

ГИБКИЙ ТОНКИЙ СУПЕРКОНДЕНСАТОР НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА ИЗ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИАНИЛИНА

Панкратов Д. В.¹, Шумакович Г. П.², Горшков К. В.¹, Зейфман Ю. С.¹, Горбачева М. А.¹, Васильева И. С.², Морозова О. В.², Липкин А. В.¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия (123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1), e-mail: lipus57@yahoo.com

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимии им. А. Н. Баха Российской академии наук, Москва, Россия, (119071, Москва, Ленинский проспект, д. 33), e-mail: morozova@inbi.ras.ru

Тонкий и гибкий суперконденсатор был изготовлен с использованием композита из полианилина и многостенных углеродных нанотрубок, в котором в качестве сепаратора использовали гель поливинилового спирта (ПВС) с фосфорной кислотой. Электроактивным материалом электродов симметричного суперконденсатора являлся композит полианилин/многостенные углеродные нанотрубки (ПАНИ/фМУНТ), полученный химической полимеризацией анилина с использованием в качестве окислителя персульфата аммония в кислой среде. Емкость композитного материала состоит из емкости двойного электрического слоя и псевдоемкости электропроводящего полимера. Оптимальное содержание МУНТ в композитном материале для электрода суперконденсатора составляет 20 % весовых. Удельная емкость композита ПАНИ/фМУНТ составляла 480 Ф/г, измеренная методом циклической вольтамперограммы при скорости изменения потенциала 5 мВ/с. Такой тонкий и гибкий суперконденсатор может иметь больше перспектив в качестве устройств для хранения энергии.

Ключевые слова: суперконденсатор, композит, многостенные углеродные нанотрубки, электропроводящий полианилин.

FLEXIBLE THIN FILM SUPERCAPACITOR BASED ON COMPOSITE FROM MULTIWALLED CARBON NANOTUBES AND CONDUCTING POLYANILINE

Pankratov D. V.¹, Shumakovich G. P.², Gorshkov K. V.¹, Zeifman Y. S.¹, Gorbacheva M. A.¹, Vasil'eva I. S.², Morozova O. V.², Lipkin A. V.²

¹National Research centre "Kurchatov Institute", Moscow, Russia (123182, Moscow, Akademika Kurchatova pl. 1), e-mail: lipus57@yahoo.com

²A.N. Bach Institute of Biochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia (119071, Moscow, Leninsky pr. 33), e-mail: morozova@inbi.ras.ru

Thin film and high flexible supercapacitor was fabricated using conducting polyaniline in the form composite with multiwalled carbon nanotubes soaked and solidified in the H₃PO₄ – polyvinyl alcohol gel electrolyte. The composite of polyaniline/MWCNT has been prepared in situ through chemical polymerization of aniline using ammonium peroxydisulfate as oxidant. The total capacitance of the composite consists of pseudo-capacitance produced by the conducting polymer and electrical double-layer capacitance produced by carbon nanotubes. For an optimal use of conducting polyaniline in supercapacitor a special electrode composition with ca. 20 % of MWCNT is necessary. The PANI/MWCNT composite has a specific capacitance of 480 F/g measured of 5 mV/s of scan potential rate. The thin composite supercapacitor promising applications in new kinds of energy storage devices.

Key words: supercapacitor, composite, multiwalled carbon nanotubes, conducting polyaniline.

Введение

В настоящее время портативные электронные приборы и устройства, такие как мобильные телефоны, компьютеры, цифровые камеры и другие гаджеты, становятся все

более мультифункциональными и имеют тенденцию к уменьшению габаритов, толщины, веса, возможности сгибаться и скручиваться, чтобы соответствовать запросам современного рынка. Однако развитие технологий, связанных с источниками электропитания и хранения энергии, до сих пор находится на достаточно низком уровне. Поэтому изготовление источников энергии с малым удельным весом, обеспечивающих при этом большой запас энергии и мощности, обладающих гибкостью, является актуальной и перспективной задачей.

В литературе описаны исследования углеродных сетей из углеродных нанотрубок и нанослоев графена в качестве материала электродов для изготовления гибких суперконденсаторов и батарей [1–3, 5, 6].

Известны два типа суперконденсаторов (СК). Первый основан на емкости двойного электрического слоя, на границе раздела электрод / электролит. В качестве материала электрода обычно используют углеродные материалы, такие как активированный уголь, углеродные нанотрубки и графен. Увеличение удельной емкости такого типа суперконденсаторов возрастает с увеличением удельной площади поверхности материала за счет увеличения его пористости. Однако уменьшение размеров пор приводит к проблеме их заполнения электролитом.

Во втором типе суперконденсаторов, так называемых псевдосуперконденсаторов, емкость основана на фарадеевской реакции на границе раздела электрод / электролит. Материалами электродов таких суперконденсаторов являются оксиды переходных металлов или электропроводящие полимеры. Оксиды металлов имеют высокую удельную емкость, но их использование лимитировано во многом высокой стоимостью или токсичностью. Электропроводящие полимеры также обладающие высокой удельной емкостью, имеют недостаточную химическую обратимость и стабильность в циклах заряд / разряд. Увеличение удельной емкости и стабильности электроактивного материала электрода суперконденсатора достигается за счет комбинации фарадеевской редокс-реакции (псевдоемкостной эффект электропроводящих полимеров) и емкостной составляющей углеродного материала.

Целью работы являлась разработка СК на основе композитного материала из электропроводящего полианилина (ПАНИ) и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ).

Материалы и методы исследования

Материалы. Анилин производства «ХимМед» (Россия), очищенный перед использованием вакуумной перегонкой. Многостенные углеродные нанотрубки «Таунит М» производства «НаноТехЦентр» (Тамбов, Россия) были получены методом химического осаждения паров (CDV) и имели чистоту выше 95 %. Соляная и азотная кислоты «ХимМед» (Россия), персульфат аммония (ICN Biomedicals Inc., США) были использованы без дополнительной очистки. Деионизированная вода была получена на установке «Milli Q» (США).

Методы. Определение структуры групп, входящих в повторяющееся звено полианилина, проводили на ИК-спектрофотометре IR Prestige «Shimadzu» (Япония). Морфологию МУНТ и синтезированных композитов ПАНИ/фМУНТ определяли методом сканирующей электронной микроскопии на приборе «Carl Zeiss» (Германия). Удельную емкость и стабильность синтезированных композитов определяли с использованием метода циклической вольтамперометрии на электрохимическом анализаторе CV-50W «BAS» (США) и гальваностатическим методом в циклах «заряд / разряд» на потенциостате / гальваностате Autolab PGSTAT302.FRA «Metrohm Autolab» (Нидерланды).

Результаты и их обсуждение

1. Получение функционализированных МУНТ.

Исходные МУНТ непосредственно после CVD-процесса являются гидрофобным наноматериалом, что затрудняло получение композита для электродов суперконденсатора. Поэтому была проведена функционализация МУНТ «Таунит М» путем обработки 70 % азотной кислотой при 90 °С в течение 7 часов с последующей многократной отмывкой деионизированной водой. Такая обработка приводит к частичному удалению аморфного углерода (сажи) и металлов катализатора из образца исходного наноматериала. Исследование функционализированных нанотрубок (фМУНТ) методом FTIR-спектроскопии показало, что в результате такой обработки на поверхности фМУНТ образуются карбоксильные группы (пик при частоте 1620 см⁻¹), а также присутствует пик в области 3470 см⁻¹, соответствующий колебаниям ОН-связи.

2. Получение композита на основе полианилина и фМУНТ.

Синтез композитного материала проводили химическим методом на поверхности фМУНТ путем окисления мономера (анилина) персульфатом аммония в кислой среде. Навеску фМУНТ (15 мг) помещали в 5 мл 1 М раствора HCl, вакуумировали в течение 5 минут для достижения смачиваемости внутренней полости углеродных нанотрубок и оставляли под вакуумом на 15 мин. Таким образом, достигалось увеличение рабочей поверхности наноматериала за счет образования двойного электрического слоя во внутренних полостях фМУНТ. Затем дисперсию обрабатывали ультразвуком в течение 1,5

часов в ультразвуковой ванне и добавляли по каплям рассчитанное количество анилина так, чтобы конечное весовое соотношение мономера к фМУНТ в реакционной среде составляло 4:1. Окислитель (персульфат аммония) растворяли в 1 М растворе HCl. Полимеризацию анилина инициировали постепенным (по каплям) добавлением окислителя к смеси анилина и фМУНТ. Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 24 часов. После окончания реакции осадок композита отделяли центрифугированием, многократно промывали деионизированной водой, а затем этиловым спиртом для удаления непрореагировавших соединений и продуктов восстановления окислителя. Полученный композит высушивали при 60 °С до постоянного веса. Выход композита, рассчитанный из исходных весовых количеств мономера и фМУНТ, составлял 90 %. Рассчитанное из этих данных процентное содержание полимера в композите ПАНИ/фМУНТ (4:1) составляло 78 %.

3. Физико-химические характеристики композита ПАНИ/фМУНТ.

Полученный композит был характеризован по следующим основным параметрам: структура групп повторяющегося звена электропроводящего ПАНИ; морфология; удельная емкость и электрохимическая стабильность.

На FTIR-спектре композита ПАНИ/фМУНТ, синтезированного при исходном весовом соотношении мономер/фМУНТ = 4:1, присутствовали максимумы при 1580 см⁻¹ и 1497 см⁻¹, соответствующие колебаниям хиноидиминного и фенилендиаминного фрагментов, входящих в повторяющиеся звено электропроводящего ПАНИ; колебания в области 1310 см⁻¹, соответствующие группам вторичных аминов, и колебания при 820 см⁻¹ и 750 см⁻¹, характеризующие π -замещение ароматического кольца и деформацию хиноидного кольца, соответственно [4].

Распределение электропроводящего ПАНИ в композитном материале при соотношении 4:1 изучали методом сканирующей электронной. На рисунке 1 представлены СЭМ-изображения фМУНТ (А) и композита ПАНИ/фМУНТ (Б). Видно, что на поверхности фМУНТ находится электропроводящий ПАНИ, который достаточно равномерно покрывает поверхность нанотрубок.

Электрохимические исследования композита ПАНИ/фМУНТ проводили методами циклической вольтамперометрии и гальваностатическим методом в циклах «заряд / разряд», по трехэлектродной схеме в 1М H₂SO₄. В качестве токоотвода использовали углеродную фольгу толщиной 0,3 мм, на поверхность которой наносили точно известное количество композита и определяли его емкость. Результаты представлены на рисунке 2. Как видно из рисунка, с увеличением скорости развертки потенциала электрода емкость композита ПАНИ/фМУНТ (4:1) уменьшалась с 427 Ф/г при 5 мВ/с до 275 Ф/г при 100 мВ/с.

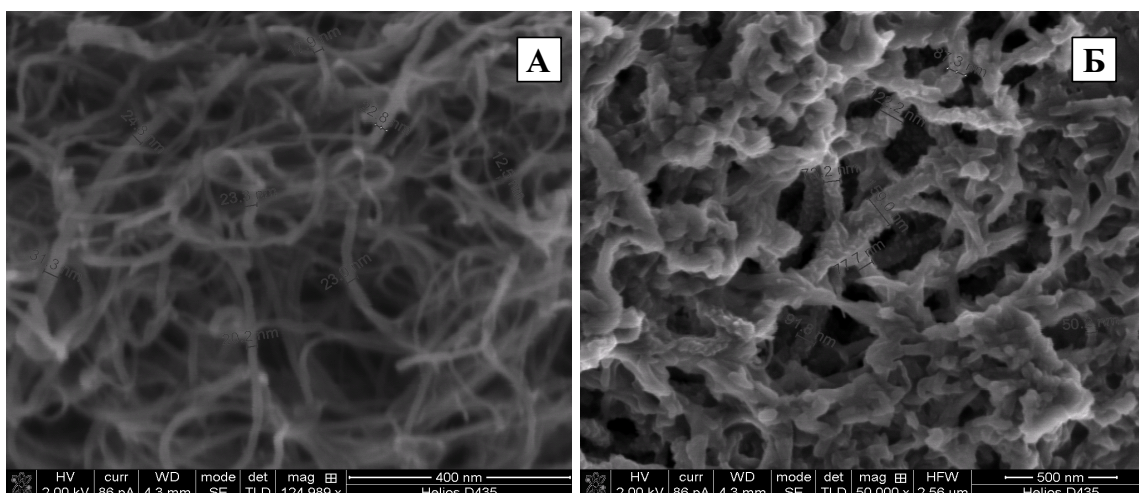


Рисунок 1. СЭМ-изображения фМУНТ (А) и композита ПАНИ/фМУНТ (4:1) (Б).

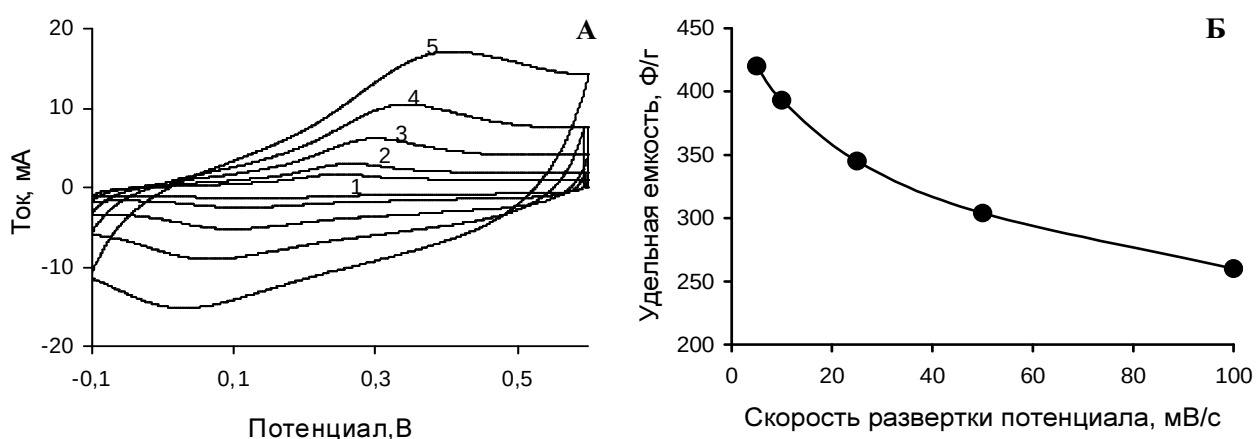


Рисунок 2. Циклические вольтамперограммы (А), записанные на электроде с композитным материалом ПАНИ/фМУНТ (4:1) при разных скоростях изменения потенциала: 1 – 5 мВ/с; 2 – 10 мВ/с; 3 – 25 мВ/с; 4 – 50 мВ/с; 5 – 100 мВ/с. Условия: 1 М H_2SO_4

Зависимость емкости композита от скорости изменения потенциала (Б)

Гальваностатические исследования композита представлены на рисунке 3. Удельная емкость композита ПАНИ/фМУНТ (4:1), рассчитанная из разряда электрода, составляла 334 Ф/г при плотности тока 1,52 А/г композита.

Методом циклической вольтамперометрии, путем многократного сканирования потенциала композитного электрода в диапазоне потенциалов 0,1–0,7 В, была протестирована стабильность композита ПАНИ/фМУНТ (4:1). Емкость композита

практически не изменялась после 1000 последовательных сканирований потенциала (рисунок 4).

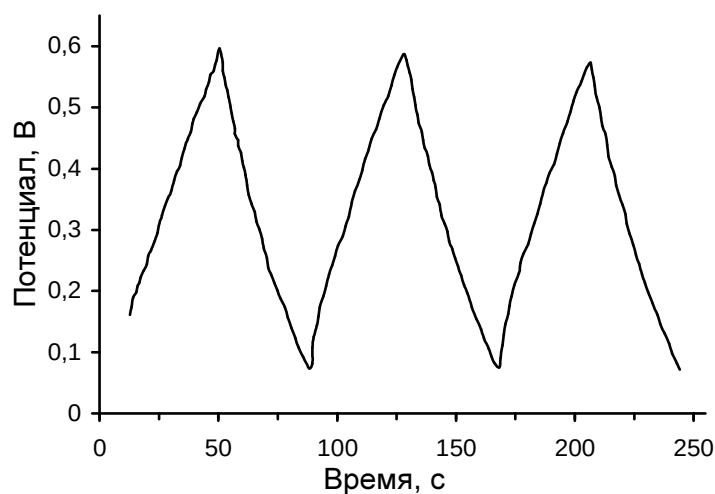


Рисунок 3. Гальваностатические кривые заряд / разряд, записанные на электроде из композита ПАНИ/фМУНТ (4:1). Условия: 1 М H_2SO_4 , плотность тока 1,52 А/г

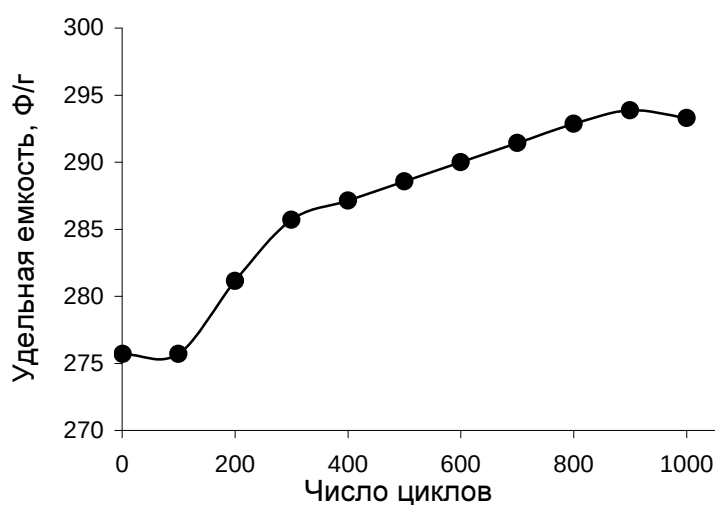


Рисунок 4. Стабильность электрода из композитного материала из ПАНИ/фМУНТ (4:1). Условия: скорости изменения потенциала 100 мВ/с, 1 М H_2SO_4

4. Способ изготовления гибкого тонкого суперконденсатора.

В работе была использована простая симметричная архитектура суперконденсатора: два тонких электрода, изготовленных из композита ПАНИ/фМУНТ, разделенных сепаратором с гелевым электролитом. На полиэтилентерефталатную пленку толщиной 20 мкм (размером 0,5х3 см), нагретую до 90 °С, методом полива наносили спиртовую дисперсию

фМУНТ (1 мг/мл). После испарения спирта на пленке образовывался тонкий сетчатый слой углеродного наноматериала, являющегося токоотводом. Затем поверх слоя углеродного материала наносили известное количество суспензии композита ПАНИ/фМУНТ (4:1) в этиловом спирте (концентрация композита 5 мг/мл), оставляя свободным один край, и высушивали электрод. Для изготовления СК использовали два одинаковых электрода.

Для достижения необходимой гибкости СК в качестве сепаратора был использован гелевый электролит на основе поливинилового спирта и фосфорной кислоты. Такой гель выполняет двойную функцию: служит одновременно электролитом и сепаратором, объединяя их в одном слое. Гелевый электролит готовили следующим образом. Смешивали 1 г ПВС с 10 мл деонизированной воды и оставляли на 12 часов при комнатной температуре, а затем при нагревании получали гомогенный раствор. К полученному гелю добавляли необходимое количество фосфорной кислоты, до конечной концентрации в гелевом электролите 1 М. Полученный горячий раствор гелевого электролита наносили поверх композита на каждый электрод и высушивали до достижения эластичного состояния слоя ПВС. На свободный от композита и сепаратора край каждого электрода наносили контакт из серебряного электропроводящего клея.

Последняя стадия формирования гибкого тонкого СК – прессование двух одинаково изготовленных электродов. На рисунке 6 представлена фотография гибкого суперконденсатора, толщина которого составляла 0,3–0,4 мм, а удельная емкость – 82,7 Ф/г композита.



Рисунок 6. Вид гибкого ультратонкого суперконденсатора на основе композита ПАНИ/фМУНТ и гелевого электролита

Выводы

Таким образом, использование композитов на основе электропроводящего полианилина, углеродных нанотрубок и сепаратора из гелевого электролита позволяет создавать гибкие и тонкие суперконденсаторы, обладающие достаточно высокой удельной емкостью. Такие устройства для хранения энергии могут быть использованы в различных портативных электронных устройствах.

Работа выполнена при поддержке Государственного контракта № 16.516.11.6145 от 10 октября 2011 г.

Список литературы

1. Chmiola J. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer / J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.L. Taberna // Science. – 2006. Vol. 313. – P. 1760-1763.
2. Frackowiak E. Carbon materials for supercapacitor application / E. Frackowiak // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2007. Vol. 9. – P. 1774-1785.
3. Levi M. D. Application of a quartz-crystal microbalance to measure ionic fluxes in microporous carbons for energy storage / M. D. Levi, G. Salitra, N. Levy, D. Aurbach, J. Maier // Nat. Mater. – 2009. Vol. 8. – P. 872-875.
4. Liu W. The role of template in the enzymatic synthesis of conducting polyaniline / W. Liu, A. L. Cholli, R. Nagarajan, J. Kumar, S. Tripathy, F. F. Bruno, L. Samuelson // JACS. – 1999. V. 121. – P. 11345-11355.
5. Simon P. Materials for electrochemical capacitors / P. Simon, Y. Gogotsi // Nat. Mater. – 2008. Vol. 7. – P. 845-854.
6. Yoo J. J. Ultrathin planar graphene supercapacitors / J. J. Yoo, K. Balakrishnan, J. Huang, V. Meunier, B. G. Sumpter, A. Srivastava, M. Conway, A. L. M. Reddy, J. Yu, R. Vajtai, P. M. Ajayan // Nano Letters. – 2011. Vol. 11. – P. 1423-1427.

Рецензенты:

Ярополов А. И., д.х.н., профессор, заведующий лабораторией Федерального государственного учреждения науки Института биохимии им. А. Н. Баха Российской академии наук, г. Москва

Горичев И. Г., д.х.н., профессор кафедры общей и аналитической химии биолого-химического факультета Московского педагогического государственного университета, г. Москва