

УДК 544.636

## АНАЛІЗ ЄМНОСТІ ПОДВІЙНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ШАРУ НА МЕЖІ «ЕЛЕКТРОПРОВІДНИЙ ПОЛІМЕР – РОЗЧИН»

В.Г. ХОМЕНКО, В.З. БАРСУКОВ

Київський національний університет технологій та дизайну

Л.А. ЯЦЮК

Національний технічний університет України «КПІ»

*Експериментальними методами встановлена питома ємність електропровідних полімерів (ЕПП) таких як поліанілін (ПАНІ), поліпірол (ПП), політіофен (ПТ), полі-3-метилтіофен (ПМет), полі-3,4-етилендіокситіофен (ПЕДОТ). Запропонована теоретична модель електрода на основі ЕПП з врахуванням молекулярної будови ланки полімеру, що дозволяє пояснити аномально високі значення питомої ємності ЕПП (понад 500 Ф/г)*

Інтерес до електрохімічних конденсаторів (у сучасній літературі їх називають ще суперконденсаторами (СК), ультраконденсаторами або іоністорами) постійно зростає в усьому світі у зв'язку з їх високою питомою потужністю та швидкістю заряду-розряду в порівнянні з акумуляторами [1,2]. Дані властивості обумовлюють широке використання електрохімічних конденсаторів у різних електронних пристроях, особливо в різноманітних гібридних системах (у комбінації з акумулятором, сонячною батареєю, паливним елементом, дизель-генератором та ін.). Одним з перспективних напрямків у розробці СК є застосування матеріалів на основі електропровідних полімерів (ЕПП). Успіх розробки СК на основі ЕПП залежить, перш за все, від розуміння особливостей електрохімічної поведінки ЕПП. У той же час, електрохімічна поведінка цих матеріалів вивчена далеко не в повній мірі, що гальмує практичне застосування ЕПП. За останні роки особливого прогресу в розробці СК на основі ЕПП у світі досягнуто не було. Це пов'язано з тим, що більшість попередніх результатів були досягнуті емпіричним шляхом і зараз відчувається брак фундаментальних досліджень у цій галузі. Механізми основних і побічних процесів в ЕПП інтенсивно досліджуються і дискутуються в міжнародних наукових журналах, на сучасних міжнародних конференціях, причому на теперішній час не існує єдиної точки зору на такі механізми [3,4]. Це висуває проблему інтерпретації електрохімічних процесів на ЕПП у розряд складних та важливих науково-технічних задач.

### **Об'єкти та методи дослідження**

*Об'єкт дослідження* – електропровідні полімери такі як поліанілін, поліпірол, політіофен, полі-3-метилтіофен, полі-3,4-етилендіокситіофен.

*Методи дослідження.* У роботі використані електрохімічні методи дослідження: циклічна вольтамперометрія, хроноамперометрія, електрохімічна імпеданс-спектроскопія. Електрохімічні характеристики електродів на основі ЕПП визначали за стандартними методиками, а обробку результатів дослідження і моделювання виконували із застосуванням спеціалізованого програмного забезпечення сучасного електрохімічного обладнання, а саме:

- програмне забезпечення багатоканальних потенціостатів- ARBIN (MITS Pro Software of MSTAT 32, Arbin Corporation, США) та VMP3 (EC-LAB software V9.42, Bio-Logic-Science Instruments, Франція);

- програма аналізу та моделювання даних імпеданс-спектроскопії – ZSimpWin (Princeton Applied Researcher, USA);

#### **Постановка завдання**

Мета роботи – експериментально дослідити та теоретично обґрунтувати величину ємності подвійного електричного шару (ПЕШ) на міжфазній межі «ЕПП–розчин».

#### **Результати та їх обговорення**

На першому етапі досліджень електрохімічної поведінки ЕПП був використаний метод циклічної вольтамперометрії (ЦВА). На типовій ЦВА плівки ПАНІ (Рис. 1) спостерігається декілька пар анодних і катодних піків. Для інших полімерів (ПП, ПТ, ПМет, ПЕДОТ) спостерігалась одна пара піків (Рис. 2).

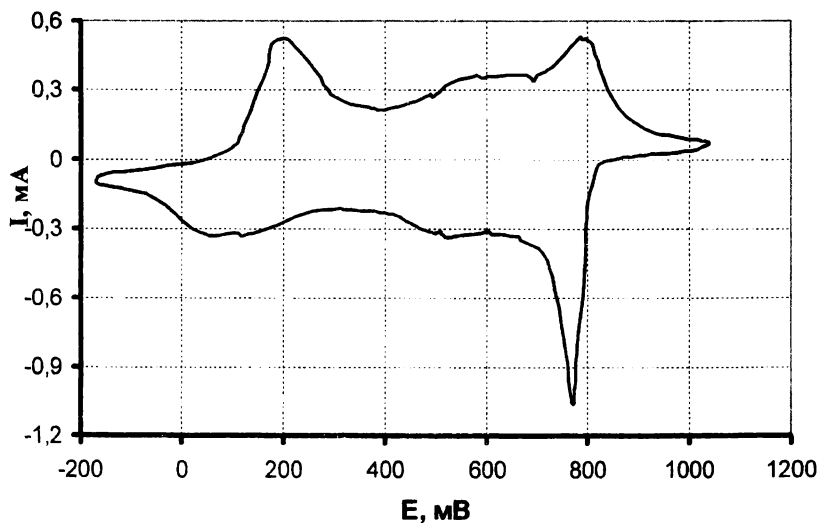


Рис. 1. Циклічна вольтамперограма ПАНІ

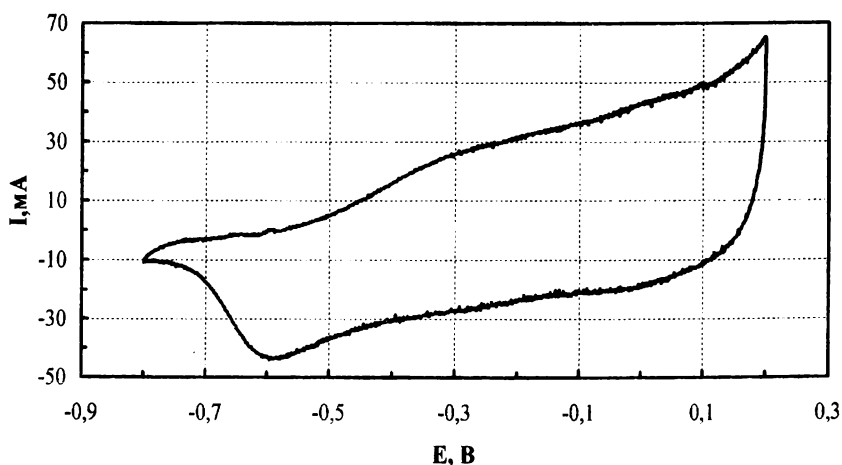


Рис. 2. Циклічна вольтамперограма ПП

Анодний пік на ЦВА пов'язаний з процесом допування ЕПП, катодний - з його дедопуванням.

Слід зазначити, що характерною рисою ЦВА плівок для всіх ЕПП є крута анодна хвиля на початку допування, за якою знаходиться полого плато. При зворотній розгортці потенціалу наприкінці плато з'являється катодна хвиля із зсувом потенціалу щодо анодної хвилі. Значення струму катодного піка менше значення струму анодного піка (при цьому площі анодної і катодної частин ЦВА однакові). Така поведінка не характерна для звичайних редокс-активних плівок. Теорія стверджує, що тонкі редокс-активні плівки повинні мати симетричні і дзеркальні катодну й анодну хвилі з однаковими потенціалами і струмами піків. Асиметричність ЦВА ЕПП була інтерпретована багатьма авторами в рамках теорії редокс-полімерів як кінетичний ефект повільного гетерогенного переносу заряду [5]. Але в рамках даної теорії неможливо інтерпретувати існування емнісного плато на ЦВА. Тому це питання продовжує залишатися дискусійним. Очевидно, що широке анодне плато обумовлено великою ємністю подвійного електричного шару (ПЕШ) (накопичення заряду на міжфазній межі “ЕПП–розчин”)[6]. Існування величезної ємності ПЕШ підтверджують отримані гальваностатичні заряд-розрядні характеристики ЕПП, що мають вигляд практично лінійних відрізків у широкому (близько 1 В) діапазоні потенціалів (Рис. 3).

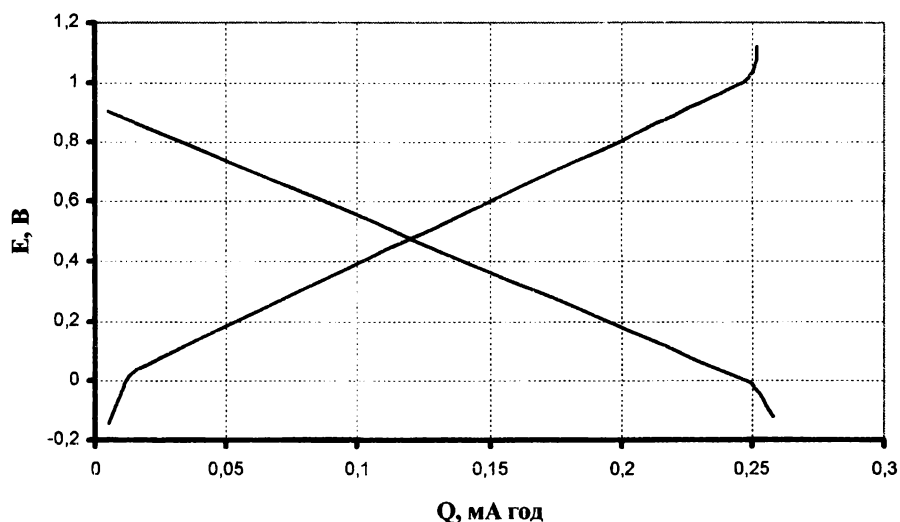


Рис. 3. Гальваностатичні заряд-розрядні характеристики ПАНІ

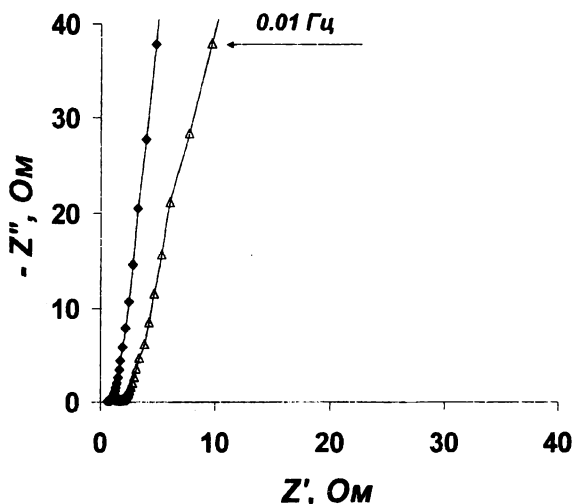


Рис. 4. Діаграми Найквіста для електродів на основі ПАНІ (-Δ-) та ПП (-◆-)

На Рис. 4 наведена діаграма Найквіста досліджуваних ЕПП. Для досліджуваних ЕПП на діаграмах Найквіста не знайдено високочастотного півкола, що свідчить про практично безмежний опір стадії перенесення заряду через межу розділу ЕПП з 1М водним розчином сірчаної кислоти. Також для всіх ЕПП за допомогою імпедансної спектроскопії було виявлено, що залежність  $-Z'' = f(Z')$  не містить високочастотної дуги, яка би відображала фарадеевські процеси, у діапазоні потенціалів існування емнісного плато на ЦВА. На підставі досліджень методами імпеданс-спектроскопії, ЦВА та гальваностатичних кривих запропонована модель струмоутворюючого процесу в ЕПП, яку схематично можна зобразити електричною схемою паралельного та послідовного сполучення опорів та ємності (Рис. 5). Відповідно до моделі, домінуючим процесом в електрохімічній поведінці ЕПП є заряд-розряд ПЕШ (С), а частина фарадеевського процесу, яка представлена опорами R та  $R_s$ , значно менша і може призводити до втрати електроактивності полімеру. В моделі врахований опір діелектричного шару біля поверхні електроду (цей шар виконує роль ключа у випадку  $R_s \rightarrow \infty$ ) внаслідок протікання фарадеевського процесу в ЕПП.

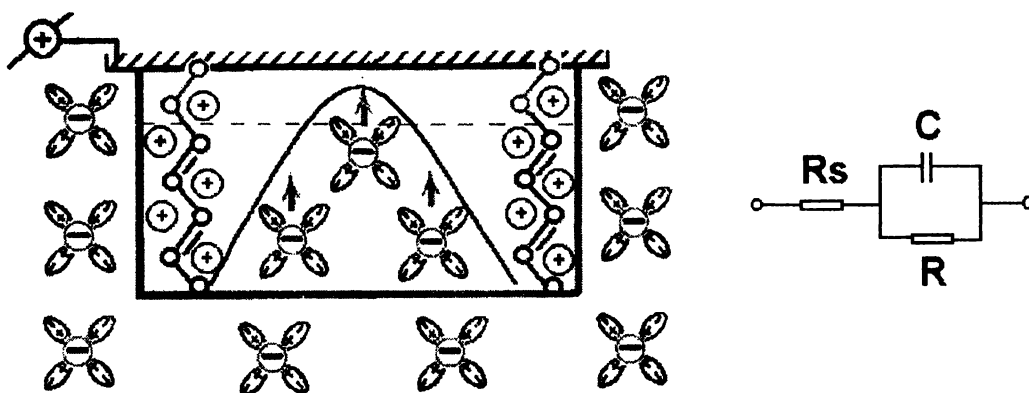


Рис. 5. Модель подвійного електричного шару для ЕПП електродів та відповідна їй спрощена еквівалентна схема

Після первинного допування відбувається делокалізація електродної густини спряжених зв'язків полімерного ланцюга. Такий полімерний ланцюг можна розглядати як мікропровідник з електронною провідністю, що має власний ПЕШ. Подальше накопичення заряду відбувається на міжфазній межі «полімерний ланцюг-розчин», тобто за рахунок заряду ПЕШ. Завдяки тому, що ПЕШ формується на молекулярному рівні, ЕПП може мати дуже великі значення ємності на одиницю ваги і об'єму електродного матеріалу.

Для моделювання експериментально одержаних діаграм Найквіста була використана стандартна еквівалентна схема пористого електроду з програми ZSimpWin. Моделювання дало можливість визначити питомі ємнісні характеристики ЕПП. Результати розрахунків ємності ПЕШ ЕПП по експериментальним даним циклічної вольтамперометрії, хроноамперометрії та імпеданс-спектроскопії наведені в таблиці.

Для всіх зразків ЕПП спостерігаються високі значення питомої ємності ЕПП (понад 500 Ф/г). Слід зазначити, що електроди на основі активованого вугілля з питомою поверхнею близько 2000 м<sup>2</sup>/г мають ємність ПЕШ в межах 250 Ф/г, що значно менше їх полімерних аналогів.

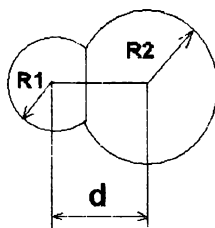


Рис. 6. Схематичне зображення двох хімічно зв'язаних атомів

Для теоретичної оцінки ємності був проведений розрахунок максимально можливого значення ємності ПЕШ ЕПП. Геометрична і електронна будова полімерів розглядалась в рамках спрощеного молекулярного кластеру, що складається з атомів та їх зв'язків з хімічної структури мономера ЕПП. Для розрахунків були використані табличні дані довжин зв'язків і радіусів атомів [7]. Питома поверхня ЕПП розрахована відповідно до рівнянням 1.

$$S = N_A \times \sum S_i, \text{ де} \tag{1}$$

$S_i$  –питома поверхня кожного атому, що входить до складу мономера ЕПП, та визначається за рівнянням:

$$S_i = 4\pi R^2 - \sum \pi(h_i^2 + 2a_i^2), \text{ де} \tag{2}$$

$R$  - міжмолекулярний радіус атома;  $d_i$ - довжина хімічного зв'язку;  $h_i$  -- висота шарового сегмента, що відсікають сусідні хімічно зв'язані атоми та визначають за рівнянням:

$$h_i = R - \frac{R^2 + d_i^2 - R_i^2}{2d_i} \tag{3}$$

Результати розрахунків питомої поверхні ЕПП наведені в таблиці.

Питома ємність ЕПП розраховувалась, виходячи з припущення, що вся внутрішня поверхня приймає участь у формуванні ПЕШ з середньою питомою ємністю для більшості провідників 21 мкФ/см<sup>2</sup>.

Розрахункові ( $C$ ) та експериментальні значення питомої ємності ЕПП, визначені за даними ЦВА ( $C_1$ ), гальваностатичного циклування ( $C_2$ ) та імпеданс-спектроскопі ( $C_3$ )

ЕПП	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$C, \text{ Ф/г}$	$C_1, \text{ Ф/г}$	$C_2, \text{ Ф/г}$	$C_3, \text{ Ф/г}$
ПАН	6000	1260	680	630	1010
ПП	5337	1121	560	540	870
ПТ	6205	1303	-	-	-
ПМет	6737	1415	-	-	-
ПЕДОТ	5499	1155	180	165	210

Наведені в таблиці дані вказують, що саме велика ефективна внутрішня поверхня ЕПП і дає можливість пояснити величезну електричну ємність ЕПП. З іншого боку, зіставлення експериментальних та теоретичних даних вказує, що експериментальні значення питомої ємності плівок ЕПП, отримані, наприклад, в 1 М розчині сірчаної кислоти, значно менші від теоретично розрахованих. Значення питомої ємності, що визначені за даними імпеданс-спектроскопії, більш наближені до теоретично розрахованих величин.

Розбіжність теоретично розрахованих і експериментально визначених значень питомої ємності полягає в особливостях макрокінетичних факторів у різних умовах заряду/розряду ЕПП. Наприклад, доступність для електроліту поверхні ланцюгів ЕПП є важливим фактором, що може лімітувати ємність. Встановлено, що питома ємність ЕПП різко спадає при збільшенні коефіцієнта молекулярної упаковки. Тобто, при зростанні щільності упаковки полімерних ланцюгів зменшується проникність електроліту в полімерну матрицю. Слід зазначити, що точний аналіз сумарної дії різних макрокінетичних факторів на заряд/розряд ЕПП є складним завданням.

Рішення цієї задачі ускладнюється тим, що реальні полімерні матеріали є об'єктами досить складної і не строго визначеної структури, вільної просторової орієнтації полімерних молекул з наявністю різних структурних елементів. Однак можна стверджувати, що Фарадеївський процес приводить до дедопування ЕПП і збільшення опору твердої фази. Згідно моделі (Рис. 5), у цьому випадку максимальний струм локалізований у шарі, який розташований найближче до струмопідводу. Це призводить до швидкого дедопування і різкого (близько декількох порядків) збільшення опору цього шару.

Таким чином, відбувається утворення ізолюючого шару поблизу струмопідводу і відключення поверхневих шарів ЕПП від струмоутворюючого процесу, що приводить до зменшення вимірної питомої ємності ЕПП електрода методами ЦВА та хроноамперометрії.

#### **Висновки**

У роботі вивчена електрохімічна поведінка електродів на основі ЕПП і визначені фактори, що впливають на стабільність і електрохімічні характеристики. Запропонована модель електрода на основі ЕПП, яка дозволяє кількісно описати електрохімічну поведінку ЕПП та ємність ПЕШ на межі «полімер-розчин». Уперше теоретично обгрунтовані аномально високі значення питомої ємності ЕПП (понад 500 Ф/г) з врахуванням будови ланки полімеру на молекулярному рівні.

#### **ЛІТЕРАТУРА**

1. Conway B.E. *Electrochemical Supercapacitors*. – New York: Plenum Publishing, 1999. – 698 P.
2. R. Kořtz, M. Carlen, *Principles and applications of electrochemical capacitors// Electrochimica Acta.-2000.- v. 45 pp. 2483–2498.*
3. G. Inzelt, M. Pineri, J.W. Schultze, M.A. Vorotyntsev. *Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects// Electrochimica Acta.-2000.- v. 45.- pp. 2403–2421.*
4. Alan J. Heeger, *Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials// THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY.-2001.- v. B105.- No 36.- pp. 8475- 8491.*
5. G. Inzelt, *Simultaneous chronoamperometric and quartz crystal microbalance studies of redox transformations of polyaniline films// Electrochimica Acta.-2000.- v. 45.-pp. 3865–3876.*

6. Barsukov V.Z., Khomenko V.G., Chivikov S.V., Barsukov I.V., Motronyuk T.I. On the faradaic and non-faradaic mechanisms of electrochemical processes in conducting polymers and some other reversible systems with solid-phase reagents// Electrochim. Acta.-2001.- v.46.- pp. 4083 – 4094.
7. Аскадский А.А., Кондращенко В.И., Компьютерное материаловедение. т.1. Атомно-молекулярный уровень. - М.: Научный мир, 1999. - с.544

Надійшла 01.09.2010

УДК 678.5.046

## ВЛИЯНИЕ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ И КОИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА НА СТОЙКОСТЬ К ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЭПОКСИПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Р.А. ЯКОВЛЕВА, Е.Ю. СПИРИНА, Ю.В. ПОПОВ, А.В. КОНДРАТЕНКО

Харьковский государственный технический университет строительства и архитектуры

В.З. БАРСУКОВ, В.Г. ХОМЕНКО

Киевский национальный университет технологии и дизайна

*Исследована устойчивость коинтеркалированных соединений графита (КСГ), а также эпоксиполимеров, наполненных этими графитами, к термоокислительной деструкции. Установлено, что введение КСГ в состав эпоксидных композиций приводит к смещению температуры максимума экзотермического эффекта на 50-60 °С в область больших температур и увеличению выхода коксового остатка при 600 °С на 10 % по сравнению с композициями, наполненными интеркалированными графитами*

Интеркалированные соединения графита (ИСГ) широко используются во вспучивающихся покрытиях для огнезащиты строительных конструкций [1]. Однако, разнообразие физических и химических свойств коинтеркалированных соединений графита (КСГ) открывает более широкую область для создания вспучивающихся огнезащитных материалов с регулируемыми свойствами [2].

Изучению процессов взаимодействия углеродных материалов, в том числе и КСГ, с кислородом воздуха в условиях высокой температуры посвящены многочисленные работы в связи с их большим практическим значением [3]. В частности, гетерогенное окисление нелетучего коксового остатка (беспламенное горение) представляет серьезную опасность с точки зрения возможности распространения пожара [4].

### *Объекты и методы исследования*

В последнее время большое внимание уделяется формированию состава и свойств ИСГ в тройных системах [5]. В частности, в работе [6] описан электрохимический способ получения коинтеркалированных соединений графита (КСГ) в системе графит -  $H_2SO_4$  -  $H_3PO_4$ . Такие КСГ используются в качестве материалов для огнезащитных покрытий с антипиреновыми свойствами. Электрохимический синтез КСГ экологически менее вреден, но существуют трудности осуществления электрического контакта между множеством частиц графита в насыпных или суспензионных анодах, механического разрушения монолитных графитовых анодов, большого расхода электроэнергии, поэтому