

Влияние способа формирования электродов суперконденсаторов на основе композита полианилина с углеродными нанотрубками на их электрохимические характеристики

© И.А. Лобов, С.Н. Несов, Н.А. Давлеткильдеев

Омский научный центр СО РАН,
Омск, Россия

E-mail: LI_87@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 28 октября 2024 г.

Принята к публикации 30 октября 2024 г.

Исследованы электрохимические характеристики электродов, полученных при смешении композита полианилина в форме соли и основания, армированного многостенными углеродными нанотрубками, с техническим углеродом и многостенными углеродными нанотрубками с использованием и без использования связующего вещества. Добавление углеродных наполнителей приводит к повышению скоростной способности электродов более чем на 50%. При добавлении технического углерода к композиту в форме основания наблюдается рост удельной емкости со значения 349.7 F/g до 384.6 F/g благодаря перераспределению полимера по поверхности технического углерода.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, технический углерод, удельная емкость, псевдоемкость, скоростная способность.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59576.6557PA

Композиты полианилина (ПАНИ) с многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) — перспективный материал для применения в качестве электродов суперконденсаторов (СК) [1]. Сочетание высокой электрохимической активности ПАНИ с уникальной электропроводящей 1D-структурой МУНТ обеспечивает высокие емкостные характеристики композитов. Кроме того, МУНТ обладают повышенными механическими характеристиками, что обеспечивает армирование полимера и делает его более пригодным для проведения технологических операций, связанных с изготовлением электродов для СК. Добавление в композит различных углеродных наполнителей (графен, углеродные нановолокна, технический углерод (ТУ)), а также связующих компонентов может позволить дополнительно повысить емкостные и механические характеристики, а также снизить стоимость получаемого электродного материала [2]. В связи с этим поиск оптимальных сочетаний добавок к ПАНИ, обеспечивающих высокие емкостные и механические свойства, является приоритетной задачей. В настоящей работе исследованы емкостные характеристики электродов на основе ПАНИ, МУНТ и ТУ, сформированных при различных условиях.

В работе использовались МУНТ марки МУНТ-1 (ФИЦ ИК СО РАН). Композит ПАНИ с МУНТ-1 (ПАНИ/МУНТ) синтезировался методом химической окислительной полимеризации анилина в соляной кислоте. МУНТ в количестве 1 г диспергировались ультразвуком в 300 ml 1 M HCl в течение 1 h. Далее к этой суспензии добавлялось 10 ml свежеперегнанного анилина, после чего реакционная колба помещалась на магнитную мешалку с ледяной баней. После охлаждения

раствора до 0°C к нему по каплям добавлялось 25 g персульфата аммония (ПСА), растворенного в 60 ml 1 M HCl. Синтез осуществлялся при постоянном перемешивании и охлаждении реакционного раствора на ледяной бане в течение 4 h.

Условные обозначения электродов и их состав приведен в табл. 1. Все электроды для электрохимических испытаний получали путем прессования материала при давлении 5 MPa. В качестве углеродного наполнителя использовался ТУ марки OMCARB CH-1000 (производство ООО „Омсктехуглерод“) или МУНТ-1 в количестве один к одному по массе к композиту. Используемый в качестве связующего поливинилиденфторид (ПВДФ) растворялся в 1-метил-2-пирролидоне (НМП) в количестве 10 mg на 0.5 ml и добавлялся к 100 mg электродного материала. Композит ПАНИ/МУНТ в форме основания получали путем дедопирования исходного композита в водном растворе аммиака [3].

Электрохимические исследования проводили на потенциостате Р-40Х (Элинс, Россия) в трехэлектродной ячейке с платиновым противэлектродом и хлорсеребряным электродом сравнения на воздухе при комнатной температуре. В качестве электролита использовалась HCl с концентрацией 1 M. Удельная емкость C_s электродов рассчитывалась из циклических вольтамперограмм (ЦВА) по формуле [4]:

$$C_s = \frac{\int_{U_0}^U I(U) dU}{2 \cdot m \cdot v \cdot \Delta U}, \quad (1)$$

где I — ток, m — масса электрода, v — скорость развертки потенциала, ΔU — окно потенциала. Интеграл в числителе численно равен полной площади,

Таблица 1. Состав электродов

| Электрод | Компоненты | Связующее |
|----------|--|-----------|
| E1 | Композит ПАНИ/МУНТ | — |
| E2 | Композит ПАНИ/МУНТ+СН-1000 | |
| E3 | Композит ПАНИ/МУНТ+МУНТ-1 | |
| E4 | Композит ПАНИ/МУНТ | ПВДФ |
| E5 | Композит ПАНИ/МУНТ+СН-1000 | |
| E6 | Композит ПАНИ/МУНТ+МУНТ-1 | |
| E7 | Композит ПАНИ/МУНТ в форме основания+СН-1000 | |
| E8 | Композит ПАНИ/МУНТ в форме основания+МУНТ-1 | |

Таблица 2. Элементный состав электродов по данным РФЭС

| Электрод | Концентрация, at% | | | | |
|-------------------------------------|-------------------|------|------|------|-----|
| | C1s | N1s | O1s | Cl2p | S2p |
| E1 | 75.4 | 11.1 | 10.4 | 1.1 | 2.0 |
| E1 после 1000 циклов заряда/разряда | 75.3 | 6.5 | 14.7 | 3.5 | — |

ограниченной вольтамперограммой в окне потенциала от 0 до 0.8 V.

РЭМ-изображение полученного композита ПАНИ/МУНТ представлено на рис. 1. Наблюдается сеть хаотично переплетенных МУНТ, покрытых слоем ПАНИ толщиной ~ 40 nm. При этом отсутствуют агломераты ПАНИ без трубок.

Анализ элементного состава и химического состояния композита ПАНИ/МУНТ до электрохимических испытаний и после 1000 циклов гальваностатического заряда/разряда при удельном токе 1 A/g исследовались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (рис. 2). В обоих представленных обзорных спектрах наблюдаются линии углерода, азота, кислорода и хлора (табл. 2). В спектре исходного электрода наблюдаются линии серы, положения которых соответствуют SO_4 -состояниям, которые могут быть связаны с продуктами реакции ПСА и анилина (H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

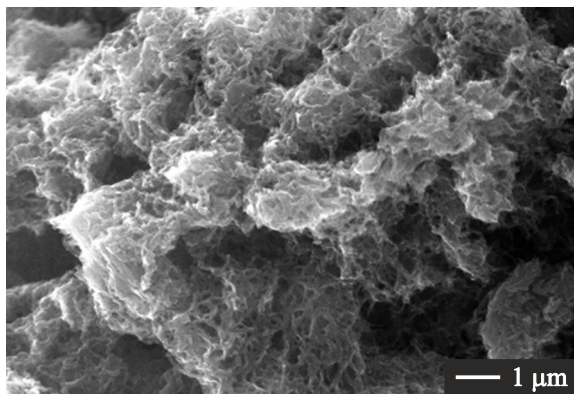


Рис. 1. РЭМ-изображение композита ПАНИ/МУНТ.

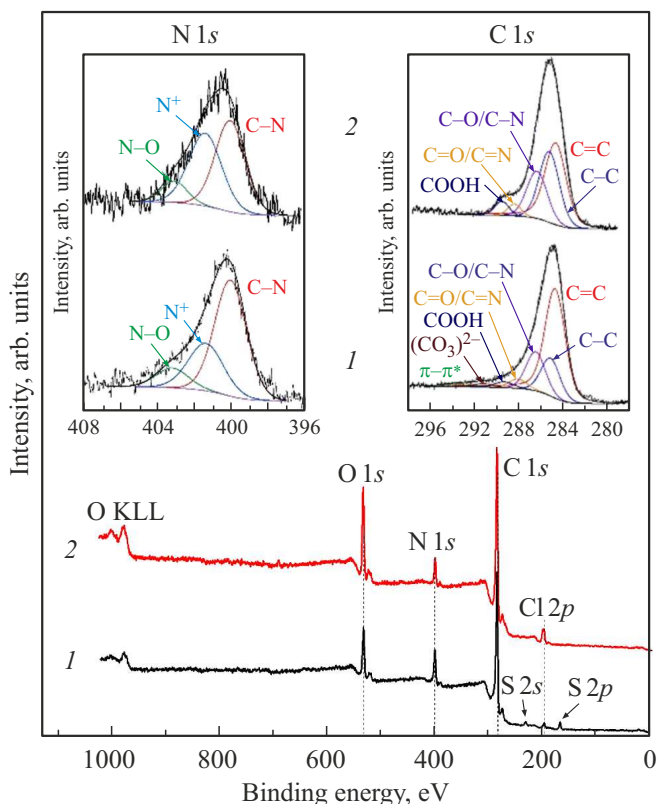


Рис. 2. РФЭС-спектры композита ПАНИ/МУНТ исходного (1) и после 1000 циклов гальваностатического заряда-разряда (2). На вставках представлена аппроксимация спектров N1s и C1s.

Таким образом, практически весь кислород в исходном композите связан с серой. После испытаний циклической стабильности в составе электрода наблюдается отсутствие серы, снижение концентрации азота, а концентрации кислорода и хлора, напротив, увеличиваются. Детальный анализ изменения химического состояния электродов проводился по спектрам РФЭС C1s и N1s (рис. 2, вставки). В спектре C1s исходного электрода наблюдаются компоненты, которые отвечают различным химическим состояниям углерода, характерным для ПАНИ. Кроме того, в спектре наблюдается shake up-спетселлит, наличие которого характерно для материалов

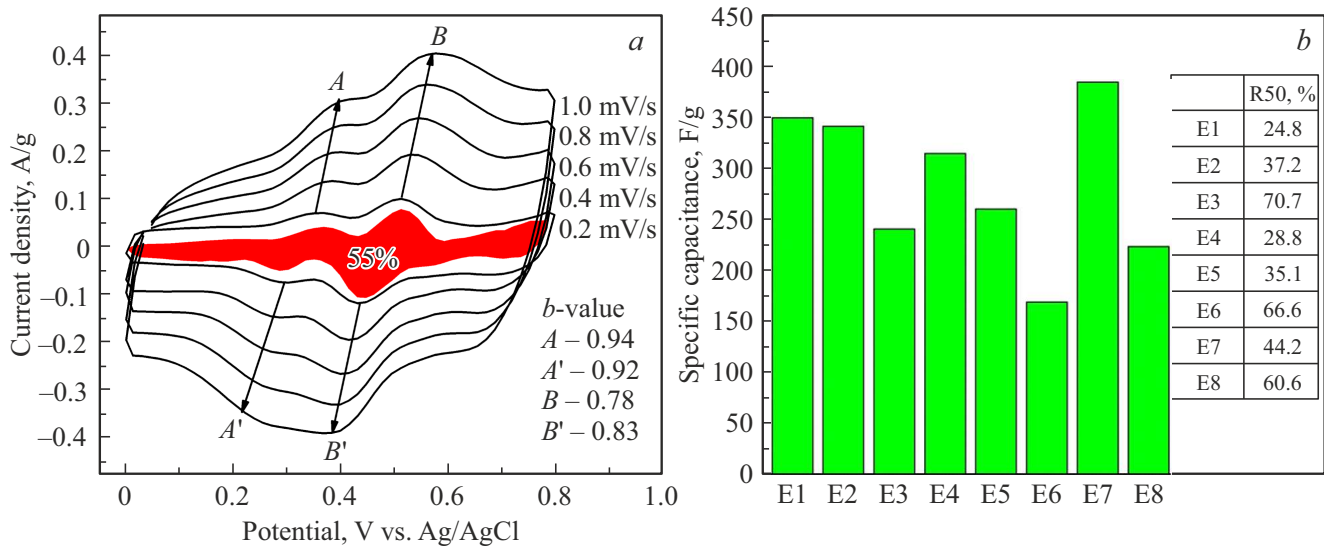


Рис. 3. *a* — вольтамперограммы электрода E1 в 1M HCl при различных скоростях развертки потенциала; *b* — значения максимальной удельной емкости и скоростной способности электродов.

с хорошо упорядоченной sp^2 -структурой [5]. Спектр C1s электрода после испытаний циклической стабильности обладает заметно большей шириной. Наблюдается снижение относительной интенсивности компоненты, отвечающей sp^2 -углероду. Компоненты, связанные с углерод-кислородными связями, обладают более высокой относительной интенсивностью, по сравнению со спектром исходного образца, что хорошо согласуется с результатами количественного анализа. В спектрах N1s наблюдается наличие трех компонент, которые отвечают азоту в составе C–N и N–O-связей, а также катион-радикалу N^+ [6]. Видно, что после испытаний циклической стабильности наблюдается заметное увеличение компоненты, связанной с N^+ , что коррелирует с увеличением содержания хлора в композите. При этом можно отметить, что относительная интенсивность компоненты, отвечающей NO, увеличивается незначительно. Таким образом, в процессе циклического заряда/разряда происходит значительное увеличение углерод-кислородных связей, которое, по всей видимости, связано с дополнительным необратимым окислением углерода в полимере. Такое окисление ПАНИ приводит к снижению удельной емкости на $\sim 15\%$ после 1000 циклов гальваностатического заряда/разряда.

Вольтамперограммы электрода из композита ПАНИ/МУНТ без наполнителей (E1), измеренные при различных v , приведены на рис. 3, *a*. На анодной ветви наблюдаются два максимума тока, положение которых при $v = 1 \text{ mV/s}$ равно $U = 0.40 \text{ V}$ (A) и $U = 0.58 \text{ V}$ (B). Они связаны с окислительными реакциями ПАНИ лейкоэмералдин–эмералдин (A) и гидрохинон–бензохинон (B) [7]. На катодной ветви вольтамперограмм наблюдаются два ответных максимума при $U = 0.24 \text{ V}$ (A') и $U = 0.38 \text{ V}$ (B'), отвечающих восстановительным процессам.

При ЦВА-измерениях величина тока зависит от скорости развертки потенциала по степенному закону:

$$i = av^b, \quad (2)$$

где i — ток, v — скорость развертки потенциала, a и b — коэффициенты, определяющие характер интеркаляции [8]. Значение степени 0.5 соответствует электрохимическому процессу, лимитированному диффузией, а значение 1 соответствует процессу, лимитированному зарядением двойного электрического слоя (ДЭС). Значения b для пиков A и A' равны 0.93, а для пиков B и B' — 0.8, что говорит о значительной доле заряда, накапливаемого за счет ДЭС.

На рис. 3, *b* приведены значения максимальной удельной емкости электродов и параметр R50 (скоростная способность, %), который численно характеризует процент сохранившейся емкости при увеличении скорости развертки в 50 раз. Отметим, что удельная емкость используемых ТУ и МУНТ составляет 76 и 17 F/g, соответственно, и слабо зависит от скорости развертки. Электрод на основе композита ПАНИ/МУНТ (E1) имеет удельную емкость 349.7 F/g при 0.2 mV/s, которая снижается до 86.7 F/g при увеличении скорости развертки до 10 mV/s ($R50 = 24.8\%$). Причинами малой скоростной способности являются низкие удельная площадь поверхности и проводимость композита ПАНИ/МУНТ. Добавление к композиту ТУ (E2) и МУНТ (E3) приводит к увеличению R50 на 50 и 180%, соответственно. При этом удельная емкость E2 практически такая же, как E1, а удельная емкость электрода E3 заметно ниже и составляет 240.4 F/g, что может быть обусловлено низкой удельной емкостью самих МУНТ. ТУ обладает значительно большей удельной площадью поверхности по сравнению с МУНТ ($1100 \text{ m}^2/\text{g}$ vs $360 \text{ m}^2/\text{g}$), что

обеспечивает высокий ток заряжения ДЭС, слабо зависящий от скорости развертки потенциала. В то же время МУНТ, за счет своей 1D-структуры, способствуют формированию протяженных каналов проводимости, обеспечивающих высокие значения R50.

Добавление в качестве связующего компонента ПВДФ обеспечивает увеличение прочностных характеристик электродов. Однако данный компонент, как правило, приводит к ухудшению емкостных характеристик материалов. В случае электродов E4, E5 и E6 наблюдается снижение удельной емкости относительно электродов с тем же составом, но без связующего (E1, E2, E3). При этом скоростная способность электродов изменяется незначительно. Снижение удельной емкости в данном случае связано с уменьшением доступной поверхности, снижающим ДЭС.

ПАНИ в форме основания, находящийся в составе композита ПАНИ/МУНТ, хорошо растворим в НМП. По-видимому, при формировании электродов E7 и E8 (при добавлении ПВДФ, растворенного в НМП) происходит частичное растворение полимера с последующим осаждением на поверхность углеродных материалов. Это приводит к увеличению доступной для электролита площади поверхности полимера, а соответственно и к росту значения удельной емкости относительно электродов E5 и E6. Благодаря большей удельной площади СН-1000 ($\sim 1100 \text{ m}^2/\text{g}$) по сравнению с МУНТ-1 ($\sim 360 \text{ m}^2/\text{g}$) эффект перераспределения ПАНИ по поверхности углеродного наполнителя для электрода E7 обеспечивает значительный рост емкости. Удельная емкость и скоростная способность электрода E7 заметно выше по сравнению с электродом на основе композита без наполнителя (E1). При этом наличие связующего в составе E7 обеспечивает более высокие механические характеристики электрода. Таким образом, формирование электродов суперконденсаторов с использованием связующего предпочтительно осуществлять из композитов ПАНИ в форме основания с добавлением углеродных наполнителей с большой удельной площадью поверхности.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания ОНЦ СО РАН (номер госрегистрации проекта 121021600004-7).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] M. Beygisangchin, A.H. Baghdadi, S.K. Kamarudin, S.A. Rashid, J. Jakmunee, N. Shaari. *Eur. Polym. J.* **210**, 112948 (2024). DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.112948

- [2] L. Sun, D. Miyagi, Y. Cai, A. Ullah, Md.K. Haider, C. Zhu, M. Gopiraman, I.S. Ki. *J. Energy Storage* **61**, 106738 (2023). DOI: 10.1016/j.est.2023.106738
- [3] J. Choi, S.K. Jang, F.S. Kim. *Phys. Status Solidi A*, 1701019 (2018). DOI: 10.1002/pssa.201701019
- [4] S. Sharma, P. Chand. *Results Chem.* **5**, 100885 (2023). DOI: 10.1016/j.rechem.2023.100885
- [5] W. Xie, C.-M. Chan. *Surface Analysis of Graphene and Graphite*. IntechOpen, London (2023). P. 6. DOI: 10.5772/intechopen.108203
- [6] J. Liu, J. Shen, J. Wang, Y. Liang, R. Wu, W. Zhang, D. Shi, S. Shi, Y. Wang, Y. Wang, Y. Xia. *Front. Chem. Sci. Eng.* **15**, 118 (2020). DOI: 10.1007/s11705-020-1916-y
- [7] S. Goswami, S. Nandy, E. Fortunato, R. Martins. *J. Solid State Chem.* **317**, 123679 (2023). DOI: 10.1016/j.jssc.2022.123679
- [8] C. Zhang, Y. Xu, K. He, Y. Dong, H. Zhao, L. Medenbach, Y. Wu, A. Balducci, T. Hannappel, Y. Lei. *Small* **16**, 38, 2002953 (2020). DOI: 10.1002/sml.202002953

Редактор Е.Ю. Флегонтова