

УДК 541(64+13)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА ПОЛИПИРРОЛА И ПОЛИИМИДА

© 2011 г. К. Л. Левин, Н. С. Пшелко

*Учреждение Российской академии наук
Институт высокомолекулярных соединений РАН
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31
Санкт-Петербургский государственный горный институт
199106 Санкт-Петербург, 21 линия, д. 2*

Поступила в редакцию 09.06.2010 г.

Принята в печать 24.01.2011 г.

Исследованы электрохимические свойства композита полипиррола и полиимида с точки зрения перспективности его применения в полимерных устройствах накопления электроэнергии – аккумуляторах и суперконденсаторах. В экспериментах варьировали содержание полипиррола и потенциал поляризации композита. Зарядовое поведение композита характеризовали методами потенциальной ступенчатой амперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии. Полученные результаты обсуждаются с помощью различных физических моделей, учитывающих образование комплексов с переносом заряда и накопление электрической энергии в двойном электрическом слое. Установлена зависимость между типом допирования (катионного или анионного) матрицы наполнителем, а также происхождением способности к накоплению заряда: емкости за счет допирования или за счет запасания энергии в двойном электрическом слое.

ВВЕДЕНИЕ

Полисопряженные полимеры (ПСП) принадлежат к новому классу органических материалов с уникальными электрическими свойствами, такими как высокая электропроводность (до 10^4 См/см для допированного полиацетилена [1]), высокая электроактивность [2], способность образовывать инертные слои на металлических поверхностях [3, 4], и зонной структурой, характерной для полупроводников [5]. Эти свойства представляют исключительный интерес с точки зрения практического использования ПСП [6]. Наиболее перспективны такие области применения ПСП, как экраны электромагнитного излучения [7], антистатические покрытия [8], полимерные батареи и суперконденсаторы [9, 10], коррозионно-защитные покрытия [11], светозлучающие устройства [5].

Полипиррол (ППР), полипифен, полифуран, полианилин (ПАНИ) и полиацетилен (ПАЦ) лучше всех изучены и являются наиболее подходящими кандидатами для практического применения.

Ароматические ПИ были впервые упомянуты в патентной литературе в середине 1960 г. [12]. Эти полимеры весьма привлекательны для электропроводящих композитов из-за их отличной термостабильности, очень хороших механических свойств и высокой устойчивости к воздей-

ствиям окружающей среды [6], поэтому композиты ПСП с ПИ представляют значительный практический интерес. В данной работе в качестве матрицы для композита с ПСП выбрали ПИ на основе пирополимеллитового диангидрида 4,4'-оксидианилина, известный в российской промышленности как ПМ. Дополнительным преимуществом ПИ в качестве матрицы для композита с ПСП с точки зрения накопления заряда является его электроактивность, т.е. способность пленки, нанесенной на электрод, при погружении в раствор, содержащий ионы электролита, и приложении электрического потенциала менять степень своего окисления или восстановления.

Композиты, состоящие из ПСП в качестве наполнителя и ПИ матрицы, имеют лучшие механические свойства, химическую стабильность и электропроводность в широком диапазоне температур, чем сами ПСП. К примеру, температура, при которой сохраняется высокая электропроводность на воздухе, для ППР составляет 523 К, для ПАНИ 453 К [13]. Термостабильность композита ППР–ПИ в тех же условиях превышает 600 К. Композиты такого типа используют в газоразделительных мембранах [15–17]. Композиты ППР–ПИ предлагали к применению в экранах электромагнитного излучения и антистатических покрытиях [6, 18–20], перезаряжаемых батареях [21] и газоразделительных мембранах [22–24]. Эти композиты также имеют повышенную термостабильность [25].

E-mail: levinkl@hotmail.com (Левин Кирилл Львович).

Относительно высокая электропроводность ПСП и способность к накоплению электрического заряда дают возможность использовать их в суперконденсаторах и полимерных батареях [9, 26–28]. Наиболее перспективно применение ПСП в литиевых батареях, чему в последние годы посвящено много публикаций. В частности, было показано, что пленки ППП легко переключаются между анионными и катионными состояниями [29]. Для пленок ППП была обнаружена высокая плотность накопления заряда. Трудность состояла в выборе подходящего материала, находящегося в контакте с материалом катода и анода [29].

Также перспективно использование ПСП в качестве активных материалов в электрохимических суперконденсаторах [30]. Тонкую (менее 100 мкм) пленку проводящего полимера с высокой площадью поверхности электрохимически выращивали на электроде, выполняющем функции коллектора тока. В процессе электрохимического формирования материал электрода можно допировать таким образом, что возникает проводимость либо p , либо n типа. Когда электрод заряжается или разряжается, ионы допанта перемещаются между полимером и межэлектродным промежутком, оставаясь при этом в пределах двойного электрического слоя, сформированного в порах развитой поверхности проводящего полимера. Таким образом, в дополнение к емкости двойного электрического слоя возникает псевдоемкость за счет электрохимического процесса. В результате специфическая емкость материала (емкость на грамм массы) способна принимать очень большие значения (до 400–500 Ф/г). Способ накопления заряда, включающий в себя конденсатор на основе двойного электрического слоя в качестве положительного электрода и допированный полимер в качестве отрицательного электрода, называется гибридным и описан в литературе [31, 32].

Цель настоящей работы – установление закономерностей взаимодействия матрицы и наполнителя в композите ППП–ПИ, что представляет практический интерес для понимания его электрохимического поведения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

В экспериментах использовали полиамидокислоту (ПАК) пирополимеллитового диангида 4,4'-оксидианилина (отечественный аналог – ПМ), изготовленную компанией “DuPont”. Стандартный раствор поставщика представлял собой 25%-ный раствор ПАК в *N*-метилпирролидоне. Все остальные реактивы приобретали в компании “Aldrich”.

Приготовление образцов

Приготовление пленки ПАК на поверхности нержавеющей стали. Пластины из нержавеющей стали марки 410S обрабатывали шкуркой с зернистостью 600 и обезжиривали, помещая в гексан на 5–10 с. ПАК разбавляли ДМАА в 10 раз и перемешивали при 50°C в течение 2 ч. Полученный разбавленный раствор наносили на поверхность пластины в количестве, необходимом для формирования пленки толщиной 15–20 мкм (около 0.5 см³ раствора на 1 см² пластины) и высушивали при 60°C в течение 2 ч. Приготовленные таким образом пластины использовали не позднее 12 ч после высыхания.

Имидизация ПАК. Имидизацию (превращение ПАК в ПИ) проводили химически в растворе, содержащем пиридин и уксусный ангидрид [33], и контролировали спектроскопически [34].

Приготовление образцов с ППП. Электрохимическое нанесение ППП на пластины из нержавеющей стали осуществляли в однокамерной электрохимической ячейке в растворе, содержащем 0.01 М пиррола и 0.1 М гексафторфосфата калия (KPF₆) в ацетонитриле. В качестве прибора, поддерживающего электрохимические параметры, использовали потенциостат-гальваностат “Princeton Applied Research 273 A”. Электрохимическая ячейка состояла из рабочего электрода и противоэлектрода из нержавеющей стали. Насыщенный каломельный электрод использовали как электрод сравнения. В дальнейшем все потенциалы, если не оговорено иное, указаны относительно насыщенного каломельного электрода. Электрополимеризацию проводили при постоянном токе плотностью 1 мА/см². Цепь размыкали после прохождения требуемого количества электричества. В результате анодной свободнорадикальной электрохимической полимеризации поверхность рабочего электрода оказывалась покрытой пленкой ППП черного цвета, адгезированной к его поверхности. После электронанесения пластины с покрытием ППП промывали в ацетонитриле в течение 10 мин и хранили в эксикаторе.

Количество ППП m (г), полученного в процессе электрополимеризации, вычисляли по формуле

$$m = Fk_{el}Q, \quad (1)$$

где F – постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль, k_{el} – электрохимический коэффициент реакции, г моль/Кл², Q – прошедший заряд, Кл.

Значение Fk_{el} , определенное экспериментально, составляло 6.2×10^{-3} г/Кл.

Приготовление образцов с композитом ППП–ПИ. Для приготовления образцов композита ППП–ПИ проводили электрополимеризацию ППП на электроде, предварительно покрытом пленкой ПИ. После получения композита образ-

цы промывали в этаноле и хранили в сухом эксикаторе.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сканирующая электронная микроскопия. Сканирующую электронную микроскопию выполняли на приборе модели “Hitachi S-4000”. На исследуемые поверхности напыляли золото.

Потенциальная ступенчатая амперометрия. Зарядо-разрядные свойства изучали методом потенциальной ступенчатой амперометрии. В процессе экспериментов пленку заряжали при постоянном потенциале E_{ch} в течение времени t_1 . Затем потенциостат переключали на потенциал разряда E_{dch} и фиксировали ток I в процессе разряда как функцию времени t_2 . Измерения проводили на поверхности электрода без покрытия и с покрытиями ПИ, ППР и ППР–ПИ при различных временах и потенциалах заряда. Для выполнения этого эксперимента *in situ* использовали ту же электрохимическую ячейку, в которой синтезировали пленки, не вынимая рабочий электрод из ячейки. После получения пленок ППР перед проведением потенциальной ступенчатой амперометрии они были электрохимически дедопированы. Для дедопирования растворов в ячейке меняли на 0.1 М КРФ₆ в ацетонитриле. Дедопирование осуществляли с помощью замыкания рабочего электрода и противоэлектрода в течение 5 мин. Дедопирование контролировали по току разряда пленки, уменьшающегося от уровня в несколько миллиампер до пикоампер после ~2.5 мин дедопирования. В процессе дедопирования ионы допанта высвобождались из пленки ППР в раствор, что сопровождалось перетеканием электронов во внешнюю цепь. После дедопирования пленку заряжали. E_{ch} выбирали в диапазоне 0.5–2.1 В, $E_{dch} = 0$ В. Количество электричества, отдаваемое пленкой во внешнюю цепь во время разряда, рассчитывали по площади под кривой $I = I(t_2)$. Для выполнения эксперимента использовали потенциостат – гальваностат 273А (“Princeton Applied Research Company”).

Постоянную времени цепи определяли по наклону кривой логарифма тока от времени.

Электрохимическая импедансная спектроскопия. Электрохимическую импедансную спектроскопию выполняли на потенциостате “Series G 750” производства “Gamry”. Для проведения экспериментов использовали однокамерную электрохимическую ячейку, представляющую собой типовую цилиндрическую стеклянную трубку с утолщением для крепления к образцу с помощью металлического зажима. В процессе измерения электрохимического импеданса образец, покрытый исследуемой пленкой, использовали

как рабочий электрод. Электрохимическую ячейку экранировали от электромагнитных помех заземленной металлической сеткой. Эксперименты проводили в диапазоне частот 10^{-2} – 10^5 Гц.

Полное сопротивление ячейки r_{cell} находили из графика Боде, считая его равным модулю импеданса на частоте $1/2\pi$ Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зарядо-разрядные свойства пленок различного типа

Процессы заряда/разряда изучали методом потенциальной ступенчатой амперометрии, заряжая сначала электрод, потом снимая кривую разряда. Эти процессы связаны с накоплением/отдачей энергии в двойном электрическом слое на границе нержавеющей стали–электролит под действием приложенного потенциала. Кривые разряда ПИ на электроде из нержавеющей стали выглядели нелинейно. Ток разряда на электроде с покрытием ПИ составил величину, на ~2 порядка большую, чем для электрода без покрытия (10^{-2} – 10^{-5} А/см² без покрытия, $10^{0.5}$ – $10^{-1.5}$ А/см² с покрытием в течение 0–40 с разряда). По-видимому, это явилось следствием подвижной π -электронной системы молекулы, способной смещаться относительно скелета молекулы и, таким образом, вносить вклад в накопление энергии электрическим полем.

Разрядное поведение ППР значительно отличалось от поведения ПИ. Кривые зависимости тока разряда от продолжительности разряда (в дальнейшем “кривые разряда”) при различных временах заряда t_1 показаны на рис. 1. Значение тока разряда достигало 10 мА/см². Это на 2–2.5 порядка больше, чем для пленки ПИ, что, вероятно, связано с комбинированным (электрохимическим и емкостным) вкладом ППР по сравнению с чисто емкостным вкладом ПИ, а также различной природой емкостного вклада в ПИ и ППР. Для отличия емкостных явлений в двойном электрическом слое от электрохимических вводят понятия “ультраемкости” C_{ul} и “псевдоемкости” C_{ps} . Суммарная емкость C_{tot} равна:

$$C_{tot} = C_{ul} + C_{ps} \quad (2)$$

Кривые разряда пленки ППР приблизительно сохраняли линейность в течение всего времени разряда (рис. 1). С точки зрения электрической эквивалентной схемы это чисто емкостное поведение, поскольку его можно охарактеризовать простейшей RC-цепью, тогда как большие значения токов разряда в противоположность этому как будто указывают на серьезный вклад дедопирования. Пленка композита показала наличие на одном графике двух следующих друг за другом ре-

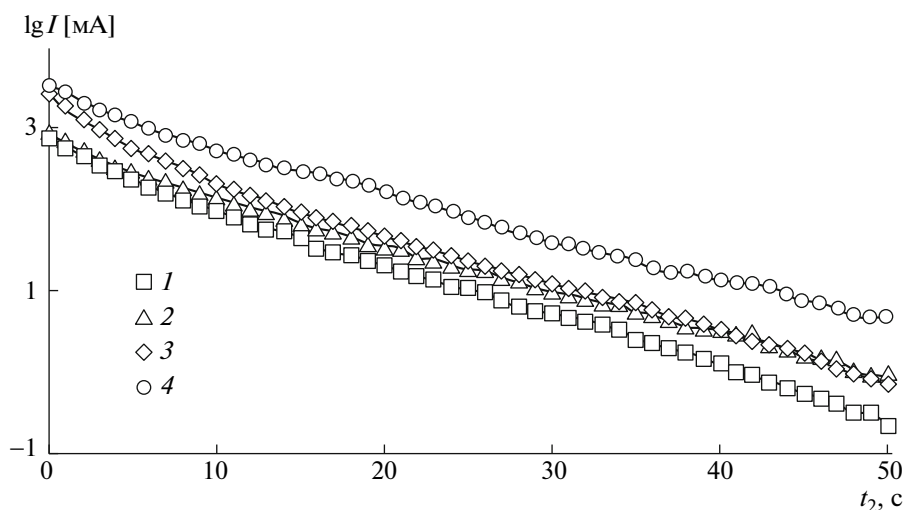


Рис. 1. Зависимость тока разряда от времени разряда для различных времен заряда t_1 пленки ППР на электроде из нержавеющей стали [$E_{ch} = 1.1$ В, 0.01 КРФ₆ в ацетонитриле], $\{1 \text{ мА/см}^2, 500 \text{ с}\}$. $t = 10$ (1), 20 (2), 40 (3) и 80 с (4).

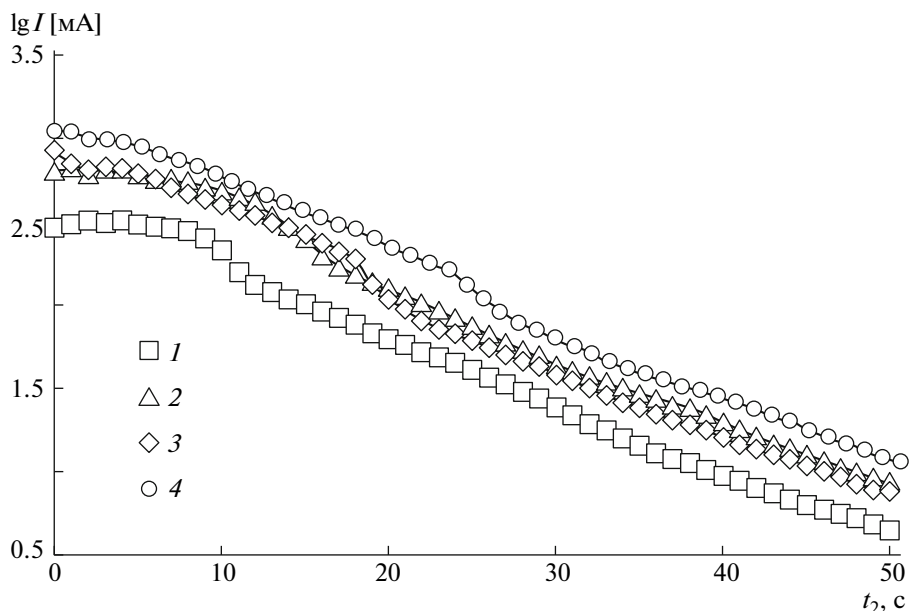


Рис. 2. Зависимость тока разряда от времени разряда при различных временах заряда (t_1) композита ППР–ПИ на электроде из нержавеющей стали, [$E_{ch} = 1.1$ В, 0.01 КРФ₆ в ацетонитриле], $\{1 \text{ мА/см}^2, 500 \text{ с}\}$.

жимов разряда (рис. 2), первый из которых несомненно относился к дедопированию. В начале разряда дедопирование поддерживало разряд с потенциалом, убывающим по нелинейному закону в выбранном масштабе. По прошествии некоторого времени, характеризующегося наличием ступеньки на кривой разряда, кривая приобретает линейный характер.

Электрическая эквивалентная схема режима, в котором осуществлялся контроль дедопирования, показана на рис. 3. Она содержит ответствен-

ную за дедопирование электрохимическую батарею, включенную параллельно конденсатору. Электрический заряд, который может накапливать полимерная пленка, является ее важной характеристикой. Значение этого заряда зависит от заряжающего потенциала. Зависимость электрического заряда, высвобождаемого пленкой во внешнюю цепь Q_{dch} , от E_{ch} приведено на рис. 4. Она имеет экстремальный характер, причем значение максимума для композита ППР–ПИ выше, чем для ППР.

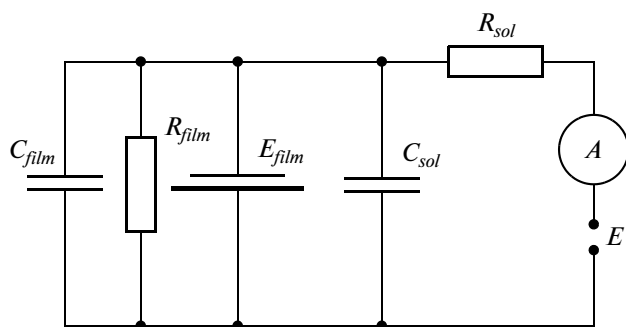
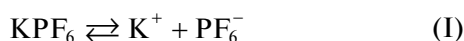


Рис. 3. Эквивалентная электрическая схема: R_{film} – сопротивление полимерной пленки, E_{film} – электрохимический потенциал допированной полимерной пленки, C_{sol} – емкость ячейки и раствора, A – отвечает за контроль тока, E – заряжающее напряжение, контролируемое потенциостатом.

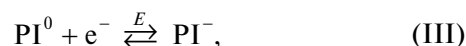
Представляет интерес обсудить эффект ПИ-матрицы на повышение электроемкости в композите с точки зрения электрохимии. Электролит в растворителе диссоциирует как



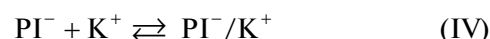
При приложении положительного потенциала ППР допируется:



Здесь под аббревиатурой PP^0 подразумевается фрагмент молекулы ППР, на который приходится дефицит одного электрона. Электрон в приведенной реакции либо поступает во внешнюю цепь, вызывая электрический ток, либо оказывается захваченным ПИ (PI^0):



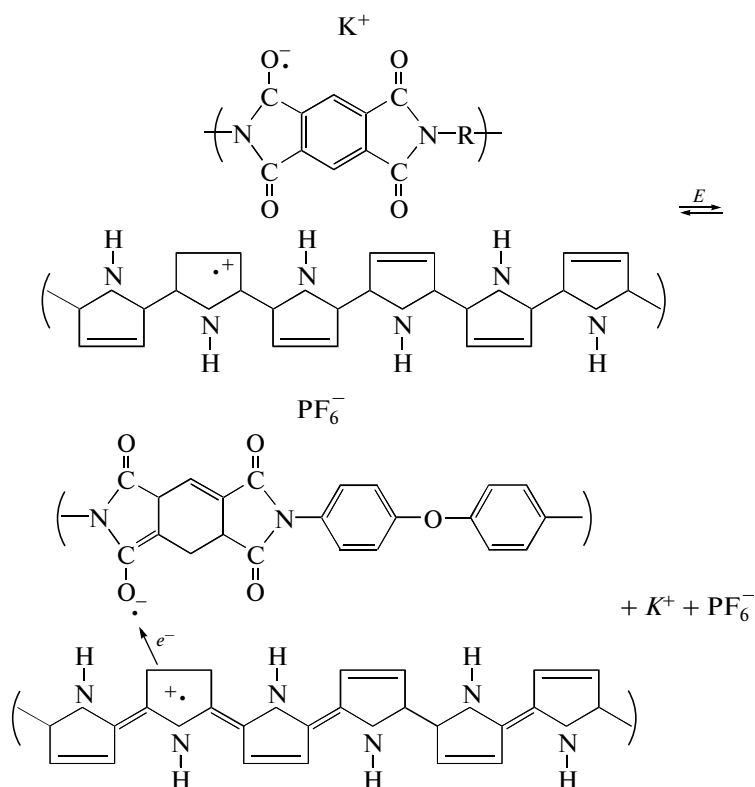
который из соображений электронейтральности также допируется:



В силу особенностей строения молекулы ПИ делокализация заряда между мономерными звеньями отсутствует, и один отрицательный заряд приходится на одно мономерное звено. Также не приводящая к вкладу в ток может иметь место реакция обмена с высвобождением допанта:



как это видно на следующей схеме:



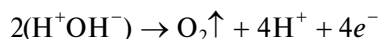
Образование комплексов в реакции (V) было подтверждено спектроскопически [35]. Как видно, само по себе образование комплекса ППР–ПИ, вопреки тому, как считали ранее, не привело к

усилению вклада в псевдоемкость, поскольку в композите выигрыш в количестве электронов не только не наблюдается, но и электрон, выделяемый в правой части (II), может быть поглощен в

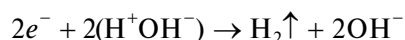
левой (III). Тем не менее, в композите довольно значительно повышается способность к накоплению заряда по сравнению с чистым ППР (рис. 4). Данное различие можно объяснить более высокой степенью допирования ППР ионами допанта в композите благодаря роли ПИ-матрицы в предохранении ППР от окисления кислородом воздуха, улучшению контакта с электродом за счет адгезии, и усиленным вкладом ультраемкости. Как следует из результатов импедансных измерений (см. ниже), именно этот вклад и является определяющим.

Применение композита в защите от коррозии

Повышение потенциала рабочего электрода выше некоторого значения приводило к выделению пузырьков газа на границе композит–электрод и отслоению пленки от электрода. При повышенных анодных потенциалах в промежутке между пленкой и электродом происходило окисление анионов кислорода за счет присутствия в растворе следовых количеств воды согласно реакции



Аналогично на катоде происходило восстановление катионов водорода:



Явление ингибирования ПСП восстановления молекулярного кислорода находит практическое применение в защите от коррозии металлов [36]. Для этой цели используют как прямое облагораживание поверхности с помощью ПСП [36], так и нанодобавки, контролирующие процесс коррозии с помощью одноэлектронных химических реакций [37, 38]. Чем шире окно электрохимической стабильности электрода, т.е. значения потенциалов, при которых пленка не отслаивалась, тем меньше электрод подвержен коррозии. В присутствии ППР окно стабильности электрода, покрытого композитом, расширялось на величину 0.2–0.7 В, что, по-видимому, явилось следствием ингибирования пленкой электрохимических реакций разложения воды, приводящих к коррозии.

Исследование пленок с помощью электрохимической импедансной спектроскопии

Суммарная емкость пленок складывается из низкочастотной C_{lf} и высокочастотной C_{hf} составляющих:

$$C_{tot} = C_{hf} + C_{lf} \quad (3)$$

Электрохимическая импедансная спектроскопия позволяет при отсутствии поляризации на постоянном токе извлечь из выражения (3) со-

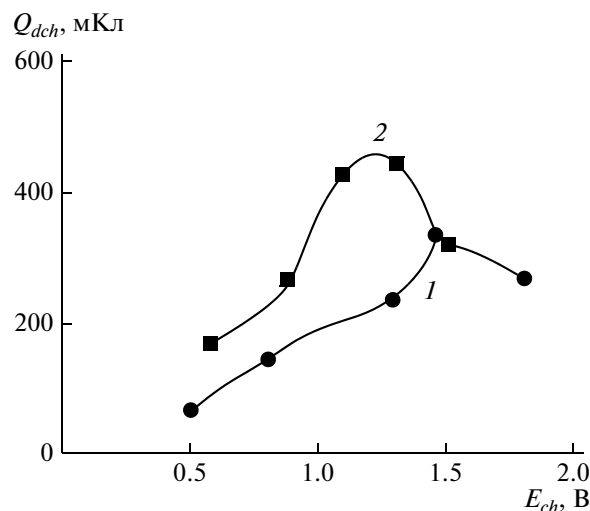


Рис. 4. Зависимость величины электрического заряда, отдаваемого пленкой во время разряда Q_{dch} , от заряжающего потенциала E_{ch} : 1 – ППР, 2 – композит ППР–ПИ.

ставляющую ультраемкости, получая информацию о поляризации молекулы ПИ, связанную с накоплением энергии в двойном электрическом слое. Поскольку амплитуда возбуждающего импульса очень мала (порядка 0.1 В), при отсутствии поляризующего потенциала E_{pol} вклад, вносимый допированием, отсутствует и $C_{lf} = 0$, так как допирование ППР происходит при потенциалах более положительных, чем 0.6–0.7 В. Таким образом, применяя электрохимическую импедансную спектроскопию при $E_{pol} = E_{ocp}$ (ОСР – open circuit potential, так называемый свободный потенциал) измеряется только поляризационная ультраемкость.

Удобство электрохимической импедансной спектроскопии состоит в том, что можно регистрировать ультраемкость как C_{hf} даже в том случае, когда пленка допирована и находится при некоторой поляризации $E_{pol} \neq E_{ocp}$.

Как следует из теории электрохимической импедансной спектроскопии, из графиков Найквиста можно сделать вывод о наличии и структуре поверхности раздела. Идеально барьерная пленка на поверхности проводящего электрода выглядела бы как полуокружность [39]. На практике часто имеет место перекрытие нескольких полуокружностей, наблюдаемое как эллипс или его верхняя часть, что также свидетельствует о барьерных свойствах. Ничего подобного не происходит при исследовании чистой пленки ПИ, график Найквиста для которой представлял собой дугу, содержащую точки всего частотного диапазона (рис. 5), свидетельствуя об отсутствии четкой поверхности раздела и проникновении раствора в достаточно пористую пленку ПИ.

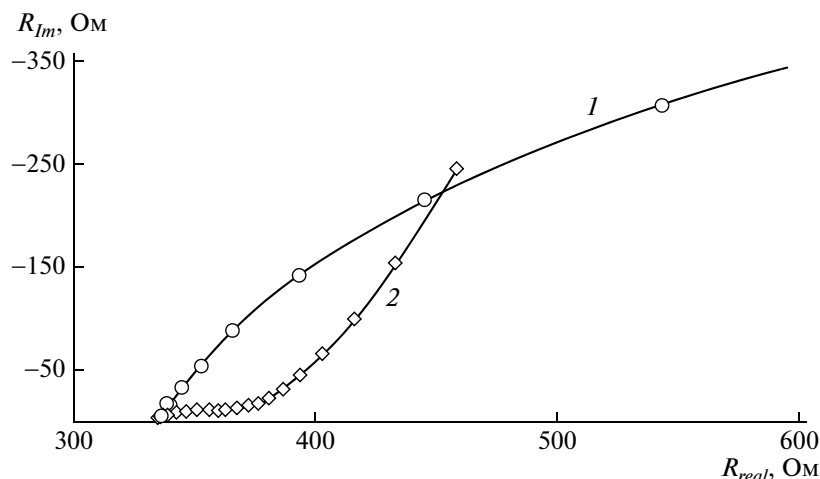


Рис. 5. Графики Найквиста для пленки ПИ (1) и композита ППР–ПИ (2). [0.01 KPF₆ в ацетонитриле]. Время нанесения ППР 100 с при 1 мА/см².

Эквивалентные электрические схемы, соответствующие электродам с различными покрытиями, показаны на рис. 6. Схема электрода, покрытого пленкой ПИ, включала емкость ПИ-пленки C_{PI} , сопротивление ПИ-пленки R_{PI} и сопротивление раствора R_s (рис. 6а). В присутствии ППР график изменялся. В нем появлялась вырожденная до состояния прямой верхняя часть полуокружности (рис. 5), явившаяся следствием появления дополнительной поверхности раздела. В модели, приведенной на рис. 6б, $R_{PPy/PI}$ обозна-

чает сопротивление композита ППР–ПИ, $C_{PPy/PI}$ ответственна за появление дополнительной емкости. Высокочастотная полуокружность указывает на наличие двойного электрического слоя, образовавшегося, по-видимому, в результате появления границы раздела композит–матрица.

Ультраемкость пленок ПИ и ППР

Ультраемкость чистой пленки ПИ изучали, анализируя графики Боде и Найквиста, построенные в диапазоне частот 0.01–10⁵ Гц при приложении потенциала поляризации в диапазоне от 0 В до отслоения. Все измерения проводили на двух идентичных образцах, один из которых поляризовали анодно, а второй катодно, в обоих случаях до отслоения. На рис. 7а видно, что C_{ul} чистой пленки ПИ в зависимости от положительного потенциала незначительно уменьшалась что, вероятно, связано с уширением двойного электрического слоя на границе раздела ПИ–раствор при положительных потенциалах.

Ступенчатое увеличение емкости наблюдали при отрицательных потенциалах. Этот процесс показан на рис. 7. При 0.6–0.7 В происходило восстановление ПИ [40], при этом количество комплексов ПИ⁻–PF₆⁺ возрастало, приводя к увеличению ультраемкости за счет роста диэлектрической проницаемости.

График Найквиста для композита ППР–ПИ как функция положительного потенциала представлен на рис. 8. На графике видна вырожденная до верхней части полуокружность, сохраняющаяся в диапазоне потенциалов 0–0.8 В. Емкость в зависимости от потенциала линейно возрастала

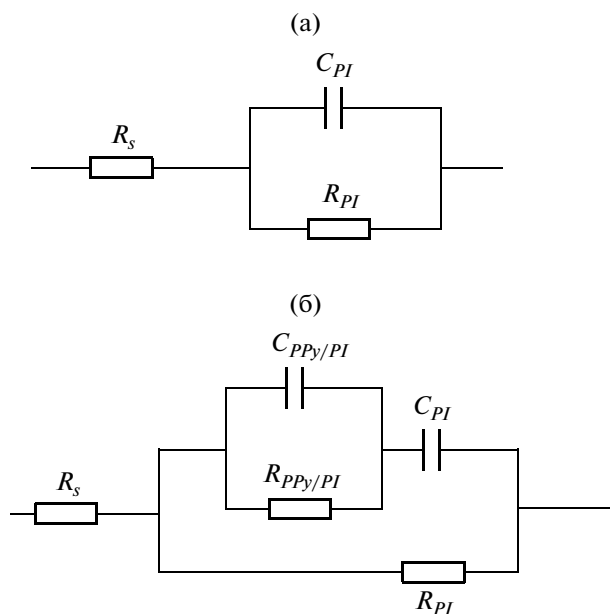


Рис. 6. Эквивалентные электрические схемы, отражающие импедансные свойства электрода из нержавеющей стали с покрытием ПИ (а) и покрытием ППР–ПИ (б).

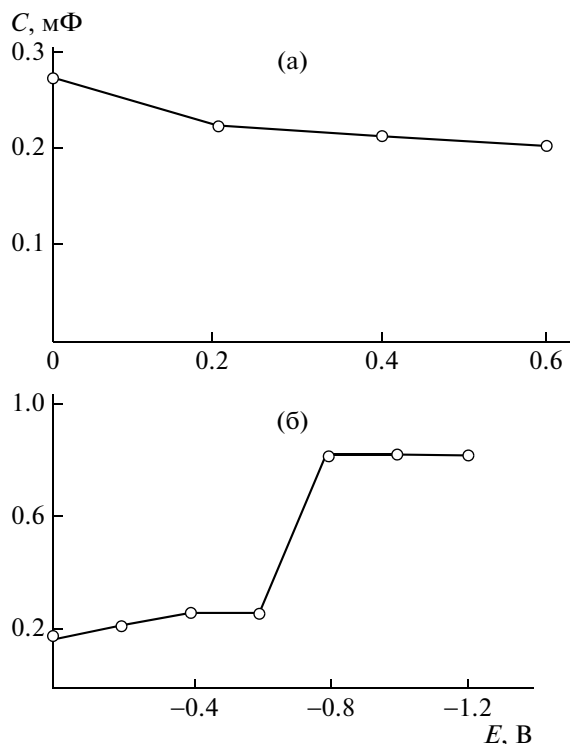


Рис. 7. Емкость пленки ПИ как функция потенциала. а – положительный потенциал, б – отрицательный.

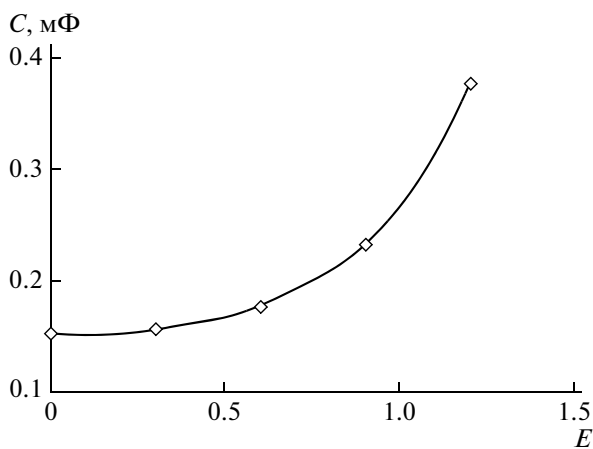


Рис. 9. Емкость композита ППР–ПИ как функция отрицательного потенциала. Время нанесения ППР 100 с при плотности тока 1 мА/см². Здесь и на рис. 10 величина E относительно насыщенного каломельного электрода.

при положительных потенциалах. Такое поведение можно объяснить увеличением числа комплексов $\text{PPRy}^+ - \text{PF}_6^+$ в результате допирования ППР ионами электролита (II), проникающего в композит сквозь поры.

При отрицательных потенциалах емкость композита возрастает по логарифмическому закону

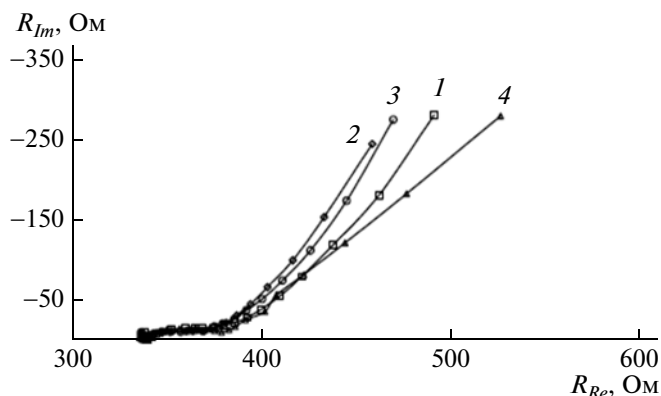


Рис. 8. Графики Найквиста композита при потенциалах поляризации 0 (1), 0,2 (2), 0,4 (3) и 0,8 В (4). Время нанесения ППР 100 с при плотности тока 0,5 мА/см².

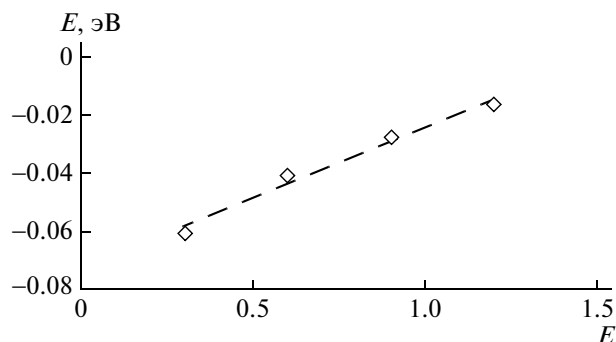


Рис. 10. Энергия активации внутренних вращений полиимидной молекулы как функция приложенного потенциала.

(рис. 9). При отрицательных потенциалах макромолекулярная цепь ПИ, по-видимому, становится менее гибкой в результате ориентации групп $\text{C}=\text{O}^-$ в направлении электрического поля. При этом увеличивается диэлектрическая проницаемость и соответственно поляризационная емкость (ультраемкость). Данную зависимость можно попытаться охарактеризовать количественно в форме закона Аррениуса:

$$N = n_0 \exp \frac{E - \mu}{kT}, \quad (4)$$

где n_0 – концентрация звеньев, способных к ионизации, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, μ – энергия активации формирования комплексов с ПИ. Вычисленное с помощью логарифмирования кривой (рис. 10) значение μ оказалась равным 0,0728 эВ, практически совпадая с энергией активации температурной зависимости электропроводности допированного тем же допантом ППР в диапазоне 5–300 К (0,080–0,085 эВ) [41]. Этот результат объясняется

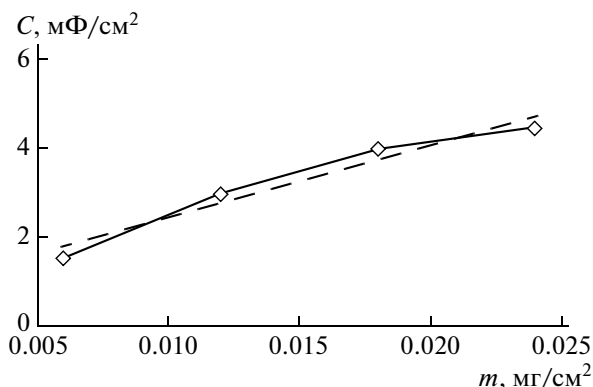


Рис. 11. Емкость композита ППР–ПИ в зависимости от количества ППР.

в рамках модели прыжков с переменной длиной (variable range hopping – VRH) [42], что подтверждает правильность предположения о роли свободных колебаний ионов в температурном поведении емкости.

Ультраемкость композита

Влияние ППР на ультраемкость композита ППР–ПИ изучали с помощью электрохимической импедансной спектроскопии как функцию толщины покрытия, т.е. времени нанесения ППР (рис. 11). График Найквиста менял свою форму, когда возрастало количество ППР (рис. 12). Полуокружность сдвигалась влево вследствие увеличения емкости в пределах от 8.1 мФ/см² (не содержащая ППР пленка ПИ толщиной 20 мкм) до 45 мФ/см² при максимальном количестве ППР, соответствующем времени полимеризации 400 с, свидетельствуя о том, что ультраемкость сильно

возрастала в присутствии ППР, как это видно на рис. 11.

Пористое сопротивление

Внося в раствор два зонда, можно измерить его электропроводность σ . При условии, что электропроводность создается ионами нескольких различных сортов i , она равна

$$\sigma = \sum n_i \mu_i |q_i|, \quad (5)$$

где n_i – концентрация, q_i – заряд и μ_i – подвижность i -го иона.

В пространство между электродами можно поместить мембрану, оказывающую сопротивление движению через нее ионов. Если сопротивление этой мембраны r_{pore} будет намного больше, чем сопротивление раствора r_{sol} ($r_{pore} \gg r_{sol}$), то сопротивление, измеряемое по обе стороны мембраны, будет фактически характеризовать поры мембраны, поэтому может быть названо пористым сопротивлением [43].

Если бы мы имели дело с идеально правильными цилиндрическими порами (рис. 13а), то сопротивление одной отдельно взятой идеальной поры J_{porej} равнялось бы

$$r_{porej} = \rho \frac{d}{A_p} \quad (6)$$

Здесь d – длина поры, A_p – площадь среза поры,

$$A_p = \pi r_{geom}^2, \quad (7)$$

где r_{geom} – геометрический радиус поры, ρ – удельное сопротивление раствора в поре, равное

$$\rho = \sigma^{-1} \quad (8)$$

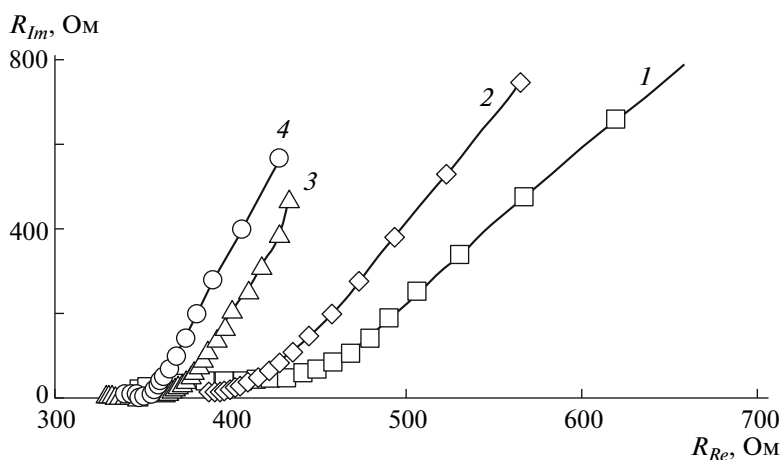


Рис. 12. Графики Найквиста композитов ППР–ПИ при времени нанесения ППР 100 (1), 200 (2), 300 (3) и 400 с (4). $E_{DC} = 0$ В относительно насыщенного каломельного электрода.

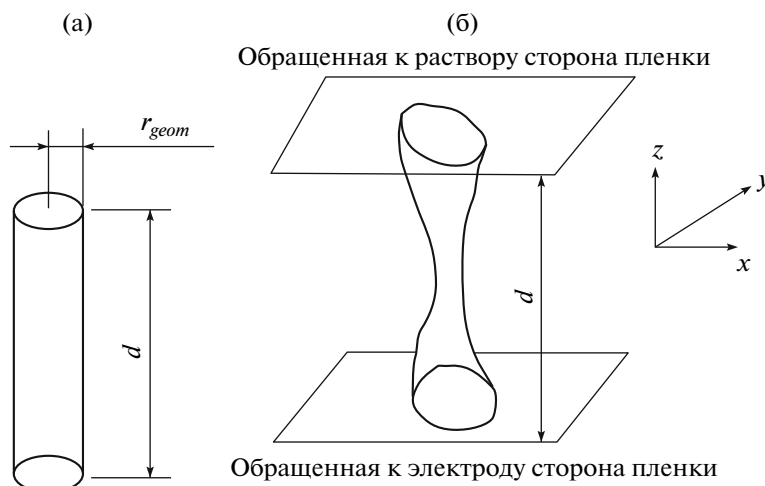


Рис. 13. Изображение идеальной (а) и неидеальной (б) поры.

Если j пора не является идеально цилиндрической (рис. 13б), то ее сопротивление $r_{pore j}$ будет определяться интегралом

$$r_{pore j} = \rho \int_0^d A_p^{-1}(z) dz \quad (9)$$

по аналогии с выражением (6), справедливым для поры, в которой площадь поперечного сечения S не меняется по длине d . В данном интеграле $A_p(z)$ – зависящая от координаты z площадь поперечного сечения поры в направлении, перпендикулярном оси z , d – толщина пленки, ρ – удельное сопротивление раствора в поре. Начало координат совпадает с нижней стороной пленки. Предполагаем “правильную” пору, т.е. такую, в которой для одной координаты z есть только одна проекция сечения поры на ось z (отсутствуют самопересечения). Суммируя сопротивление отдельных пор по индексу j и применяя правило параллельно включенных сопротивлений, находим пористое сопротивление всей пленки:

$$r_{pore}^{-1} = \sum_{i=1}^N r_{pore j}^{-1} \quad (10)$$

Измеренное на малой частоте ($1/2\pi$ Гц) сопротивление ячейки r_{cell} , найденное из графика Боде, можно выразить как

$$r_{cell} = r_{sol} + r_{pore} + r_{pol} \quad (11)$$

В данном уравнении r_{sol} – сопротивление раствора, составляющее около 30 Ом, примерно на порядок меньше, чем r_{cell} , и потому пренебрегаемое; r_{pol} – сопротивление поляризации, примерно рав-

ное или большее по порядку величины, чем r_{pore} . Таким образом, можно считать, что

$$r_{cell} \approx r_{pol} + r_{pore} \quad (12)$$

Зависимость сопротивления композита от количества ППР

При увеличении количества ППР r_{cell} , измеренное при отсутствии потенциала на пленке, уменьшалось. Поскольку при отсутствии потенциала $r_{pol} = 0$,

$$r_{cell} \approx r_{pore} \quad (13)$$

Сопротивление, как следует из рис. 14, уменьшалось почти в 5 раз, когда время нанесения ППР менялось со 100 до 400 с, что может быть связано с ростом пористости композитной пленки с толщиной покрытия. Поры, образующиеся в композитной пленке при нанесении ППР, хорошо заметны при сравнении рис. 15а и 15б. Увеличение диаметра пор с повышением содержания ППР приводит к уменьшению величины $(A_p)^{-1}$ в выра-

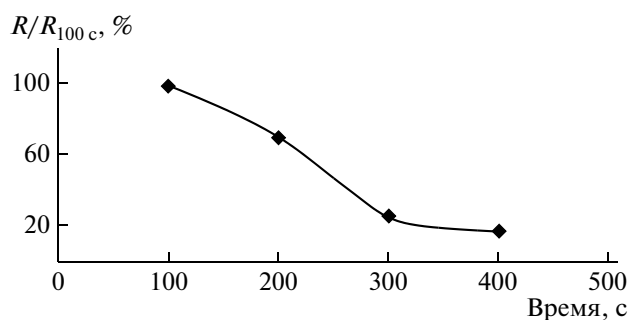


Рис. 14. Относительное пористое сопротивление композита ППР–ПИ как функция содержания ППР.

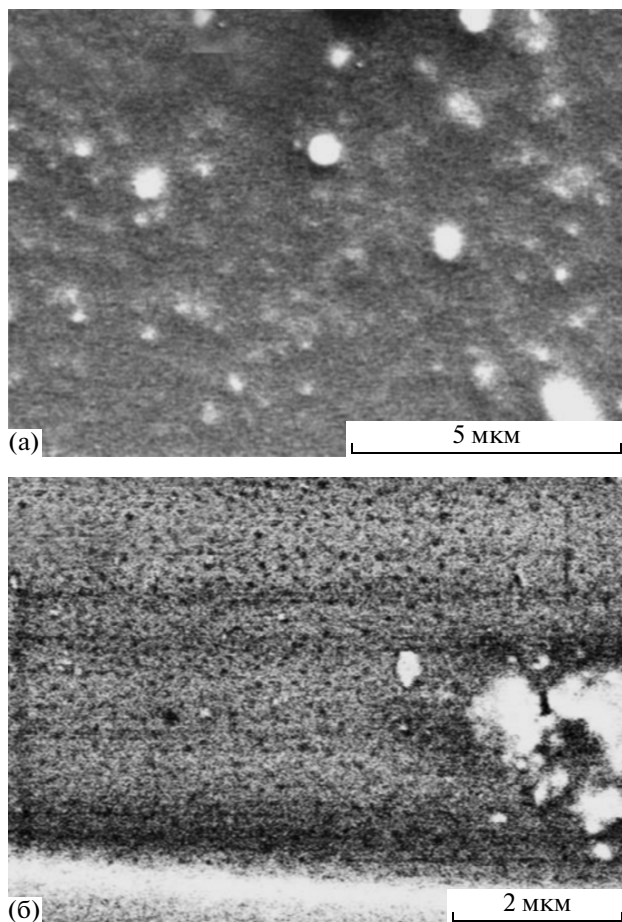


Рис. 15. Структура композита ППР–ПИ при 500 с нанесения ППР. Время имидизации 60 мин. Верхняя поверхность, увеличение 10000 (а) и 30000 (б).

жении (9) и, таким образом, к уменьшению r_{pore}^{-1} (формула (10)).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты эксперимента по изучению зарядо-разрядных свойств композита ППР–ПИ свидетельствуют о существовании двух режимов накопления заряда: допирования–дедопирования и двойного электрического слоя контроля. Вопреки тому, как это считалось ранее, сам по себе факт, что ПИ является электроактивным полимером, скорее уменьшает, нежели увеличивает электроемкость композита в долговременных зарядо-разрядных процессах, связанных с дедопированием (псевдоемкость). Так, ультраемкость (емкость, связанная с двойным электрическим слоем) возрастает очень значительно. Следовательно, композит полипиррола, являющегося “дырочным” проводником, и полиимида, являющегося “электронным” проводником, обладает большими перспективами применения в

суперконденсаторах, нежели в полимерных перезаряжаемых батареях. Данный вывод можно обобщить на любую матрицу и наполнитель, склонные к проявлению противоположных типов проводимости. Напротив, если бы система представляла собой одноименно допированные наполнитель и матрицу, то вклад в ультраемкость оказался бы уменьшенным, а вклад в псевдоемкость увеличенным.

Полученные результаты, как нам кажется, представляют интерес с точки зрения создания комбинированных устройств накопления заряда на основе проводящих полимеров, сочетающих в себе свойства конденсатора и батареи.

Авторы выражают благодарность В.И. Фролову (ИВС РАН), д-ру Джуду Иро (Университет Цинциннати, США) и д-ру Деннису Тальману (Университет штата Северная Дакота, США), а также всем остальным коллегам, чья помощь, обсуждения и обмен опытом принесли неоценимую пользу для данного исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shirakava H., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K., Heeger A.J. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977. P. 578.
2. Handbook of Conducting Polymers / Ed. by T.A. Scotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds. New York: Marcel Dekker, 1998.
3. Shah K., Zhu Y., Iroh J.O., Popoola O. // Surf. Eng. 2001. V. 17. № 5. P. 20012.
4. Iroh J.O., Rajagopalan R. // Surf. Eng. 2000. V. 16. P. 321.
5. Sivaraman R., Clarson S.J., Lee B.K., Stuck A.J., Reinhardt B.A. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. P. 328.
6. Сазанов Ю.Н. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 8. С. 1253.
7. Kaynak A. // Mat. Res. Bull. 1996. V. 31. P. 845.
8. Kohlman R.S., Epstein A.J. // Handbook of Conducting Polymers / Ed. by T.A. Scotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds. New York: Marcel Dekker, 1998. P. 92.
9. Otero T.F., Cantero I. // J. Power Sources. 1999. V. 81–82. P. 838.
10. Panero S., Prosperi P., Bonino F., Scrosati B. // Electrochim. Acta. 1987. V. 32. P. 1107.
11. Iroh J.O., Su W. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 71. P. 2075.
12. Endry G. Pat. 3179630 USA.
13. Handbook of Conducting Polymers / Ed. by T.A. Scotheim. New York: Marcel Dekker, 1980.
14. Moon H., Im G., Soon S. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 67. № 11–14. P. 1863.
15. Su T.M., Ball I.J., Conklin J.A., Huang S.C., Larson R.K., Nguen S.L., Lew B.M., Kaner R.B. // Synth. Met. 1997. V. 84. P. 801.
16. Yanagasita H., Kitamoto D., Haraya K., Nakane T., Tsuchiya T., Koura N. // J. Membr. Sci. 1997. V. 135. P. 121.

17. *Polotskaya G.A., Kostereva T.A., Elyashevich G.K.* // Sep. Purif. Technol. 1998. V. 14. P. 13.
18. *Левин К.Л., Згонник В.Н., Фролов В.И.* // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 10. С. 1702.
19. *Tieke B., Gabriel W.* // Polymer. 1990. V. 31. P. 20.
20. *Selampinar F., Akbulut U., Toppare L.* // Synth. Met. 1997. V. 84. P. 185.
21. *Lu W., Meng X.S., Wang Z.Y.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. P. 4295.
22. *Su T.M., Ball I.J., Conklin J.A., Huang S.C., Larson R.K., Nguen S.L., Lew B.M., Kaner R.B.* // Synth. Met. 1997. V. 84. P. 801.
23. *Yanagasaki H., Kitamoto D., Haraya K., Nakane T., Tsuchiya T., Koura N.* // J. Membr. Sci. 1997. V. 135. P. 121.
24. *Polotskaya G.A., Kostereva T.A., Elyashevich G.K.* // Sep. Purif. Technol. 1998. V. 14. P. 13.
25. *Левин К.Л., Борисова Т.И., Згонник В.Н., Фролов В.И., Ушакова И.Л.* // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 2. С. 357.
26. *Satoh M., Ishikawa H., Amano K., Hasegawa E., Yoshino K.* // Synth. Met. 1995. V. 71. P. 2259.
27. *Arbizzani C., Mastragostino M., Meneghello L.* // Electrochim. Acta. 1996. V. 41. № 1. P. 21.
28. *Panero S., Prosperi P., Bonino F., Scrosati B.* // Electrochim. Acta. 1987. V. 32. № 7. P. 1107.
29. *Hepel M.* // Electrochim. Acta. 1996. V. 41. P. 63.
30. *Ren X., Davey J., Rudge A., Ferraris J., Gottesfeld S.* // Proc. Second Int. Seminar on Double-Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, 1992.
31. *Croce F., Sacchetti S., Scrosati B.* // J. Power Sources. 2006. V. 162. № 1. P. 685.
32. *Novák P., Joho F., Lanz M., Rykart B., Panitz J.-C., Alliata D., Kötzt R., Haas O.* // J. Power Sources. 2001. V. 97–98. P. 39.
33. *Котон М.М., Кудрявцев В.В., Зубков В.А., Якиманский А.В., Мелешко Т.К., Богорад М.М.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2584.
34. *Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А.* Полиимиды — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
35. *Iroh J.O., Levine K.L.* // Eur. Polym. J. 2002. V. 38. P. 1547.
36. *Levine K.L., Tallman D.E., Bierwagen G.P.* // ECS Transactions. 2005. V. 1. № 4. P. 81.
37. *Kendig M., Hon M., Warren L.* // Prog. Org. Coatings. 2003. V. 47. № 3–4. P. 183.
38. *Dennis E. Tallman, Kirill L. Levine, Chavanin Siripiom, Victoria J. Gelling, Gordon P. Bierwagen, Stuart G. Croll* // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 254. P. 5452.
39. *Ross M.J.* Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems. New York: Wiley, 1987.
40. *Haushalter R.C., Krause L.J.* // Thin Solid Films. 1983. V. 102. P. 161.
41. *Levine K.L., Ionov A.N.* GSGA Students Research Meeting. Cincinnati: Univ. Cincinnati, 2002.
42. *Mott N.F., Davis E.A.* Electronic Properties in Non-Crystalline Materials. Oxford: Clarendon Press, 1971.
43. *Levine K., Iroh J.* // J. Porous Mater. 2004. V. 11. P. 87.