рода растворителя и температурные условия синтеза [4]. Полимеруглеродные композиты с диапазоном составов, содержащие от 10 до 80 % ПАНИ, полученные в ходе *in-situ* полимеризации анилина, были исследованы методами электронной микроскопии, БЕТ-анализа циклической вольтамперометрии, кондуктометрии и рамановской спектроскопии.

В работе исследованы свойства композиционных материалов, имеющие принципиальное значение для использования в качестве энергонакопительной среды суперконденсаторов. Изучены композиты с широким диапазоном составов, содержащие от 10 до 80 % электропроводящего полимера, а также композиты, синтезированные в разных экспериментальных условиях, позволяющих получить ПАНИ различной надмолекулярной структуры – от плотной однородной структуры до морфологии нанопибрил [5].

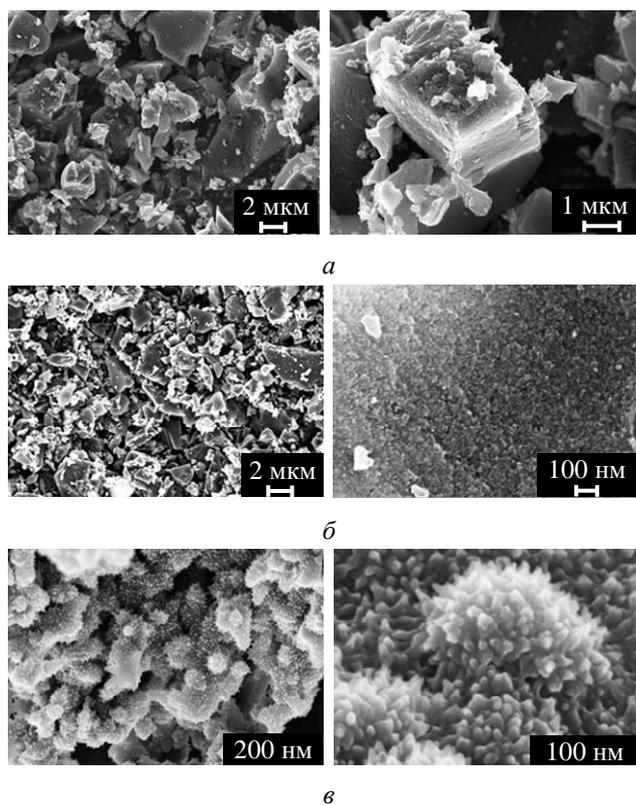


Рис. 1

На рис. 1 представлены фотографии электронной сканирующей микроскопии исходного углеродного материала Norit Supra (рис. 1, а) и его композитов с ПАНИ различной морфологией (рис. 1, б, в). Исследование проводили непосредственно после синтеза композита, без какой-либо предварительной обработки: фракционирования или очистки материалов. Видно, что углеродный материал состоит из частиц микронных и субмикронных размеров произвольной формы с гладкой поверхностью. В то же время полимер, полученный в различных условиях синтеза, имеет различную структуру. Композит Norit-ПАНИ (40 %) (рис. 1, б) содержит однородный слой ПАНИ, покрывающий каждую частицу и практически не меняющий морфологию исходного угля. В отличие от этого в иных условиях синтеза формируется волокнистая морфология полимерного покрытия Norit-ПАНИ (80 %) (рис. 1, в). Фотография большего увеличения показывает, что слой ПАНИ состоит из волокон диаметром 10...20 нм, организованных перпендикулярно поверхности углеродной частицы. Такая структура пленки в сравнении с однородным слоем является более выгодной в плане увеличения рабочей площади поверхности редоксактивного компонента и проницаемости электродного материала.

Задача исследования материалов методом рамановской спектроскопии состояла в подтверждении композиционного характера полученных материалов и установлении формы, в которой находится полимер. Редоксактивный ПАНИ может находиться в трех состояниях окисления: восстановленной лейкоэмералдиновой форме, высшей степени окисления – пернигранилин и промежуточном состоянии окисления – эмералдин.

Композиционные материалы исследовались непосредственно после выделения из полимеризационной среды и не подвергались действию агентов, способных изменить степень окисления или протонирования полимера. Эмералдин – наиболее стабильная форма полимера, обладающая самым высоким уровнем электропроводности $10^0 \dots 10^1$ См/см. Рамановские спектры протонированной эмералдиновой формы ПАНИ содержат следующий набор полос: $1593 \dots 1600$ см^{-1} C–C-валентные колебания хиноидных колец; $1505 \dots 1510$ см^{-1} деформационные N–H-колебания протонированного амина; $1335 \dots 1342$ см^{-1} валентные колебания делокализованной поляронной структуры C–N+• (где +• – катион-радикал); $1167 \dots 1173$ см^{-1} плоскостные C–H-колебания в бензольных кольцах [6]. Спектр углерода в данном композитном материале представлен двумя широкими и интенсивными полосами 1680 и 1360 см^{-1} , соответствующими организованной графитной структуре углерода и его дезорганизованной форме. Типичный рамановский спектр эмералдиновой формы ПАНИ, углеродных нанотрубок и их композита с массовым составом 50 : 50, полученный при возбуждении лазером с длиной волны 633 нм, представлен на рис. 2.

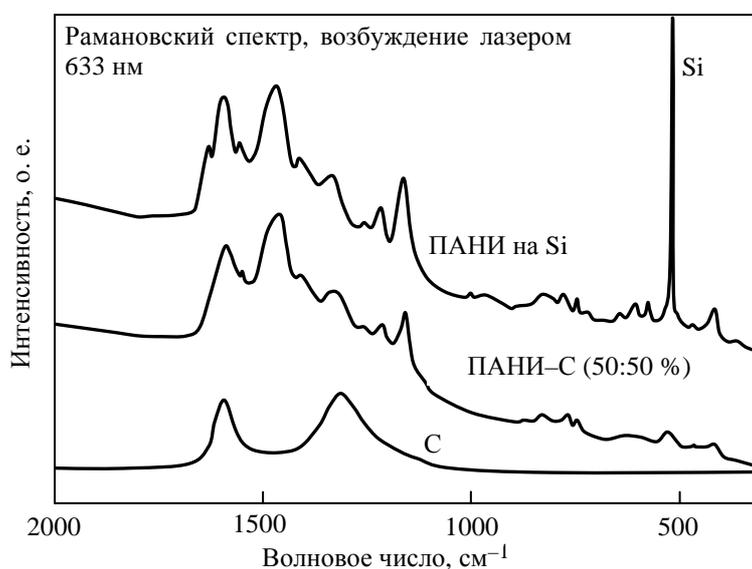


Рис. 2

Анализ спектров показывает, что композиционный материал, полученный в ходе полимеризации *in-situ*, содержит два компонента: полимер и углерод, что подтверждает образование ПАНИ в процессе синтеза на поверхности углеродных частиц. Спектр ПАНИ в составе композита соответствует эмералдиновой форме полимера. Он не изменен в сравнении со спектром полимерной пленки на кремниевом носителе, что говорит об отсутствии химического взаимодействия углерод–полимер. Проведенное исследование показывает, что полимер и углеродный материал связаны за счет физических сил взаимодействия, а не за счет образования химических связей.

Электронная проводимость является важной характеристикой электродного материала. Ею определяются процессы токосяема на электродах, от нее зависит внутреннее сопротивление, а в конечном итоге и мощность энергосберегающего устройства. При получении электродных материалов необходимо оптимизировать параметры электропроводно-

сти, чтобы они не ограничивали током и не влияли на характеристики суперконденсатора. Были исследованы композиты разного состава, содержащие от 10 до 80 % ПАНИ. Удельная электропроводность определялась для двух серий образцов. В первой серии ПАНИ в составе композита находился в электропроводящей форме (ПАНИ_Н 10¹ См/см). Во второй серии электропроводность ПАНИ подавлялась и полимер в составе композита находился в непроводящей форме (ПАНИ_В 10⁻⁸ См/см). Это моделировало ситуацию перезарядки суперконденсатора, когда при переходе в восстановленную форму электропроводность полимера снижается на 8 порядков.

Результаты, приведенные в таблице, показывают, что если слой ПАНИ находится в электропроводящей форме, то независимо от состава композита удельная электропроводность образцов лежит в интервале 10⁰...10¹ См/см, что вполне достаточно для осуществления токосъема. Для композитов с непроводящей формой ПАНИ при содержании Norit 20 % и менее удельная электропроводность опускается до 10⁻⁵ См/см. Такое поведение является следствием капсулирования углеродных частиц слоем непроводящего ПАНИ, изменяющего порог протекания в материале. В то же время материалы с более высоким

Образец	Электропроводность, См/см	
	ПАНИ _Н	ПАНИ _В
Norit	2.4	2.4
ПАНИ	10	10 ⁻⁸
Norit -ПАНИ (10 %)	2.1	1.9
Norit -ПАНИ (40 %)	2.5	1.5
Norit -ПАНИ (80 %)	1.3	4×10 ⁻⁵

содержанием угля демонстрируют высокую электропроводность, способную обеспечить стабильную работу устройства [7].

Характеристики удельной площади поверхности композиционных материалов Norit-ПАНИ, а также исходных Norit и ПАНИ определены методом сорбции азота. Удельная площадь

поверхности ПАНИ, имеющего плотную морфологию, невелика и составляет 20...30 м²/г. Для полимера с фибриллярной структурой она на порядок выше и составляет 250 м²/г. Углерод Norit имеет значительно более высокую удельную площадь поверхности, составляющую 2150 м²/г. Композиты Norit-ПАНИ (40 %), с полимером фибриллярной морфологии, имеют удельную площадь поверхности 2000 м²/г, что сопоставимо с характеристиками Norit [8].

Электрохимическая емкость композитов Norit-ПАНИ оценивалась на основании данных вольтамперометрии в трехэлектродной электрохимической ячейке (рис. 3), где на рабочий электрод из полированного графита наносилась одинаковая масса испытуемого материала (Norit или Norit-ПАНИ). Измерения проходили в потенциостатическом режиме, в растворе 1М серной кислоты. Очевидно, что площадь под кривой для циклической вольтамперограммы Norit-ПАНИ (40 %) более чем на порядок превышает площадь под кривой для вольтамограммы Norit. Площадь под кривой циклической вольтамперограммы пропорциональна удельной электрохимической емкости материала. Поскольку кривые 1 и 2 сняты в одинаковых условиях и соответствуют одинаковым массам электродного материала, это означает, что емкость композита на порядок выше емкости Norit.

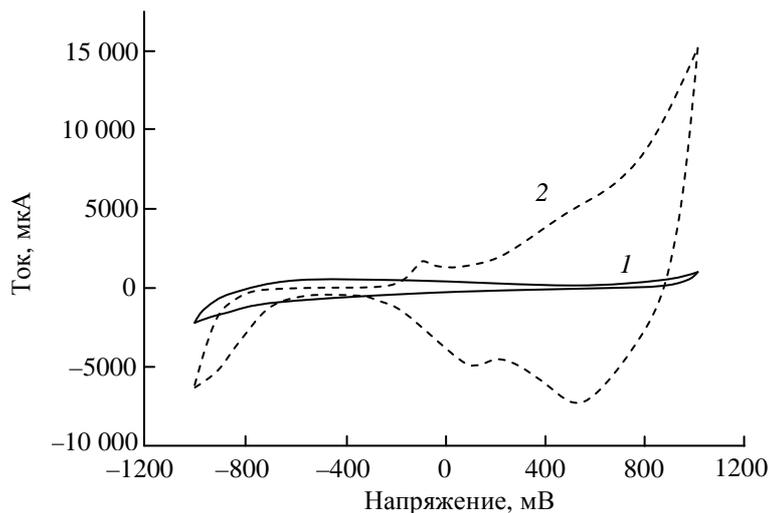


Рис. 3

Исследование показало, что полученные методом полимеризации композиты Norit-ПАНИ с содержанием Norit более 20 % имеют достаточный для токосъема уровень электропроводности, обладают большой удельной площадью поверхности и демонстрируют десятикратное, в сравнении с исходным углеродным материалом, повышение емкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сапурина И. Ю., Шишов М. А. Электропроводящие полимеры для низкотемпературных топливных элементов. Основы водородной энергетики. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2010.
2. Sapurina I., Shishov M. Oxidative polymerization of aniline: Polyaniline molecular synthesis and the formation of supramolecular structures // *New Polymers for Special Applications* / Ed. by Dr. Ailton De Souza Gomes, 2012.
3. Шишов М. А., Мошников В. А., Сапурина И. Ю. Наноструктуры олиго- и полианилина и их свойства // *Физика и химия стекла*. 2010. Т. 37, № 10. С. 147–154.
4. Shishov M., Moshnikov V., Sapurina I. Self-organization of polyaniline in the course of oxidative polymerization: the formation of granular structure // *Chemical Papers*. 2013. Vol. 67, № 8. P. 922–931.
5. Мошников В. А. Диагностика материалов методами сканирующей зондовой микроскопии. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2012.
6. Шишов М. А., Мошников В. А., Сапурина И. Ю. Получение слоев полианилина контролируемой толщины и морфологии методом in-situ полимеризации // *Журн. прикладной химии*. 2013. Т. 86, № 1. С. 56–67.
7. Шишов М. А. Самоорганизующиеся слои полианилина и их применение в электронике // *Молодой ученый*. 2012. № 11. С. 4–13.
8. Пат. RU 91181 U1 МПК G01R29/00 (2006.01) / Шишов М. А., Сударь Н. Т., Сапурина И. Ю., Иванова Т.Ф. (Ru). Устройство для обнаружения аммиака с использованием детектирования магнитных характеристик полианилина. 27.01.2010. Бюл. № 1.

M. A. Shishov

NANOSTRUCTURED ELECTRODE MATERIALS BASED ON CARBON AND POLYANILINE FOR SUPERCAPACITORS.

Nanostructured composite material based on carbon Norit and redox-active conducting material polyaniline was received. Composition and morphology of that material can be changed in wide range. This composite is used like an electrode material in supercapacitors, it has high specific surface area and stable conducting level, which is sufficient for current collection from electrodes. Electrochemical capacity of composite with 40% of polymer is one range higher than just Norit capacity.

Conducting polymer, supercapacitor, electrode material