

Б.Б. Остапович, М.В. Бужанська, З.Л. Турик, Є.П. Ковальчук

ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ З ГІБРИДНИМИ КАТОДАМИ НА ОСНОВІ ПОЛІАНІЛІНІВ І КСЕРОГЕЛЮ $V_2O_5 \cdot nH_2O$

Вивчено можливість застосування електропровідних матеріалів на основі ксерогелю оксиду ванадію та співполімерів аніліну з нітроаніліном в якості гібридних катодних матеріалів для літєвого хімічного джерела струму. Показано можливість збільшення енергоємності катодних матеріалів для ХДС за рахунок зростання здатності витримувати велику кількість циклів "зарядка-розрядка" елемента.

Визначальними параметрами при оцінці конкурентної здатності перезарядних хімічних джерел струму (ХДС), найбільш перспективними серед яких вважаються літєві ХДС, є їхня собівартість, тривалість їх служби та питома енергія і ємність.

При конструюванні ХДС поряд із способом виготовлення катода важливе значення також надається матеріалу, із якого він виготовлений, оскільки ефективність деполяризатора визначається кількістю транспортованих через поверхню вглиб катода електронів і їхньою швидкістю. При виготовленні ХДС даного типу використовуються аноди із літєвих пластин і пресовані катода, які складаються із порошку V_2O_5 . Літєві гальванічні елементи системи $Li-V_2O_5$ використовуються при середніх режимах розряду і мають високу розрядну напругу ≈ 3.3 В. Із порівняння характеристик хімічних джерел струму типу $Li-V_2O_5$ і $Li-LiV_3O_8$ випливає, що у випадку використання ванадієвої бронзи в ролі катода спостерігаються нижчі значення розрядної ємності акумулятора. Ці явища можна пояснити вищими струмами розряду акумулятора, меншою глибиною розряду і меншим часом розряду, що приводить до неповного відновлення катодного матеріалу. Інша проблема комерційного застосування літєвого акумулятора визначається втратою ємності при циклюванні, яка пов'язана із необоротною перебудовою катодного матеріалу внаслідок інтеркаляції катіону літію і утворення літєвих бронз ($Li_xV_yO_z$) [1, 2]. Доцільність використання полімерметалоксидних катодних матеріалів для ХДС, у яких частинки оксидів перехідних металів (WO_3 , SnO_2 , TiO_2 , MnO_2) інкорпоровані в структуру полімеру, визначається можливістю підвищення зарядної ємності полімерних катодів з метою покращення ефективності зарядно-розрядних характеристик оборотного літєвого ХДС, що є важливим критерієм

при врахуванні вимог до обмежень у габаритах ХДС.

Позитивні електроди в елементах часто виготовляють із електропровідних полімерів, найбільш дослідженим серед них є поліанілін, перспективним є також застосування нанокомпозитів електропровідних полімерів, синтезованих на оксидах перехідних металів [3, 4].

Робота присвячена вивченню розрядних характеристик літєвого елемента із гібридним катодним матеріалом на основі співполімеру аніліну із нітроанілінами, інтеркальованого в структуру ксерогелю $V_2O_5 \cdot nH_2O$, що покаже, яким чином поєднання ламінарної мікроструктури матриці і властивостей провідного співполімеру впливає на зміну експлуатаційних параметрів сконструйованого ХДС. Полімерні композити [поліанілін + ксерогель], [співполімер (анілін + нітроанілін) + ксерогель] одержували методом полімеризаційного наповнення, перегортаючи в термостаті ампули із реакційною сумішшю, запаяні в атмосфері аргону. Ксерогель одержували за методом Більца [5], після очистки і висушування при кімнатній температурі його подрібнювали, піддавали вакуумуванню при $100^\circ C$ (3 год) і додавали до суміші мономерів. Згідно з даними дериватографічного аналізу, за таких умов сушки вміст зв'язаної води у ксерогелі змінюється від 1.46 до 0.5 моль H_2O на один моль V_2O_5 .

Із результатів кінетичних досліджень випливає, що в однакових умовах ізомери нітроаніліну проявляють різну реакційну здатність до співполіконденсації з молекулами аніліну [6]. Найлегше співокиснюється орто-нітроанілін, дещо повільніше — пара- і мета-нітроанілін. (Зауважимо, що в досліджуваних умовах молекули нітроаніліну між собою не вступають в реакцію окиснювальної поліконденсації).

Як видно із даних, представлених в табл. 1, одержані полімери є електропровідні і здатні

Т а б л и ц я 1

Електропровідність синтезованих зразків композитів анілін : ізомер нітроаніліну = 7:3 (мас.ч.) у вихідній реакційній суміші

Склад композиту	ρ , Ом·см	χ , См·см ⁻¹
Співполімер (анілін + мета-нітроанілін) + V ₂ O ₅ ·0.5H ₂ O	56.28·10 ²	1.77·10 ⁻⁴
Співполімер (анілін + пара-нітроанілін) + V ₂ O ₅ ·0.5H ₂ O	33.48·10 ²	2.98·10 ⁻⁴
Співполімер (анілін + орто-нітроанілін) + V ₂ O ₅ ·0.5H ₂ O	40.10·10 ²	2.49·10 ⁻⁴
Поліанілін + V ₂ O ₅ ·0.5H ₂ O	413.9	2.42·10 ⁻³

до електрохімічного окиснення–відновлення, тому їх можна використовувати як катодні матеріали в хімічних джерелах струму. Електропровідність синтезованих композитів зростає в співполімерах аніліну з нітроаніліном ~ в 10 разів порівняно з поліаніліновим композитом і знаходиться в межах (1.77—2.49)·10⁻⁴ См/см, що задовольняє вимогам до застосування даних композитів у ролі катодних матеріалів у ХДС [7].

Одержані композиційні матеріали були використані для виготовлення літєвих джерел струму, досліджувані елементи відрізнялися між собою природою матеріалу катоду. Схеми елементів I і II відповідно наведені нижче:

Li | 1 M LiClO₄ в ацетонітрилі | полімерний композит
(поліанілін + V₂O₅·nH₂O)

Li | 1 M LiClO₄ в ацетонітрилі | полімерний композит
[співполімер
(анілін + орто-нітроанілін + V₂O₅·nH₂O)].

Нами були досліджені заряд-розрядні характеристики елементів з такими катодами: [співполімер (анілін + мета-нітроанілін) + V₂O₅·0.5H₂O], [анілін + V₂O₅·0.5H₂O]. Співвідношення анілін : орто-нітроанілін у вихідній суміші дорівнювало 7:3. Розряд елементів проводився при постійному опорі зовнішнього кола 2 кОм, заряд елемента відбувався в гальваностатичному режимі. Розрахунок питомих характеристик (ємкості та енергії) проводився без урахування маси електроліту та конструкційних матеріалів.

Розглядалися макети хімічних джерел струму призматичного типу, виготовлені за трьохелектродною схемою – два літєвих електроди

розміром 2×4 см і один електрод на основі композиту. При цьому в ролі електроліту використовували 1 M розчин LiClO₄ в ацетонітрилі, а сепаратором служив пористий поліпропілен. Для виготовлення позитивного електроду 3 г електроактивної суміші, до якої з метою покращення електропровідності, крім електропровідного полімеру, додавали 20 % "розширеного" графіту (ABG-81), напресували на нікелеву сітку.

Розрядні криві дослідженого макету літєвого джерела струму з катодом на основі полімерного

композиту (поліанілін + V₂O₅·nH₂O) наведені на рис. 1. Питомі характеристики елемента — питома ємкість (C_{пит}) та питома енергія (E_{пит}), розраховані шляхом інтегрування розрядних кривих, знаходились в межах (248—298) А·год/кг та (158—394) Вт·год/кг.

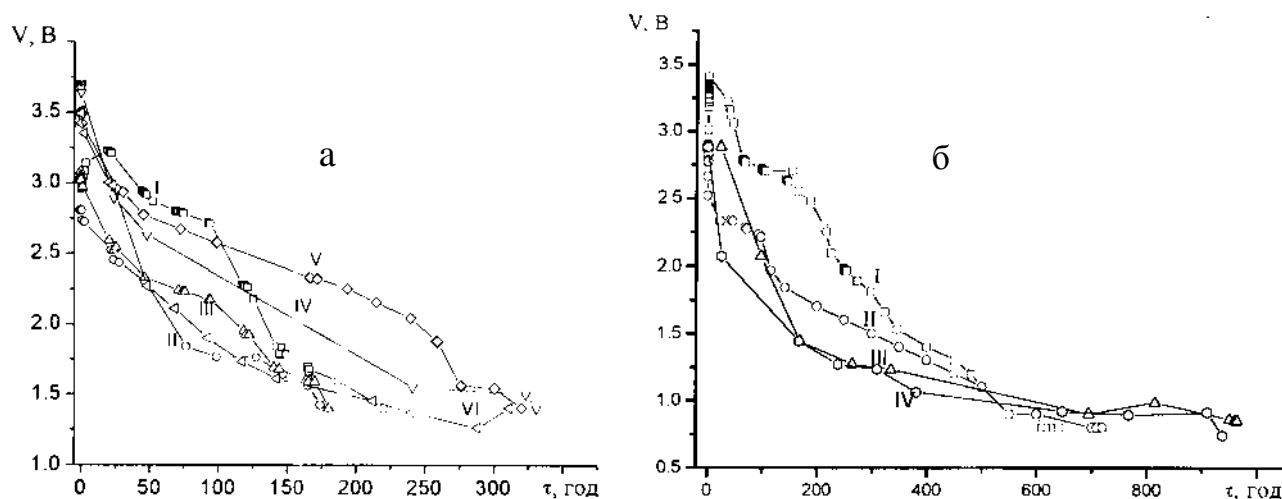
Результати досліджень розрядних характеристик подані в табл. 2. Як свідчать дані розряду першого елемента Li/V₂O₅·0.5H₂O·(C₆H₄–NH)_n, протягом II—III циклів спостерігається зменшення питомої ємкості з 248 до 169 А·год/кг та збільшення внутрішнього опору елемента (r_i) з наступним покращенням та стабілізацією їх значень після IV—V циклів, що може бути

пояснено досягненням рівноважних умов окисно-відновної реакції та взаємодією літєвого аноду з водою, адсорбованою електролітом і деінтеркальованою

в результаті проникання рідкого електроліту в міжшарові відстані ксерогелю.

При аналізі отриманих результатів видно, що введення мономерних ланок орто-нітроаніліну приводить до деякого покращення характеристик джерела струму, зокрема, часу розряду ХДС (рис.1, 2). Значення питомих ємкості та енергії для макетів елементів, виготовлених з цим позитивним катодом, знаходились в межах (418—280) А·год/кг та (550—360) Вт·год/кг.

Згідно з літературними даними, напруга розімкненого кола (U_{р.к}) ячейки не залежить від товщини полімерної плівки, проте на неї сильно впливає метод синтезу і приготування по-

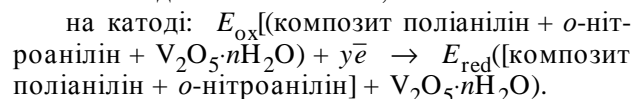
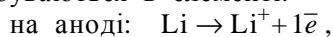


Розрядні криві макетів літєвих ХДС: $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH})_n$ (а) та $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH})_n \cdot (o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH})_z$ (б). Римськими цифрами позначені номери циклів.

ліаніліну [8]. Значення напруги розімкненого кола заряджених елементів повільно зменшується з часом, що можна пояснити саморозрядом полімерного електроду (табл. 2). Числові значення питомої ємкості поліанілінових анодів дещо покращуються із збільшенням числа заряд-розрядних циклів, що, очевидно, можна пояснити повнішим проникненням електроліту до поверхні полімерних шарів, інтеркальованих у структуру ксерогелю, та збільшенням кількості аніонів, які допують поліанілін [8].

На підставі одержаних результатів можна

запропонувати таку послідовність реакцій, які відбуваються в елементі:



Аналізуючи представлені результати досліджень, можна зробити висновок, що полімерні композити на основі похідних аніліну, інтеркальовані в кристалічну ґратку ксерогелю $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, є добрими електроактивними матеріалами для виготовлення катодів хімічних

Т а б л и ц я 2

Розрядні характеристики макетів хімічного елемента

Елемент	Цикл	U_{cp}	$U_{\text{р.к}}$	i_0 , мА/см ²	r_i , Ом	$C_{\text{пит}}$, А·год/кг	$E_{\text{пит}}$, Вт·год/кг
		В					
$\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH})_n$	I	2.51	3.62	0.09	123	248	158
	II	2.45	3.19	0.09	271	165	338
	III	2.11	3.25	0.09	112	169	379
	IV	2.23	3.82	0.10	65	266	323
	V	2.39	3.61	0.11	64	298	394
	VI	2.41	3.62		64	296	394
$\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH})_n \cdot (o\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH})_z$	I	2.91	3.67	0.09	44	418	550
	II	2.50	3.34	0.06	155	205	446
	III	2.35	3.18	0.08	201	242	339
	IV	2.68	3.20		90	280	360

джерел струму. Катодні матеріали, виготовлені з композитів типу [поліанілін + ксерогель оксиду металу з перехідною валентністю], в процесі розрядки батареї (елемента) здатні оборотно інтеркалювати в провідну полімерну матрицю катіони Li^+ (подібно до неорганічних шаруватих катодних матеріалів). Електропровідний полімер, інтеркальований в просторову ґратку ксерогелю, покращує йонну дифузію Li^+ , мінімізуючи стеричні та електростатичні обмеження при проникненні літію в матрицю ксерогелю. Наявність провідного полімерного шару в міжшаровому просторі ксерогелю дозволяє збільшити енергоємність катодних матеріалів, оскільки при цьому підвищується їхня здатність витримувати велику кількість зарядних циклів, що сприятиме збільшенню терміну служби ХДС.

РЕЗЮМЕ. Изучены электрические характеристики макетов литиевых первичных источников тока с композитными катодами, содержащими деполаризаторы на основе сополимеров анилина с нитроанилином, интеркалированные в слоистую структуру ксерогеля $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Показана возможность увеличения энергоемкости катодных материалов для ХДС за счет

возрастания способности выдерживать большое количество циклов заряда-разряда элемента.

SUMMARY. Electric characteristic of Lithium model of primary current sources with composite cathodes were investigated. These cathodes containing depolarizer based on copolymers aniline and nitroaniline, which were incorporated in layered structure of xerogel $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. We show the possibility of increasing power intensity of cathodic materials for CSC due to improvement capability such elements to cycling.

1. *Fabrise Coustier, Jason Hill, Boone B. Owens et al.* // J. Electrochem. Soc. -1999. -**146**. -P. 1355—1360.
2. *Ouvrard G., Tchanbededji G., Deniard P., Prouzet E.* // J. of Power Sources. -1995. -**54**. -P. 246—249.
3. *Shembel E., Apostolova R., Nagirny V. et al.* // 9th Inter. Meet. of Lithium Bat. -Edinburg, 1998. -P. 34.
4. *Апостолова Р., Шембель Е., Нагурный В. и др.* // Вопросы химии и хим. технол., 1999. -**1**. -С. 11.
5. *Livage J.* // Solid State Ionics. -1996. -**146**. -P 86—88.
6. *Seledets M.V., Koval'chuk E.P., Ostapovych B.B., Turyk Z.L.* // VII Polish-Ukrainian Symp. on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applikations. -Lublin, 2003. -P. 215—216.
7. *Feldman B.J., Burgmayer P., Murray R.W.* // J. Amer. Chem. Soc. -1985. -**107**. -P. 872—878.
8. *Novak P., Muller K., Santhanam K.S.V., Haas O.* // Chem. Rev. -1997. -P. 97, 207—281.