

Левин Кирилл Львович

канд. хим. наук, старший преподаватель, ведущий исследователь

Рябоконь Дарья Владимировна

старший преподаватель

ФГКВОУ ВО «Военная академия связи им. Маршала

Советского Союза С.М. Буденного»

г. Санкт-Петербург

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТА ПОЛИПИРРОЛА И ПОЛИИМИДА ИМПЕДАНСНЫМ МЕТОДОМ

Аннотация: в статье рассматриваются импедансные характеристики композита полипиррола и полииимида в зависимости от содержания проводящего полимера. Показано, что сопротивление на фиксированной малой частоте растет с увеличением содержания проводящего полимера, что, по-видимому, связано с заполнением проводящим полимером пор внутри полииимиидной пленки.

Ключевые слова: импеданс, полипиррол, полииимид, поры, электрохимическая импедансная спектроскопия.

Введение.

Электрохимическое поведение как инертных, так и электрохимически активных тонких пленок в растворах представляет интерес с точки зрения создания тонкопленочных устройств накопления заряда: полимерных батарей и суперконденсаторов (Lu 1999, Otero 1999, Panero 1987, Arbizzani 1996, Panero 1987), а также коррозионно-защитных покрытий (Iroh 1999). Композит полипиррола (ПП) и полииимида (ПИ) (Levine 2004) показывает окислительно-восстановительные свойства, делающие его перспективным для применения в электрохимических устройствах накопления и хранения электроэнергии.

В данной работе исследовали композит ПП/ПИ методом электрохимической импедансная спектроскопия (ЭИС) для того, чтобы охарактеризовать его

импедансные свойства в зависимости от содержания проводящего полимера (Левин 2011).

Результаты и их обсуждение.

Электропроводность раствора, содержащего ионы нескольких различных сортов i , равна:

$$\sigma = \sum n_i \mu_i |q_i| \quad (1),$$

где n_i – концентрация, q_i – заряд и μ_i – подвижность i^{th} 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} ($r_{pore} \gg r_{sol}$), и в пренебрежении поляризационными эффектами, сопротивление раствора, измеряемое по обе стороны мембраны (в дальнейшем пористое сопротивление), будет фактически характеризовать поры мембраны (K. Levine 2004).

Если бы мы имели дело с идеально правильными цилиндрическими порами то сопротивление одной отдельно взятой идеальной поры j $r_{pore j}$ равнялось бы:

$$r_{pore j} = \rho \frac{d}{A_p}, \quad (2),$$

где d – длина поры, A_p – площадь среза поры, ρ – удельное сопротивление раствора в поре.

Если j пора не является идеально цилиндрической, ее сопротивление $r_{pore j}$ будет определяться интегралом:

$$r_{pore j} = \rho \int_0^d A_p^{-1}(z) dz \quad (5)$$

по аналогии с (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 вектору z , d – толщина пленки, ρ – удельное сопротивление раствора в поре. Суммируя сопротивление отдельных пор по индексу j и применяя правило па-

ралльно включенных сопротивлений, можно найти пористое сопротивление всей пленки:

$$r_{pore}^{-1} = \sum_{j=1}^N r_{pore\ j}^{-1}$$

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

$$r_{cell} = r_{sol} + r_{pore} + r_{pol} \quad (7)$$

В данном уравнении r_{sol} это сопротивление раствора, составляющее около 30 Ом, то есть примерно на порядок меньшее, чем r_{cell} и потому пренебрегаемое. r_{pol} сопротивление поляризации, по порядку величины сопоставимое с r_{pore} . Таким образом, можно считать, что

$$r_{cell} \approx r_{pol} + r_{pore} \quad (8)$$

Приведем зависимости относительного графика пористого сопротивления композита полипиррола (ПП) и полиимида (ПИ) (К.Л. Левин 2011) от содержания ПП (Рис. 1). Видно, что предлагаемая нами величина коррелирует с содержанием ПП: чем дольше время осаждения ПП, тем меньше пористое сопротивление, с выходом на насыщение. Такое поведение, по-видимому, можно объяснить контролем пористости композита за счет проводящего полимера. Наличие ПП вызывает образование дополнительных пор за счет аккумулирования механических напряжений на микроскопическом уровне в матрице композита в процессе его электрохимического насыщения ПП.

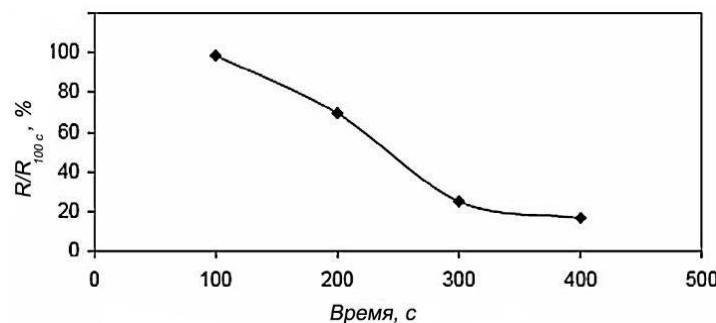


Рис. 1. Относительное пористое сопротивление ПП / ПИ композита как функция содержания ПП

Выводы.

Таким образом показано, что «пористое сопротивление» является характеристикой поперечному переноса заряда через пленку в электролите. Данная величина зависит от параметров пор и специфики взаимодействия с ними ионов, участвующих в процессе переноса заряда.

Полученные результаты, представляют интерес с точки зрения создания устройств накопления заряда на основе проводящих полимеров, сочетающих в себе свойства конденсатора и батареи, в котором композит полипиррола и полиимида может быть использован в качестве активного электродного материала.

Список литературы

1. Arbizzani C., Mastragostino M., Meneghelli L. et. al. (1996). Polymer-based redox supercapacitors: A comparative study. *Electrochimica Acta*. 41, 1, 21–26. DOI: 10.1016/0013-4686(95)00289-Q
2. Iroh J.O., Su W. et. al. (1999) Electropolymerization of pyrrole on steel substrate in the presence of oxalic acid and amines. *J. of Appl. Pol. Sci.* 71, 2173–2184. DOI: 10.1016/S0013-4686(98)00343-0
3. Levine K.L., Iroh J. O. et. al. (2004). Resistance of the Polypyrrole / Polyimide Composite by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Journal of Porous Materials*, 11, 87–95. <https://doi.org/10.1023/B:JOPO.0000027364.19392.d2>
4. Lu W., Sheng Meng X., and Yuan Wang Z. et. al. (1999). Electrochemical behavior of a new electroactive polyimide derived from aniline trimer. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 37, 4295–4301. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0518(19991201)37:23<4295::AID-POLA5>3.0.CO;2-X
5. Otero T.F., Cantero I.(1999). Conducting polymers as positive electrodes in rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*.V. 81–82. 838–841. DOI: 10.1016/S0378-7753(98)00236-5Panero S., Prosperi P., Bonino F., Scrosati B. et. al. (1987). Characteristics of electrochemically synthesized polymer electrodes in

lithium cells-III. Polypyrrole. Electrochim. Acta.. 32, 7, 1007–1011. DOI: 10.1016/0013-4686(87)90025-9

6. Левин К.Л. Электрохимические свойства композита полипиррола и полииимида / К.Л. Левин, Н.С.Пщелко // ВМС. А. – 2011. – 53, 6. – С 906 – 917.