**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК
ПОЛИАНИЛИН-П-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТА
В ЛИТИЕВОМ АПРОТОННОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ***Л.И. Ткаченко, Г.В. Николаева, Н.Н. Дремова, О.Н. Ефимов*Институт проблем химической физики РАН
142432 Московская область, Черноголовка, пр. Акад. Семенова, д. 1
Тел.: +7(49652) 2-11-57, e-mail: efimov@icp.ac.ru

Заключение совета рецензентов: 17.07.15 Заключение совета экспертов: 20.07.15 Принято к публикации: 23.07.15

Предложен способ получения электродного материала на основе полианилина (ПАни), допированного п-толуолсульфокислотой (ПТСК) – **ПАни-(ПТСК)_{0,5}** – смешением растворов эмералдин основания (ЭО) и ПТСК в муравьиной кислоте в отношении 1 моль ПТСК на 2 мономерных звена в полимерной цепи полианилина. Электрохимические свойства пленки ПАни-ПТСК, политой на Ni подложку, исследованы методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и снятия зарядно-разрядных кривых в 1 М LiClO₄ в пропиленкарбонате. Было показано, что введение допанта ПТСК приводит к быстрому достижению стационарного состояния ЦВА и значительно увеличивает емкость ПАни-ПТСК электрода в апротонном литиевом электролите. При увеличении тока заряда-разряда от 1 А/г до 10 А/г емкость меняется незначительно от 260 Ф/г до 244 Ф/г соответственно. Влияние п-толуолсульфокислоты в ПАни как допанта, введенного на стадии формирования полимерной матрицы, на морфологию, кристалличность и проводимость ПАни-(ПТСК)_{0,5} было исследовано методами ИК спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии.

Ключевые слова: проводящий полимер, полианилин, ароматические анионы, литиевый апротонный электролит, емкость.

**ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF P-TOLUENESULPHONIC
ACID-DOPED POLYANILINE FILMS IN Li APROTIC ELECTROLYTE***L.I. Tkachenko, G.V. Nikolaeva, N.N. Dremova, O.N. Efimov*Institute of Problems of Chemical Physics RAS
1 Acad. Semenov ave., Chernogolovka, Moscow reg., 142432, Russia
Tel./fax: +7(49652) 2-11-57, e-mail: efimov@icp.ac.ru

Referred: 17.07.15 Expertise: 20.07.15 Accepted: 23.07.15

The method for preparation of the electrode material based on polyaniline (PAni) doped by p-toluenesulfonic acid (PTSA) has been developed. **PAni-(PTSA)_{0,5}** was prepared by mixing solutions of emeraldine base (EB) and PTSA in formic acid at a 1 mol of PTSA to 2 monomer units ratio in the polyaniline chain. Electrochemical properties of the PAni-PTSA film casted onto a Ni support have been studied using cyclic voltammetry (CVA) and charge-discharge curves in 1M LiClO₄ in propylene carbonate. It has been shown that the insertion of PTSA provides quickly attained steady state of CVA and enhances noticeably capacity of the PAni-PTSA electrode in aprotic Li electrolyte. If charge-discharge current is increased from 1 A/g to 10 A/g, capacity changes insignificantly from 260 F/g to 244 F/g, respectively. The effect of PTSA embedded in PAni as dopant at a stage of the formation of a polymer matrix on morphology, crystallinity, and conductivity of PAni-(PTSA)_{0,5} was studied by IR spectroscopy, X-ray analysis, and scanning electron microscopy.

Keywords: conducting polymer, polyaniline, para-toluenesulphonic acid, Li aprotic electrolyte, capacitance.

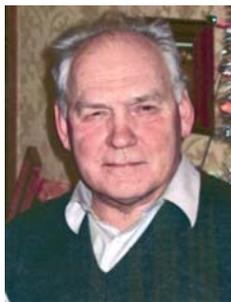




Людмила Ивановна
Ткаченко
Ljudmila I. Tkachenko

Сведения об авторе: канд. хим. наук, научный сотрудник ИПХФ РАН.
Образование: МГУ им. Ломоносова, химический факультет (1974).
Область научных интересов: синтез и электрохимия проводящих полимеров (полиацетилен, полианилин). Синтез композитных материалов на основе проводящих полимеров и наноуглеродных материалов (нанотрубки, оксид графена и восстановленный оксид графена).
Публикации: 45.

Information about the author: PhD, senior researcher, IPCP RAS.
Education: Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry (1974).
Research area: syntheses and electrochemistry of conducting polymers (polyacetylene, polyaniline). Synthesis of composites of conducting polymers with nanocarbon materials (carbon nanotubes, graphene oxide and reduced graphene oxide).
Publications: 45.



Олег Николаевич
Ефимов
Oleg N. Efimov

Сведения об авторе: канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник ИПХФ РАН.
Образование: РХТУ им. Менделеева, инженерный физико-химический факультет.
Область научных интересов: композиты проводящих полимеров с наноуглеродными материалами, электродные материалы и электролиты для литиевых аккумуляторов, суперконденсаторов, сенсоров, электрохромных устройств; электрокатализ.
Публикации: 150.

Information about the author: PhD, leading researcher, IPCP RAS.
Education: D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Faculty of Physical Chemical Engineering.
Research area: composites of conducting polymers with nanocarbon materials; electrode materials for lithium batteries, supercapacitors, electrochemical sensors, electrochromic devices; electrocatalysis.
Publications: 150.

Введение

Среди проводящих полимеров ПАни продолжает привлекать очень большое внимание исследователей благодаря простому синтезу из доступных соединений, стабильности на воздухе, контролируемой электрической проводимости при обратимом электрохимическом и протонном допировании [1], электрохимическим и электрохромным свойствам, полезным для создания источников тока (аккумуляторов, суперконденсаторов), «умных стекол» и электрохимических сенсоров [2, 3]. Во всех этих применениях первостепенную важность имеют подвижность ионов внутри ПАни пленок и ионообменные процессы между полимерными пленками и электролитом. Подвижность анионов в полимерной матрице зависит как от плотности упаковки цепей полимера, так и от взаимодействия между цепями проводящего полимера и анионами. Редокс-емкость также зависит от уровня допирования и обратимости электрохимических превращений при циклировании.

В последние 10 лет увеличивается интерес к электродным материалам для суперконденсаторов и аккумуляторов. Значительное улучшение электрохимических свойств ПАни было достигнуто введением в ПАни высокопроводящих наноуглеродных структур: углеродных нанотрубок, оксида графена и восстановленного оксида графена [4-8]. ПАни вносит вклад как в увеличение двойнослойной емкости, так и в псевдоемкость таких композитных материалов

(фарадеевские редокс-реакции). Другим перспективным направлением является наноструктурирование полимерной матрицы ПАни введением на стадии ее формирования объемных анионов [9], например ароматических сульфонов, с последующим редопированием – ионообменным процессом, в котором исходные анионы замещаются менее объемными анионами из электролита. Обмен анионами может происходить двумя путями: первый – как самообмен, который может быть описан упрощенным уравнением



И второй – электрохимическое восстановление полимера, способствующее выходу анионов из пленки, за которым следует электрохимическое реокисление в растворе, содержащем другой анион:



где ПАни – недопированный (восстановленный или нейтральный) полимер.

До сих пор *in situ* полимеризация – один из наиболее важных методов, используемый для введения допанта в ПАни. Органические и неорганические кислотные допанты, такие как HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, HClO₄, уксусная, муравьиная, камфоросульфоновая, *p*-толуолсульфоновая кислоты, могут быть использованы в методе получения наноструктуриро-

ванного полимера. Принято, что структура допанта в определяющей степени воздействует на молекулярную структуру, морфологию и физические свойства проводящих ПАни полимеров. Эффект допанта на морфологию допированного ПАни исследован достаточно широко. В работе [10] показано, что ПАни, полученный полимеризацией анилина с большим допант-анионом, таким как бензолсульфоновая кислота, обладает более открытой структурой полимерной матрицы, которая ускоряет ионный обмен на внутренних катион-радикальных местах ПАни, что ведет к большой ионообменной емкости с анионами Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- . Полипиррольные пленки, допированные ароматическими сульфонатами, имеют относительно высокую проводимость и высокую степень допирования [11], но из-за низкой подвижности этих анионов в полимерных пленках редокс-емкость в водных растворах натриевых солей ароматических сульфонатов с анионами, аналогичными анионам в пленках, невысока. Циклические вольтамперограммы свидетельствуют, что подвижность анионов в пленке подавлена и изменение окислительного состояния пленки при редокс-реакции компенсируется катионами из электролита (*n*-тип допирования). Но в следующей работе [12] исследователям удалось сочетать полезные свойства полипиррольных пленок, полученных в присутствии ароматических сульфонатов, с более высокой подвижностью малых неорганических анионов при ионном обмене в процессе редопирования. Было установлено, что анионы Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- в водных средах относительно легко замещают существенную часть сульфонатных анионов в пленке и редокс-емкость редопированных пленок значительно выше (в 2 раза) емкости пленки перед ионным обменом. Это может быть обусловлено так называемой «морфологической памятью», которая означает сохранение исходного строения полимерной матрицы, формирующейся в процессе полимеризации *in situ*. При редопировании малые анионы занимают большие свободные объемы после выхода исходного допанта и имеют более высокую подвижность и обеспечивают более высокую емкость.

Морфологические формы ПАни, полученного при проведении синтеза полианилина в присутствии ароматических сульфонатов, весьма разнообразны. Например, Као и др. [13, 14] получили волокнистый полианилин в присутствии додецилбензолсульфоновой кислоты как допанта. В работах [15-17] показано, что свойства полианилиновых нанотрубок (130-250 нм в диаметре), включая морфологию (полые или сплошные), размер и проводимость, можно контролировать за счет самосборки в процессе химической полимеризации. При проведении реакции без перемешивания реакционной смеси полианилиновые трубки соединяются и образуют дендритные структуры. В последние годы полимерные нанотрубки и нановолокна особенно привлекают внимание исследователей из-за их уникальных свойств и возможности использования в наноэлектронных устройствах.

Большинство работ по синтезу и исследованию электрохимического поведения ПАни, допированного ароматическими сульфонатами (включая полимерные [18]), было выполнено в водной среде. Однако большой интерес представляет использование этих электродных материалов в органических электролитах для создания суперконденсаторов и литий-ионных аккумуляторов с более высоким напряжением (до 3 В и более по сравнению с 1-1,2 В в водных средах).

В нашей работе мы предлагаем метод получения пленочного электродного материала на основе ПАни, допированного *p*-толуолсульфокислотой (ПТСК) – ПАни-(ПТСК)_{0,5} смешением растворов ПАни основания и ПТСК в муравьиной кислоте в отношении 1 моль ПТСК на 2 мономерных звена в полимерной цепи полианилина. Электрохимические свойства пленки ПАни-(ПТСК)_{0,5}, политой на Ni подложку, исследовали методами циклической вольтамперометрии и зарядно-разрядных кривых в 1 М LiClO₄ в пропиленкарбонате. Влияние *p*-толуолсульфокислоты в ПАни как допанта, введенного на стадии формирования пленки полимера, на морфологию, кристалличность, проводимость пленки ПАни было исследовано методами ИК спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии.

Экспериментальная часть

Синтез ПАни

ПАни был получен методом окислительной полимеризации анилина [19]. К рассчитанному для синтеза количеству анилина в 1 М соляной кислоте, охлажденному до 0–3 °С, по каплям при интенсивном перемешивании добавлялся раствор персульфата аммония в воде из расчета на 1 моль анилина 1 моль окислителя. После добавления раствора персульфата аммония смесь перемешивалась при постоянном охлаждении еще несколько часов. Основным продуктом полимеризации была эмералдин-соль (ЭС). Осадок был отфильтрован, промыт многократно дистиллированной водой до бесцветного фильтрата (удаление побочных продуктов синтеза, сульфата аммония, а также небольших количеств олигомеров анилина). Выход полимера составлял 95–98 вес. %.

ЭО получали обработкой синтезированной ЭС 3% водным раствором аммиака для нейтрализации соляной кислоты, связанной с полимером. Осадок отфильтровывали, промыли водой и сушили в течение нескольких дней в эксикаторе при вакуумировании. Порошок ПАни основания использовали как исходный материал для приготовления проводящих пленок.

Приготовление раствора ПАни в муравьиной кислоте

Для приготовления 1,5 мас.% раствора 0,3 г ЭО растворяли в 20 мл муравьиной кислоты. Раствор



фильтровали и фильтрат центрифугировали при 5000 об/мин. Центрифугат отделяли от осадка и хранили в колбах с притертыми пробками.

Приготовление раствора ПАни, допированного ПТСК, в муравьиной кислоте

Раствор ПТСК в муравьиной кислоте вводили в раствор ПАни основания, также приготовленный в муравьиной кислоте, в отношении 1 моль ПТСК на 2 мономерных звена в полимерной цепи полианилина. При этом не наблюдалось фазового разделения и пленки ПАни-(ПТСК)_{0,5}, нанесенные на Ni подложки методом полива, после высушивания были однородны. Элементный состав пленок ПАни-(ПТСК)_{0,5}: С% – 62,1; Н% – 4,72; N% – 10,78; S% – 4,73.

Приготовление электродов и исследование электрохимических характеристик

ЦВА и кривые гальваностатического заряда-разряда снимали в герметичной трехэлектродной ячейке в атмосфере аргона. Рабочими электродами были пленка ПАни ($S = 0,5 \times 20$ мм), нанесенная поливом из раствора ПАни-основания в муравьиной кислоте на предварительно подготовленную и взвешенную полосу Ni фольги, которая служила токоотводом (электрод № 1 ПАни/Ni), и пленка ПАни-(ПТСК)_{0,5} ($S = 0,5 \times 20$ мм) из раствора ПАни-основания и ПТСК в муравьиной кислоте (электрод № 2 ПАни-(ПТСК)_{0,5}/Ni). Изготовленные таким образом электроды сушили в течение 10 часов при 70 °С до постоянного веса. Массы электроактивных ПАни пленок, нанесенных на полоски Ni фольги, составляли 0,07 мг (электрод № 1) и 0,13 мг (электрод № 2).

Вспомогательным электродом была Pt пластина (1 см²). Все потенциалы, приведенные в тексте, даны относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Зарядно-разрядные кривые снимали на компьютеризированном потенциостате IPC-Compact P-8 (ООО «Элинс», Россия). В качестве электролита использовали 1 М раствор LiClO₄ в пропиленкарбонате. Без-

водный перхлорат LiClO₄ (Aldrich) сушили в вакууме при 120 °С в течение 3 суток для удаления следов воды. Пропиленкарбонат сушили над молекулярными ситами, перегоняли под пониженным давлением и приготовленный электролит 1 М раствор LiClO₄ в пропиленкарбонате хранили под аргоном.

Удельная емкость исследуемых электродов рассчитывалась по формуле $C_m = I\Delta t/\Delta V$, где I – разрядная плотность тока, рассчитанная из массы ПАни, A/g ; Δt – время разряда, с; ΔV – область потенциалов, в которой происходит разряд, В [20].

ИК спектры ПАни основания (порошок), пленок ПАни-(ПТСК)_{0,5}/Ni перед опусканием в апротонный литиевый электролит и после циклирования в электрохимической ячейке в 1 М растворе LiClO₄ в пропиленкарбонате измеряли с помощью Фурье-спектрометра Perkin Elmer Spectrum 100 с приставкой UATR в диапазоне 4000-675 см⁻¹.

Микрофотографии исследуемых образцов получали с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss LEO SUPRA 25.

Рентгеновский анализ порошкообразных образцов полианилина проводился на дифрактометре ДРОН АДП-2 на CuK_α-излучении.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены дифрактограммы для синтезированных порошков ПАни. Порошки ПАни и ПАни-(ПТСК)_{0,5} получены из растворов в муравьиной кислоте после ее удаления в течение 10 часов при 70 °С. Порошок ПАни основания (рис. 1, а) характеризуется аморфным гало с максимумом при $2\theta = 20^\circ$. На дифрактограммах порошков ПАни (рис. 1, b) и ПАни-ПТСК (рис. 1, c) кроме аморфного гало при $2\theta = 20$ появляются новые пики с максимумом при $2\theta = 25$, свидетельствующие о том, что допирование индуцирует островковое упорядочение в образцах (аморфные порошки с кристаллическими включениями [21]).

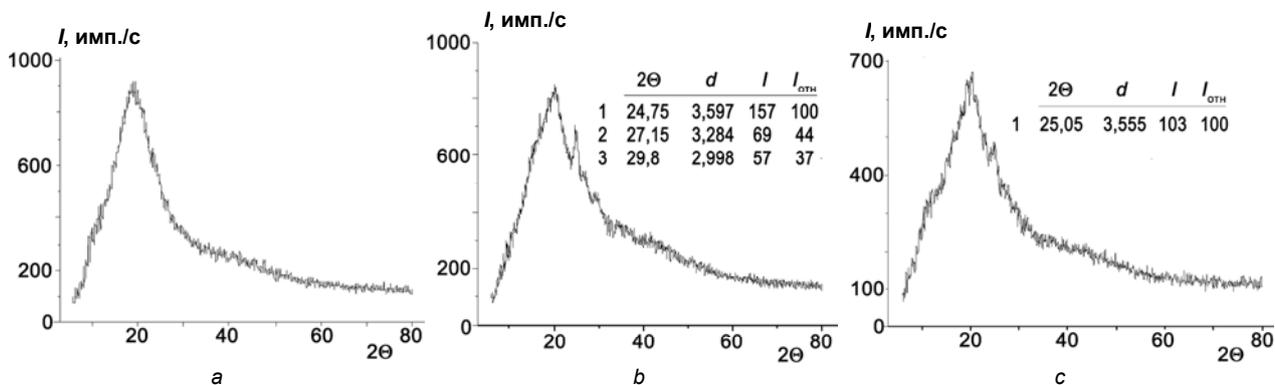


Рис. 1. Дифрактограммы порошков ПАни основания (а); ПАни из раствора в муравьиной кислоте после удаления кислоты (b); ПАни-(ПТСК)_{0,5} из раствора в муравьиной кислоте после удаления муравьиной кислоты (с)
Fig. 1. Diffractograms for PA尼 base powders (a); PA尼 from solution in formic acid after the removal of acid (b); PA尼-(PTSA)_{0,5} from solution in formic acid after the removal of acid (c)

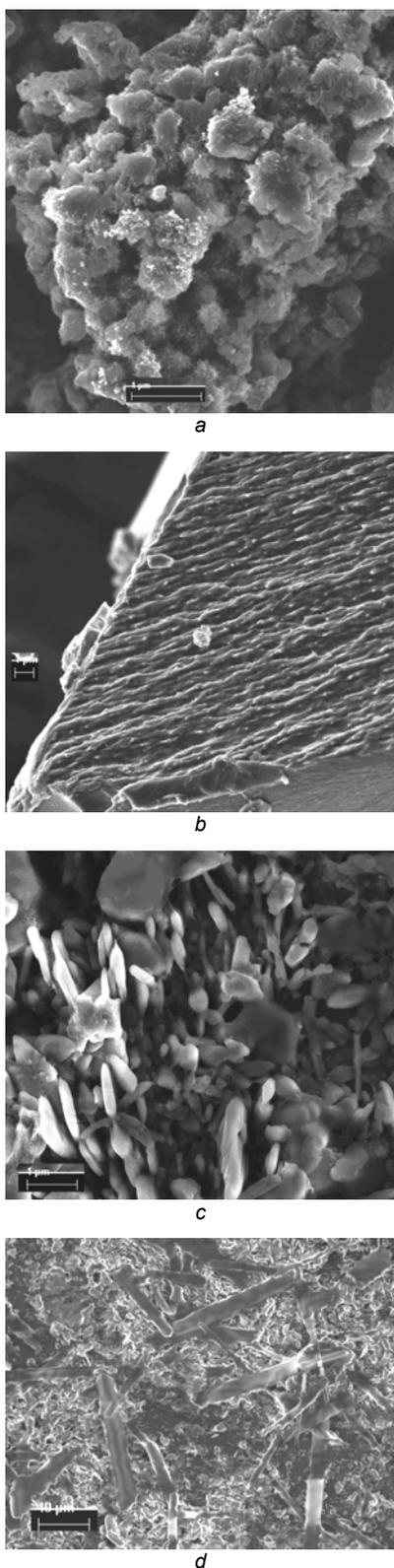


Рис. 2. Микрофотографии порошков ПАни основания (а); ПАни из раствора в муравьиной кислоте после удаления кислоты (b); ПАни-(ПТСК)_{0,5} из раствора в муравьиной кислоте после удаления муравьиной кислоты (с, d)
Fig. 2. Micrographs of PANi base powders (a); PANi from solution in formic acid after the removal of acid (b); PANi-(PTSA)_{0,5} from solution in formic acid after the removal of formic acid (c, d)

Для того чтобы подтвердить присутствие микрокристаллических участков в полианилине, допированном ПТСК в муравьиной кислоте, морфологию образцов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии.

На рис. 2 представлены микрофотографии порошков ПАни основания (а), ПАни из раствора в муравьиной кислоте после удаления кислоты (b), ПАни-ПТСК из раствора в муравьиной кислоте после удаления муравьиной кислоты (с). Для ПАни основания (рис. 2, а) частицы выглядят очень компактными. Размер глобул ~0,5 мкм. Однако в ПАни-(ПТСК)_{0,5} стержнеобразные частицы с размерами ~0,2×0,8 мкм видны очень отчетливо. При разрешении 10 мкм (рис. 2, d) удивительно обнаружение крупных элементов, похожих на трубки. Как было отмечено выше [15-17], полианилиновые нанотрубки (130-250 нм в диаметре) формируются в процессе химической полимеризации путем самосборки в присутствии ароматических сульфоновых кислот как допантов. Отличие предлагаемого нами способа получения полианилина, допированного ПТСК, заключается в смешении растворов эмералдина основания и ПТСК в муравьиной кислоте с последующим ее испарением.

Одним из наиболее информативных методов исследования молекулярной структуры ПАни и ПАни-(ПТСК)_{0,5} является метод ИК спектроскопии. На рис. 3 представлены ИК спектры порошка ПАни основания и пленки ПАни-(ПТСК)_{0,5} до и после исследования ее в режимах заряда-разряда 1 М LiClO₄ в пропиленкарбонате.

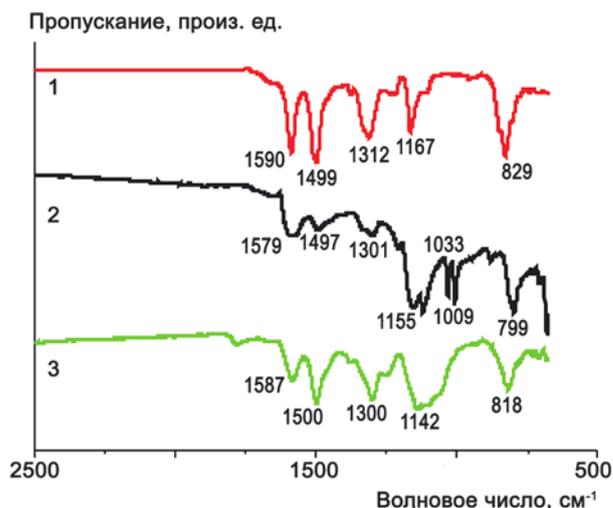


Рис. 3. ИК спектры порошков ПАни основания (1); пленки ПАни-(ПТСК)_{0,5}, политой на Ni подложку из раствора в муравьиной кислоте, после удаления муравьиной кислоты (2) и пленки ПАни-(ПТСК)_{0,5} после работы в электрохимической ячейке в режимах циклирования и съема зарядно-разрядных кривых в 1 М растворе LiClO₄ в пропиленкарбонате (3)
Fig. 3. IR spectra of PANi base powders (1); PANi-(PTSA)_{0,5} film casted onto Ni support from solution in formic acid after the removal of formic acid (2); PANi-(PTSA)_{0,5} film after cycling in an electrochemical cell and measurement of charge-discharge characteristics in 1 M LiClO₄ in propylene carbonate (3)

Для ПАни основания (спектр 1) характерен набор полос поглощения (пп), которые соответствуют: (а) 1579 см^{-1} и 1498 см^{-1} – деформационным колебаниям связи С-С хиноидного и бензоидного колец; (б) 1308 см^{-1} – связи С-N вторичного ароматического амина; (в) 1167 см^{-1} – деформационным плоскостным колебаниям С-Н группы [22]. На ИК спектре пленки ПАни-(ПТСК) $_{0,5}$ /Ni (рис. 3, кривая 2) пп при 1167 см^{-1} отсутствует и появляется полоса поглощения при 1155 см^{-1} , которую относят к вибрационным колебаниям протонированной иминогруппы [23]. Такая полоса возникает в результате допирования цепочки ПАНИ [24]. Допирование ПАни в присутствии ПТСК приводит к увеличению интенсивности пп, обусловленной хиноидной структурой (рис. 3, кривая 2). Свидетельством проводимости пленки ПАни-(ПТСК) $_{0,5}$ является наклон кривой ИК спектра в длинноволновой области. Характерные пики поглощения пара-толуолсульфонатных анионов при 1122 , 1033 , 1009 см^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям SO_3 групп [25], также присутствуют в спектре пленки ПАни-ПТСК. Проводимости пленок с площадью 4 см^2 и толщиной 2 мкм , полученных методом полива на стекле из растворов ПАни основания и ПАни-(ПТСК) $_{0,5}$ в муравьиной кислоте, были измерены двухконтактным методом, и был найден резкий рост проводимости для ПАни-(ПТСК) $_{0,5}$, $\sigma = 0,023\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, по сравнению с недопированным ПАни, $\sigma = 2,9 \cdot 10^{-7}\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Цвет пленок после сушки был разный. Пленка из ПАни-(ПТСК) $_{0,5}$ – зеленая (проводящая форма ЭС), а пленка из ПАни – синяя. На ИК спектре пленки ПАни-(ПТСК) $_{0,5}$ после работы в электрохимической ячейке в режимах ЦВА и гальваностатического заряда-разряда при разных токах в 1 М растворе LiClO_4 в пропиленкарбонате (кривая 3) заметно отсутствие пп SO_3 групп, что может указывать на редопирование в результате замены паратолуолсульфонатных анионов в полимерной матрице на перхлоратные анионы (пп 1095 см^{-1} , обусловленная Cl-O).

Исследование электрохимических свойств ПАни пленок в 1 М LiClO_4 в пропиленкарбонате

Хорошо известны редокс-превращения полианилина, происходящие между недопированным (изолятор) лейкоэмералдином (ЛЭ) и эмералдин солью (проводящая зеленая форма, содержащая половину окисленных атомов азота). В апротонных средах существует второй редокс-переход, связанный с окислением эмералдин соли до непроводящей формы – пернигранилина через интермедиат – окисленную синюю форму, где более половины атомов азота находится в окисленном состоянии [26, 27, 3]. Окислительно-восстановительные превращения, наблюдаемые на ЦВА, соответствуют переходам этих форм.

На ЦВА электрода № 1 (ПАни пленка на Ni фольге) в 1 М LiClO_4 в пропиленкарбонате, представленной на рис. 4 (3 и 6 циклы), присутствуют два анодных (Li^+ и ClO_4^- допирование) и два катодных пика

(Li^+ и ClO_4^- дедопирование) в области потенциалов $-0,4 - +1,1\text{ В}$ [26, 27]. Первый анодный пик с максимумом $+0,1\text{ В}$ характеризует переход из ЛЭ в ЭС, и второй пик ($+0,90\text{ В}$) – переход из ЭС в пернигранилин через промежуточную форму. Катодный пик при $0,8\text{ В}$ соответствует превращению пернигранилиновой формы в эмералдиновую солевую форму, и второй катодный пик при $0,04\text{ В}$ характеризует переход ЭС в ЛЭ [28].

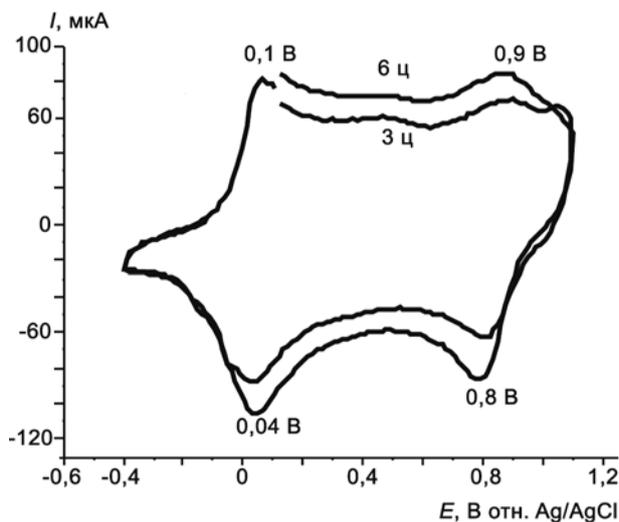


Рис. 4. ЦВА электрода № 1 ПАни/Ni в 1 М LiClO_4 в пропиленкарбонате (сразу же после сборки ячейки), скорость развертки потенциала 50 мВ/с
Fig. 4. CVA for electrode № 1: of PANi/Ni in 1 М LiClO_4 in propylene carbonate (immediately after cell assembling) at 50 мВ/с potential scan rate

Процессы окисления и восстановления в широком диапазоне электродных потенциалов $-0,4 - +1,1\text{ В}$ показывают хорошую обратимость в отличие от поведения ПАни в водных средах, где пернигранилин необратимо гидролизует. Длительное циклирование в потенциодинамическом режиме приводит к существенным изменениям в ЦВА. Анодные и катодные токи растут от цикла к циклу вначале интенсивно, затем медленнее, но постоянно. После выдерживания электрода в течение ночи в электролите при разомкнутой цепи электродные токи первого цикла на ЦВА на следующий день увеличились более чем в два раза. На рис. 5 представлены разрядные кривые электрода № 1 (ПАни пленка на Ni фольге) после 3 суток работы ячейки (циклирование электрода в течение 6 часов в режимах ЦВА, гальваностатического заряда-разряда при разных токах, 18 часов выдерживание электрода в электролите при разомкнутой цепи). Из анализа разрядных кривых видно, что с увеличением токов заряда-разряда удельная емкость электрода падает. В начале разряда током $1,2\text{ А/г}$ наблюдается очень быстрое падение потенциала и разряд начинается от $0,7\text{ В}$. При увеличении тока разряда до $5,8\text{ А/г}$ ячейка начинает разряжаться от $0,4\text{ В}$. Такое поведение пленки ПАни, полученной

поливом из раствора ПАни основания в муравьиной кислоте, по-видимому, связано с ее начальной высокой плотностью (рис. 2, б) и постепенным разрыхлением при циклировании (диффузия электролита в объем пленки).

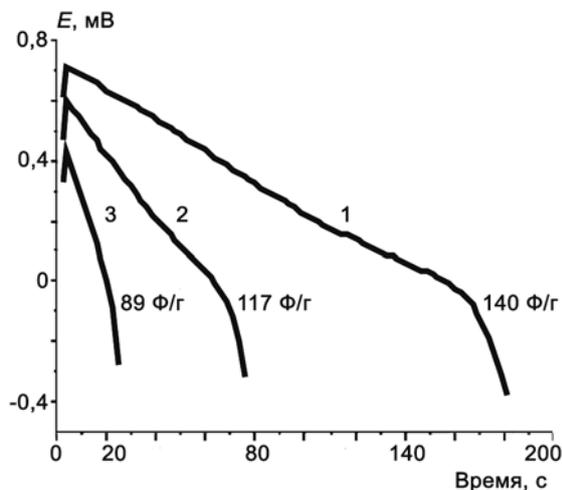


Рис. 5. Разрядные кривые электрода № 1 ПАни при токах заряда-разряда 1,2 А/г (1); 2,3 А/г (2); 5,8 А/г (3) после 3 суток работы ячейки

Fig. 5. Galvanostatic discharge plots for electrode No 1 at charge-discharge current – 1.2 A/g (1); 2.3 A/g (2); 5.8 A/g (3) after 3 days of measurements

При исследовании электрохимических свойств полианилина, предварительно допированного паратолуолсульфокислотой, важно подчеркнуть, что первоначально допирующие анионы ПТСК отличны от анионов, содержащихся в литиевом электролите ClO_4^- . Из ЦВА электрода № 2 ПАни-(ПТСК) $_{0,5}$ /Ni в 1 М LiClO_4 в пропиленкарбонате, представленной на рис. 6, следует, что как анодные, так и катодные токи на порядок выше в сравнении с недопированным ПАни (рис. 4). При этом скорость развертки потенциалов для электрода № 2 ПАни-(ПТСК) $_{0,5}$ /Ni составляла 20 мВ/с, в то время как для электрода № 1 ПАни/Ni – 50 мВ/с. К 7 циклу электрод достигает стационарного состояния, и токи не меняются в течение 3 суток работы электрода. Очень четко видна первая пара пиков, соответствующая окислению ЛЭ в ЭС и восстановлению ЭС в ЛЭ. Вплоть до 1,1 В высокие токи обусловлены зарядением двойнослойной емкости. Из анализа ЦВА можно сделать вывод, что для ПАни в 1 М LiClO_4 в пропиленкарбонате наблюдается преимущественно фарадеевская псевдоемкость, в то время как для ПАни-ПТСК после достижения им стационарного состояния значительный вклад вносит емкость электрического двойного слоя. Емкость электрода № 2, рассчитанная из 7 цикла ЦВА, при скорости развертки потенциала 20 мВ/с составляет 260 Ф/г с кулоновской эффективностью 100%.

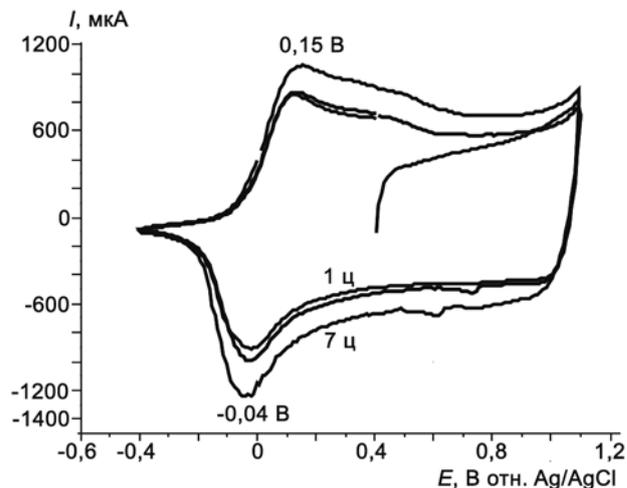


Рис. 6. ЦВА электрода № 2 ПАни-(ПТСК) $_{0,5}$ /Ni в 1 М LiClO_4 в пропиленкарбонате (сразу же после сборки ячейки), скорость развертки потенциала 20 мВ/с

Fig. 6. CVA for electrode No 2: PANi-(PTSA) $_{0,5}$ /Ni in 1 M LiClO_4 in propylene carbonate (immediately after cell assembling) at 20 mV/s potential scan rate

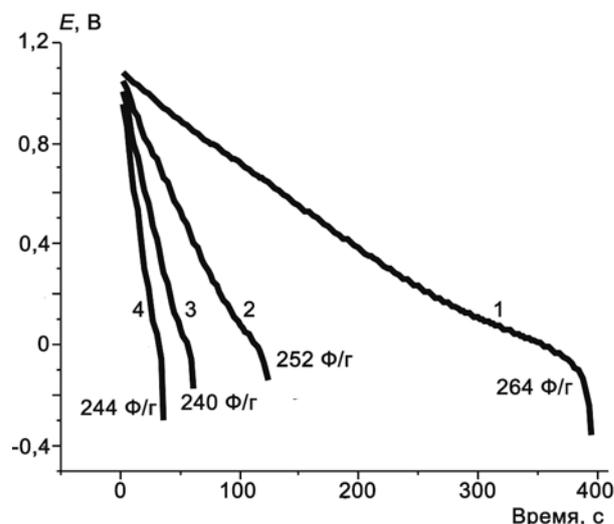


Рис. 7. Разрядные кривые электрода № 2 ПАни-(ПТСК) $_{0,5}$ /Ni в 1 М LiClO_4 в пропиленкарбонате на второй день работы ячейки при токах заряда-разряда 1 А/г (1); 3 А/г (2); 6 А/г (3) и 10 А/г (4)

Fig. 7. Galvanostatic discharge plots for electrode No 2: PANi-(PTSA) $_{0,5}$ /Ni in 1 M LiClO_4 in propylene carbonate at charge-discharge current 1 A/g (1); 3 A/g (2); 6 A/g (3) and 10 A/g (4) on the second day of measurements

Разрядные кривые электрода № 2, представленные на рис. 7, свидетельствуют о том, что увеличение токов заряда-разряда до 10 А/г не приводит к резкому уменьшению удельной емкости электрода – 244 Ф/г по сравнению с 264 Ф/г при токах заряда-разряда 1 А/г. Работа электрода стабильна (рис. 8).

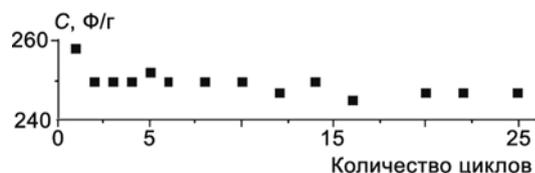


Рис. 8. Изменение разрядной емкости электрода № 2 ПАни-(ПТСК)_{0,5}/Ni в 1 М LiClO₄ в пропиленкарбонате при $I_{зар-разр}$ 3 А/г с 1 по 25 циклы

Fig. 8. Changes in discharge capacity for electrode № 2: PAni-(PTSA)_{0,5}/Ni in 1 M LiClO₄ in propylene carbonate at charge-discharge current of 3 A/g 1 to 25 cycles

Данные, представленные в таблице, показывают резкое повышение электрохимической емкости и кулоновской эффективности ПАни пленок в результате предварительного допирования ПТСК. Особенно важно, что увеличение токов заряда-разряда до 10 А/г не приводит к существенному снижению емкостных характеристик.

Сравнительные изменения значений электрохимической емкости и кулоновской эффективности электродов ПАни/Ni при увеличении токов разряда

Comparison of electrical capacity and coulombic efficiency for PAni/Ni electrodes with increasing of charge-discharge current densities

Электроды	$I_{заряда-разряда}$ А/г	C, Ф/г		η , %
		2 день	3 день	
№ 1 ПАни/Ni	1,2		140	91
	2,3		117	85
	5,8		89	85
№2 ПАни-(ПТСК) _{0,5} /Ni	1	264	Без изменений	96
	3	252		98
	6	240		100
	10	244		100

Редокс-емкость редопированных ПАни-(ПТСК)_{0,5} пленок в 1 М LiClO₄ в пропиленкарбонате существенно выше емкости ПАни пленок в этом же электролите. Предполагается, что ПАни пленка благодаря введению объемного допанта п-толуолсульфонатного аниона на стадии ее формирования имеет более рыхлую структуру. Это приводит к ускорению ионного обмена с более компактным перхлоратным анионом на внутренних катион-радикальных центрах ПАни в литиевом апротонном электролите. При этом структура ПАни пленки, образованная в присутствии ПТСК, не разрушается после анионного обмена и способствует увеличению подвижности перхлоратного аниона, что приводит к возрастанию скорости электродных реакций и, соответственно, удельной емкости электрода ПАни-(ПТСК)_{0,5}/Ni.

Список литературы

- Chiang J.-C. and MacDiarmid A.G. Polyaniline: protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime // *Synthetic Metals*. 1986. Vol. 13, № 1–3. P. 193–205.
- Kong J., Franklin N.R., Zhou C.W. Nanotube molecular wires as chemical sensors // *Science*. 2000. Vol. 287, № 5453. P. 622–625.
- Marcel C., Tarascon J.-M. An all-plastic WO₃ H₂O/polyaniline electrochromic device // *Solid State Ionics*. 2001. Vol. 43 (1). P. 89–101.
- Zhou Y., Qin Z.-Y., Li L. Polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites with core-shell structures as supercapacitor electrode materials // *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55, № 12, P. 3904–3908.
- Li J., Xie H.Q., Li Y., Liu J., Li Z.X. Electrochemical properties of graphene nanosheets/ polyaniline nanofibers composites as electrode for supercapacitors // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196, Iss. 24. P. 10775–10781.
- Yan J., Wei T., Fan Z.J., Qian W.Z., Zhang M.L., Shen X.D., Wei F. Preparation of graphene nanosheet/carbon nanotube/polyaniline composite as electrode material for supercapacitors // *J. Power Sources*. 2010. Vol. 195, Iss. 9. P. 3041–1401.
- Liu S., Liu X.H., Li Z.P., Yang S.R., Wang J.Q. Fabrication of free-standing graphene/polyaniline nanofibers composite paper via electrostatic adsorption for electrochemical supercapacitors // *New J. of Chem*. 2011. Vol. 35, Iss. 2. P. 369–374.
- Gomez H., Ram M.K., Alvi F., Villalba P., Stefanakos E., Kumar A. Graphene-conducting polymer nanocomposite as novel electrode for supercapacitors // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196, Iss. 8. P. 4102–4108.
- Syed A.A. and Dinesan M.K. Poly(aniline): a conducting polymer as a novel anion-exchange resin // *Analyst*. 1992. Vol. 117. P. 61–66.
- Endo Nobutaka, Takeda Yukari, Higa Mitsuri, Matsusaki Koji. Ion-exchange properties of colloidal particle consisting of polyaniline and poly(vinylalcohol) fixed on silica-gel powder // *Analytical sciences*. 2003. Vol. 19. P. 721–725.
- Raudsepp T., Marand M. i, Tamm T., Sammelsegg V., Tamm Ju. Study of the factors determining the mobility of ions in the polypyrrole films doped with aromatic sulfonate anions // *Electrochimica Acta*. 2008. Vol. 53. P. 3828–3835.
- Raudsepp T., Marandi M., Tamm T., Sammelsegg V., Tamm Ju. Influence of ion-exchange on the electrochemical properties of polypyrrole films // *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 122. P. 79–86.
- Osterholm J.E., Cao Y., Klavetter F. Emulsion polymerization of aniline // *Polymer*. 1994. Vol. 35. P. 2902.
- Levon K., Ho K.H., Zheng W.Y., Laakso J., Kama T., Taka T. and Osterhoim J.E. Thermal doping of polyaniline with dodecylbenzene sulfonic acid without auxiliary solvent // *Polymer*. 1995. Vol. 36, Iss. 14. P. 2733.



15. Zhang Zhiming, Wei Zhixiang, Zhang Lijuan, Wan Meixiang. Polyaniline nanotubes and their dendrites doped with different naphthalene sulfonic acids // *Acta Materialia*. 2005. Vol. 53. P. 1373–1379.
16. Khalid M., Tumelero M.A., Brandt Ju.S., Zoldan V.C., Acuña J.J. S., Pasa A.A. Electrical Conductivity Studies of Polyaniline Nanotubes Doped with Different Sulfonic Acids // *Indian Journal of Materials Science*. 2013. Article ID 718304.
17. Khalid M., Acuna J.J.S., Tumelero M.A., Fischer J.A., Zoldan V., Pasa A.A. Sulfonated porphyrin doped polyaniline nanotubes and nanofibers: synthesis and characterization // *J. of Materials Chemistry*. 2012. Vol. 22. P. 11340–11346.
18. Gribkova L.O., Ivanov V.F., Nekrasov A.A., Vorob'ev S.A., Omelchenko O.D., Vannikov A.V. Dominating influence of rigid-backbone polyacid matrix during electropolymerization of aniline in the presence of mixtures of poly(sulfonic acids) // *Electrochimica Acta*. 2011. Vol. 56, No. 10. P. 3460-3467.
19. Skotheim T.A., Elsenbaumer R.L., Reynolds J.R. *Handbook of conducting polymer*. N. Y.: Marcel Dekker, 1997. 11.
20. Zhou Y.-k., He B.-l., Zhou W.-j., Huang J., Li X.-h., Wu B., Li H.-l. Electrochemical capacitance of well-coated single-walled carbon nanotube with polyaniline composites // *Electrochimica Acta*. 2004. Vol. 49. P. 257–262.
21. Pouget J.P., Jozefowicz M.E., Epstein A., Tang J., X., and MacDiarmid A.G. X-ray structure of polyaniline // *Macromolecules*. 1991. Vol. 24, No. 3, P. 779–789.
22. Tang J.S., Jin X.B., Wang B.C., Wang F.S. Infra-red spectra of soluble polyaniline // *Synth. Met.* 1988. Vol. 24. P. 231-238.
23. Baibarac M., Baltog I., Lefrant S., Mevellec J.Y., Chauvet O. Polyaniline and carbon nanotubes based composites containing whole units and fragments of nanotubes // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15, No. 21. P. 4149-4156.
24. Saravanan S., Mathai C.J., Anantharaman M.R., Venkachalam S., Prabhakaran P.V. Investigations on the electrical and structural properties of polyaniline doped with camphor sulphonic acid // *J. of Physics and Chemistry of Solids*. 2006. Vol. 67. P. 1496-1501.
25. Hakansson E., Lin T., Wang H., Kaynak A. The effects of dye dopants on the conductivity and optical absorption properties of polypyrrole // *Synthetic Metals*. 2006. Vol. 156. № 18-20. P. 1194.
26. Morita M. Multicolor electrochromic behavior of polyaniline composite films combined with tungsten trioxide // *Macromol. Chem. Phys.* 1994. Vol. 195. № 2. P. 609-620.
27. Panero S., Passerini S., Scrosati B. Conducting polymers: new electrochromic materials for advanced optical devices // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1993. Vol. 229. P. 97.
28. Marcel C., Tarascon J.-M. An all-plastic $WO_3 \cdot H_2O$ /polyaniline electrochromic device // *Solid State Ionics*. 2001. Vol. 143. P. 89-101.

