

## ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΩΝ ΒΑΣΙΣΜΕΝΩΝ ΣΕ ΑΓΩΓΙΜΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

**Β. Κωνσταντακόπουλος<sup>1,\*</sup>, Α. Καραντώνης<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

(\*[vaskon89@outlook.com.gr](mailto:vaskon89@outlook.com.gr))

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η ανάπτυξη ηλεκτροδίων από αγώγιμα πολυμερή σε μεταλλικά υποστρώματα με σκοπό την ανάπτυξη ηλεκτροχημικών υπερπυκνωτών. Η παραγωγή των ηλεκτροδίων πραγματοποιείται με ηλεκτροχημικό πολυμερισμό της ανιλίνης με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας, με αποτέλεσμα το σχηματισμό αγώγιμης πολυανιλίνης (PAni) σε υπόστρωμα λευκοχρύσου αλλά και ΜΜΟ (Mixed Metal Oxides). Οι ταχύτατες οξειδοαναγωγικές δράσεις που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια του πολυμερούς και οι οποίες προσιδιάζουν σε φαινόμενα ψεύδο-χωρητικότητας, εμφανίζουν τιμές ανώτερες κατά τάξεις μεγέθους της χωρητικότητας των συμβατικών πυκνωτών. Ακολουθεί χαρακτηρισμός των ηλεκτροδίων με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας αλλά και με καμπύλες φόρτισης – εκφόρτισης.

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια γίνεται όλο και πιο εμφανής η ανάγκη για αξιόπιστη και περιβαλλοντικά φιλική αποθήκευση μεγάλης ποσότητας ηλεκτρικής ενέργειας. Η ανάγκη αυτή προκύπτει τόσο από την γενικότερη τάση για αντικατάσταση των κινητήρων εσωτερικής καύσης των οχημάτων με ηλεκτρικούς κινητήρες, οι οποίοι θα συνδυάζουν μεγάλη αυτονομία και ισχύ, καθώς επίσης και από την διακύμανση της απόδοσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, η παραγωγή των οποίων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από συνεχώς μεταβαλλόμενες συνθήκες και ως εκ τούτου καθίσταται αδύνατη η πλήρης αξιοποίησή τους.

Επομένως κρίνεται απαραίτητη η ανάπτυξη σχετικών συσκευών μετατροπής και αποθήκευσης ενέργειας και από αυτή την άποψη, οι σημαντικότερες συσκευές αυτού του τύπου είναι οι μπαταρίες, οι κυψέλες καυσίμου και οι ηλεκτροχημικοί υπερπυκνωτές.

Οι υπερπυκνωτές εμφανίζουν σημαντικά πλεονεκτήματα όπως ταχύτατη φόρτιση – εκφόρτιση, πολύ μεγάλη διάρκεια ζωής (>100,000 κύκλοι) και υψηλή πυκνότητα ισχύος <sup>[1, 8]</sup> έχοντας προσελκύσει με αυτό τον τρόπο το ενδιαφέρον τόσο του ακαδημαϊκού χώρου όσο και της βιομηχανίας. Ανάλογα με τον μηχανισμό αποθήκευσης φορτίου, οι ηλεκτροχημικοί υπερπυκνωτές μπορούν να ταξινομηθούν ως ηλεκτροχημικοί υπερπυκνωτές διεπιφάνειας, ψεύδο-πυκνωτές και υβριδικοί πυκνωτές <sup>[3]</sup>.

Στην περίπτωση ενός ψεύδο-πυκνωτή, η χωρητικότητα του αποδίδεται από την αποθήκευση του φορτίου στον όγκο ενός οξειδοαναγωγικού υλικού ως απόκριση μιας ταχύτατης οξειδοαναγωγικής αντίδρασης και ως εκ τούτου ονομάζεται ψεύδο-χωρητικότητα.

Τα αγώγιμα πολυμερή αποτελούν μια χαρακτηριστική κατηγορία ψεύδο-χωρητικών υλικών. Τα πολυμερή καθίστανται αγώγιμα μέσω συζευγμένων δεσμών κατά μήκος της ραχοκοκαλιάς του πολυμερούς, που σχηματίζονται μέσω χημικής ή ηλεκτροχημικής οξειδωσης του μονομερούς <sup>[8]</sup>. Ταυτόχρονα με την αντίδραση της οξειδωσης εισάγεται στο πολυμερές και ένας παράγοντας προσμίξεως (dopant ion) <sup>[6]</sup>. Το επίπεδο καθώς και ο τύπος προσμίξεως (p-n doping type – doping level) επηρεάζουν τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του πολυμερούς. Τα πολυμερή που μελετώνται πιο συχνά για χρήση σε υπερπυκνωτές είναι η πολυπυρρόλη (PPy), η πολυανιλίνη (PAni) και παράγωγα πολυθειοφαινών (PTs), όπως για παράδειγμα το EDOT <sup>[5]</sup>.

Η πολυανιλίνη εμφανίζει μια σειρά επιθυμητών ιδιοτήτων που την καθιστούν ιδανική για χρήση

σε έναν ηλεκτροχημικό υπερπυκνωτή, όπως υψηλό επίπεδο προσμείξεως, εξαιρετική σταθερότητα σε περιβαλλοντικές συνθήκες, υψηλή ειδική χωρητικότητα ( $400\text{-}500\text{ F g}^{-1}$  σε όξινο ηλεκτρολύτη) και επιπλέον εμφανίζει καλή αγωγιμότητα (από  $0.1$  έως  $5\text{ S cm}^{-1}$ ) [2].

Ένα σημαντικό μειονέκτημα της πολυανιλίνης είναι η απαίτηση για πρωτόνιο ώστε να φορτιστεί και να αποφορτιστεί σωστά, επομένως η χρήση πρωτικού διαλύτη ή όξινου διαλύματος είναι αναπόφευκτη. Επιπλέον, αρκετά αγώγιμα πολυμερή, συμπεριλαμβανομένης και της πολυανιλίνης, εμφανίζουν μόνο p-τύπο προσμείξεως (p-doping), λόγω του ότι απαιτούνται πολύ αρνητικά δυναμικά για την εμφάνιση n-τύπου προσμείξεως [8].

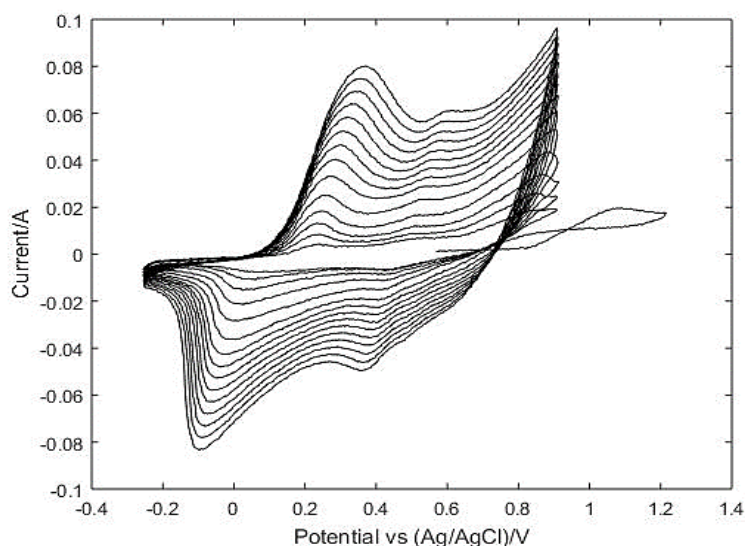
## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η σύνθεση της πολυανιλίνης πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της κυκλικής βολταμμετρίας. Τα όρια του δυναμικού επιλέχθηκαν από  $-0.2\text{ V}$  έως  $0.9\text{ V}$  για τις επιφάνειες του λευκοχρύσου και από  $-0.35\text{ V}$  έως  $1\text{ V}$  για τις επιφάνειες ΜΜΟ, ενώ και στις δυο περιπτώσεις τα όρια του 1<sup>ου</sup> κύκλου εκτείνονταν έως τα  $1.2\text{ V}$ . Τα ηλεκτρόδια συντίθενται κατά τη διάρκεια 15 κύκλων με ρυθμό σάρωσης  $50\text{ mV/s}$ .

Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακό ποτενσιοστάτη BANK Electronik και το κυκλικό βολταμογράφημα καταγράφηκε με κατάλληλο πρόγραμμα σε υπολογιστή. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο Ag/AgCl κορεσμένο με KCl, ενώ ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο άνθρακα. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιείται η εκάστοτε επιφάνεια (Pt ή ΜΜΟ) στην οποία πραγματοποιείται ο πολυμερισμός.

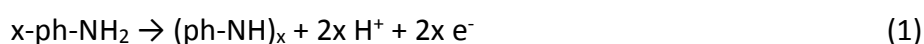
Χρησιμοποιήθηκαν επίσης ανιλίνη (ACS reagent,  $\geq 99.5\%$ ), θειϊκό οξύ (ACS reagent,  $95.0\text{-}98.0\%$ ), υδροχλωρικό οξύ (ACS reagent,  $37\%$ ), αιθανονιτρίλιο ( $\text{CH}_3\text{CN}$  dried, max  $0.005\%$   $\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  ( $98.0\%$ ) και  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  (ACS reagent,  $\geq 99.0\%$ ). Το διάλυμα σύνθεσης ήταν συγκέντρωσης  $1\text{ M}$  ως προς θειϊκό οξύ και  $0.2\text{ M}$  ως προς ανιλίνη.

Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου λευκοχρύσου, όπου πραγματοποιήθηκε ο πολυμερισμός είναι συνολικού εμβαδού  $A_1 = 1.767\text{ cm}^2$ .



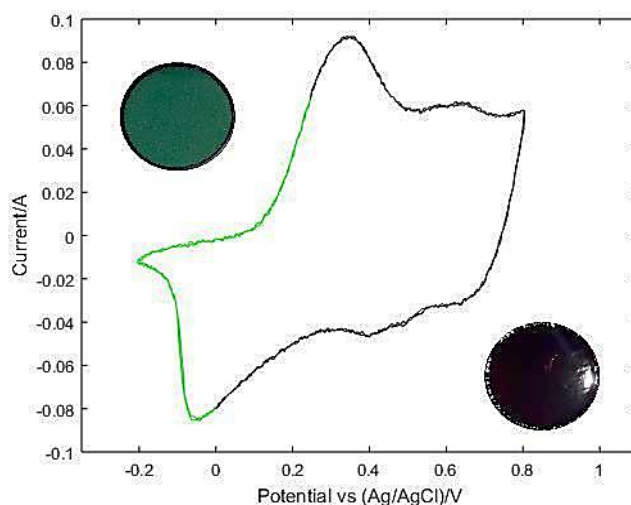
**Σχήμα 1.** Κυκλικό βολταμογράφημα σύνθεσης ηλεκτροδίου πολυανιλίνης σε επιφάνεια λευκοχρύσου.

Η οξείδωση του μονομερούς που οδηγεί στο σχηματισμό της πολυανιλίνης είναι μια διεργασία μεταφοράς δύο ηλεκτρονίων που περιγράφεται από την εξίσωση:



Η παρατηρούμενη αύξηση του ρεύματος ύστερα από κάθε κύκλο υποδηλώνει και την συνεχή αύξηση του πολυμερικού φιλμ στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, Σχ. 1.

Καθώς το πολυμερές της ανιλίνης οξειδοαναγεται, μεταβαίνει από την ανηγμένη στην οξειδωμένη κατάσταση και αντίστροφα, εμφανίζοντας διαφορετικό χαρακτηριστικό χρωματισμό σε κάθε κατάσταση, Σχ. 2.



**Σχήμα 2.** Κυκλικό βολταμογράφημα ηλεκτροδίου Pt-PANI σε ηλεκτρολύτη  $H_2SO_4$  συγκέντρωσης 1 M. Εμφανίζονται τα όρια του δυναμικού στα οποία η πολυανιλίνη μεταβαίνει από την ανοικτή πράσινη στην μαύρη μορφή και εναλλάξ, καθώς και η επιφάνεια του ηλεκτροδίου στις δύο μορφές.

### Φόρτιση - Εκφόρτιση

Κατά τη μέθοδο αυτή, εφαρμόζεται μια σταθερή τιμή δυναμικού κατά τη φόρτιση του ηλεκτροδίου με ταυτόχρονη καταγραφή των τιμών του ρεύματος που διαρρέει το σύστημα συναρτήσεως του χρόνου (potentiostatic charging). Επίσης πραγματοποιήθηκε διαδικασία φόρτισης με σάρωση του δυναμικού με σταθερό ρυθμό. Κατ' αντιστοιχία, κατά την εκφόρτιση του ηλεκτροδίου, εφαρμόζεται σταθερή τιμή ρεύματος και γίνεται καταγραφή των τιμών του δυναμικού που εμφανίζεται στα άκρα του συστήματος συναρτήσεως του χρόνου (galvanostatic discharging).

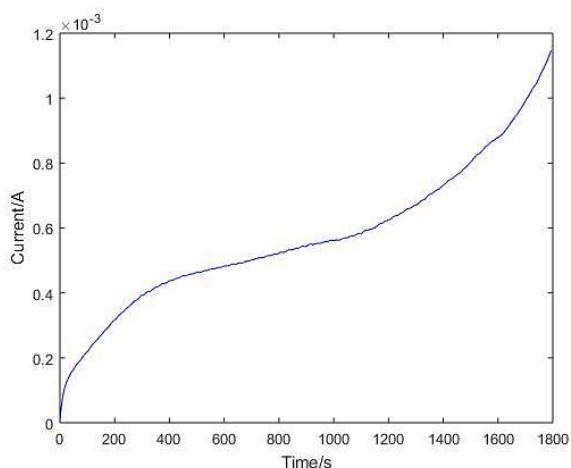
Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές του ηλεκτροδίου Pt-PANI, σε υδατικούς και μη ηλεκτρολύτες. Χαρακτηριστικά αναφέρονται δοκιμές του ηλεκτροδίου σε υδατικό ηλεκτρολύτη  $H_2SO_4$  συγκέντρωσης 1 M, το οξύ το οποίο αποτέλεσε και τον παράγοντα προσμείξεως (dopant ion) για τη σύνθεση του ηλεκτροδίου. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε ηλεκτρολύτη HCl -  $K_3Fe(CN)_6$  συγκέντρωσης 0.5 M ως προς HCl και 0.2 M ως προς  $K_3Fe(CN)_6$  καθώς επίσης και σε ηλεκτρολύτη  $NBu_4PF_6$  συγκέντρωσης 0.15 M, σε αιθανονιτρίλιο.

### Κυκλική βολταμετρία

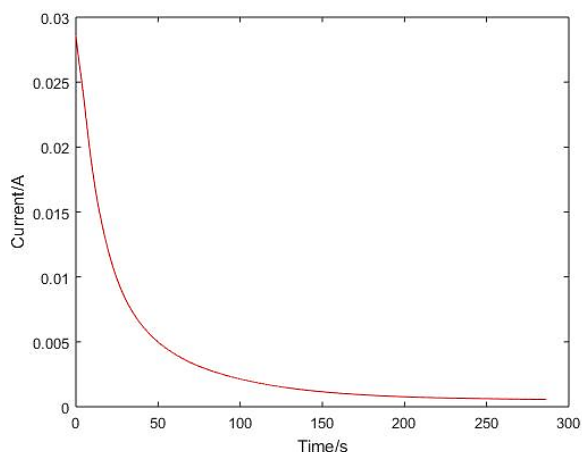
Η κυκλική βολταμετρία είναι ιδιαίτερα χρήσιμη τεχνική κατά τη μελέτη και ανάλυση των υπερπυκνωτών για (i) την εξακρίβωση της σταθερότητας του ηλεκτροδίου (ii) την επιλογή του κατάλληλου ηλεκτρολύτη και (iii) τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων του ηλεκτρολύτη<sup>[4]</sup>. Στο κυκλικό βολταμετρικό πείραμα, το δυναμικό εύρος του δυναμικού πρέπει να είναι μεγάλο και επομένως προτιμώνται οργανικοί ηλεκτρολύτες επειδή οι υδατικοί ηλεκτρολύτες περιορίζουν το εύρος του δυναμικού σε περίπου 1 V, καθώς σε υψηλότερες τιμές δυναμικού πραγματοποιείται η ηλεκτρόλυση του νερού<sup>[1]</sup>. Μέσω της κυκλικής βολταμετρίας εξετάσθηκε η ποιότητα και η αντοχή του φιλμ της πολυανιλίνης μέσα από συνεχείς κύκλους, καθώς το ηλεκτρόδιο Pt-PANI εκτέλεσε 850 συνεχείς κύκλους.

### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Κατά τις δοκιμές φόρτισης – εκφόρτισης, πραγματοποιήθηκε φόρτιση του ηλεκτροδίου σε δυναμικό 1 V (ως προς Ag/AgCl – KCl saturated) αρχικά με απευθείας εφαρμογή του δυναμικού και στη συνέχεια με σάρωση ως το δυναμικό-στόχο με ρυθμό 0.5 mV/s, Σχ. 3 και Σχ. 4.

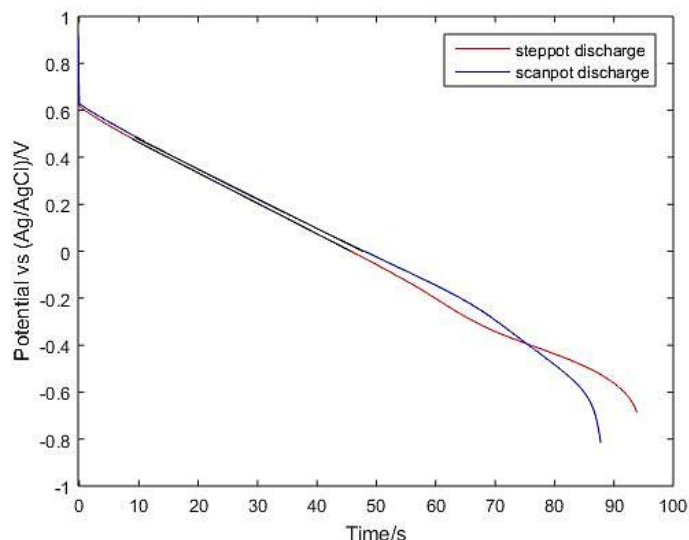


**Σχήμα 3.** Καμπύλη ρεύματος – χρόνου κατά τη φόρτιση σε 1 V με σάρωση, με ρυθμό 0.5 mV/s. Ηλεκτρολύτης  $CH_3CN-NBu_4PF_6$  0.15 M.



**Σχήμα 4.** Καμπύλη ρεύματος – χρόνου κατά τη φόρτιση σε 1 V με απευθείας εφαρμογή του δυναμικού. Ηλεκτρολύτης  $CH_3CN-NBu_4PF_6$  0.15 M.

Και στις δύο περιπτώσεις ακολούθησε γαλβανοστατική εκφόρτιση με  $I_{app} = -10$  mA, Σχ. 5.



**Σχήμα 5.** Καμπύλη αποφόρτισης ηλεκτροδίου Pt-PANI σε ηλεκτρολύτη  $CH_3CN-NBu_4PF_6$ , 0.15 M, για ρεύμα αποφόρτισης  $I_{app} = -10$  mA. Εμφανίζονται ταυτόχρονα η αποφόρτιση του ηλεκτροδίου μετά από φόρτιση με σάρωση καθώς και μετά από φόρτιση με απευθείας εφαρμογή του δυναμικού 1 V.

Παρατηρείται ότι η συμπεριφορά που παρουσιάζει το ηλεκτρόδιο της πολυανιλίνης πλησιάζει αυτή ενός ιδανικού πυκνωτή, εφόσον η αποφόρτιση πραγματοποιείται με σχεδόν γραμμικό τρόπο, Σχ. 5. Μάλιστα, η χωρητικότητα του πυκνωτή μπορεί να υπολογιστεί με ικανοποιητική ακρίβεια με βάση τη σχέση:

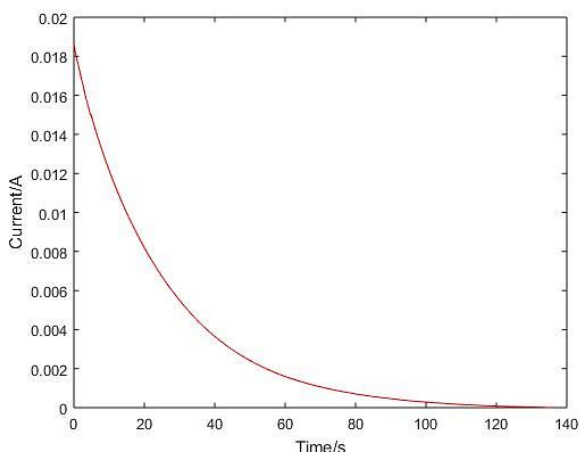
$$C = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V} \quad (2)$$

Στην περίπτωση αυτή, η αποφόρτιση του ηλεκτροδίου περιγράφεται ικανοποιητικά από μια ευθεία γραμμή της μορφής  $y = ax + b$ . Ο όρος  $\Delta V / \Delta t$ , αντιπροσωπεύει την κλίση της ευθείας αποφόρτισης  $a$  και άρα η σχέση (2) μετασχηματίζεται:

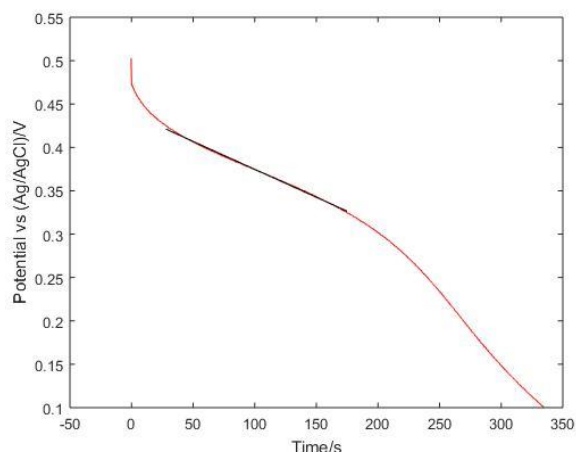
$$C = \frac{I}{a} \quad (3)$$

όπου  $I$  το ρεύμα εκφόρτισης και  $\alpha$  η κλίση της ευθείας που περιγράφει την ιδανική αποφόρτιση. Με βάση τη σχέση (3), η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου υπολογίζεται  $C_1 = 0.77$  F για την φόρτιση με παλμό 1 V και  $C_2 = 0.79$  F για την φόρτιση με σάρωση.

Άντιστοιχα παρουσιάζεται και η φόρτιση – εκφόρτιση για το ηλεκτρόδιο Pt-PANI για όξινο υδατικό ηλεκτρολύτη HCl -  $K_3Fe(CN)_6$ , Σχ. 6 και Σχ. 7. Το  $K_3Fe(CN)_6$  καλείται οξειδοαναγωγικό πρόσθετο (redox additive) και προστίθεται στον ηλεκτρολύτη για την ενίσχυση του χωρητικού χαρακτήρα που εμφανίζει η φαρανταϊκή δράση στο σώμα του πολυμερούς [1].



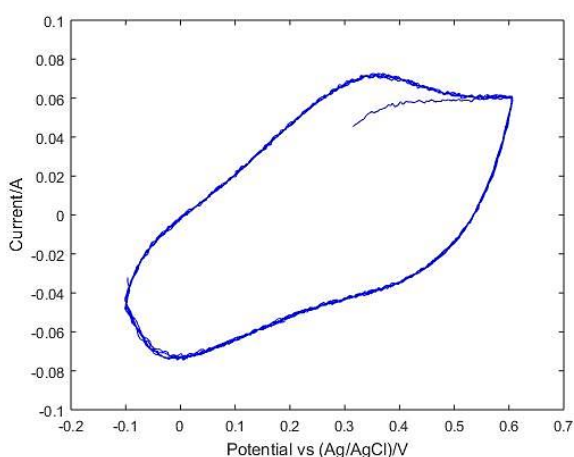
**Σχήμα 6.** Καμπύλη ρεύματος – χρόνου κατά την φόρτιση με απευθείας εφαρμογή του δυναμικού σε 0.5 V. Ηλεκτρολύτης HCl -  $K_3Fe(CN)_6$ .



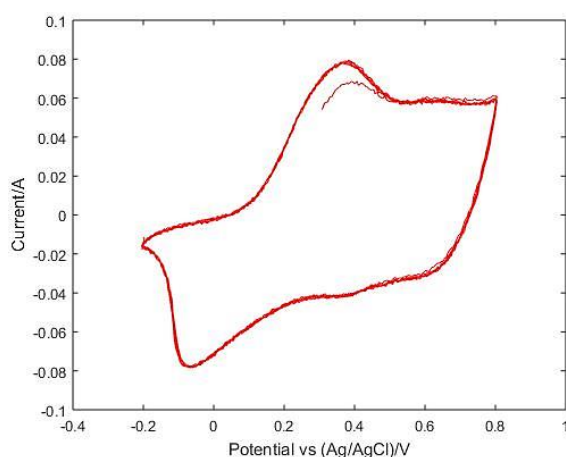
**Σχήμα 7.** Καμπύλη αποφόρτισης σε ηλεκτρολύτη HCl -  $K_3Fe(CN)_6$ , για ρεύμα αποφόρτισης  $I_{app} = -10$  mA.

Από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει ότι, παρόλο το μικρότερο εύρος δυναμικού που εμφανίζουν οι υδατικοί ηλεκτρολύτες, η χωρητικότητα αυξάνεται αισθητά και επίσης μειώνεται και η πτώση τάσης, λόγω της υψηλής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη. Στο συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο η χωρητικότητα υπολογίστηκε, με βάση τη σχέση (3), ίση με  $C_3 = 15.53$  F ενώ η πτώση τάσης αντιστοιχεί σε  $IR_1 = 30$  mV. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η αντίστοιχη πτώση τάσης για ρεύμα αποφόρτισης  $I_{app} = -10$  mA στην περίπτωση του ηλεκτρολύτη  $CH_3CN-NBu_4PF_6$ , 0.15 M αντιστοιχεί σε  $IR_2 = 300$  mV.

Με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας, διαπιστώθηκε και η σταθερότητα του φιλμ αφού εξετάσθηκε κυκλικά ύστερα από 850 κύκλους, Σχ. 8 και Σχ. 9.



**Σχήμα 8.** Κυκλικό βολταμογράφημα ηλεκτροδίου Pt-PANI, ύστερα από 850 κύκλους σε ηλεκτρολύτη HCl συγκέντρωσης 1 M. Όρια σάρωσης -0.1 έως 0.6 V.



**Σχήμα 9.** Κυκλικό βολταμογράφημα ηλεκτροδίου Pt-PANI, μετά από τον πολυμερισμό του σε διάλυμα  $H_2SO_4$ -ανιλίνης. Όρια σάρωσης -0.2 έως 0.8 V.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συμπερασματικά προκύπτει ότι η πολυανιλίνη καθώς και τα υπόλοιπα αγώγιμα πολυμερή εμφανίζουν χαρακτηριστικά που τα καθιστούν υποψήφια για μελλοντικές εφαρμογές ευρείας κλίμακας ως ηλεκτρόδια υπερπυκνωτών. Όμως η εγγενής αδυναμία τους στην εμφάνιση n-τύπου προσμείξεως καθιστά την ανάπτυξη ενός υπερπυκνωτή από αμιγώς αγώγιμα πολυμερή, με ανταγωνιστικά χαρακτηριστικά εξαιρετικά δύσκολη <sup>[2]</sup>. Αυτή η διαπίστωση επιβεβαιώνεται και πειραματικά, και έτσι μια πιθανότερη διάταξη θα ήταν αυτή ενός υβριδικού υπερπυκνωτή, του οποίου τα ηλεκτρόδια θα αποτελούνται από κάποιο αγώγιμο πολυμερές, αλλά και από κάποιο υλικό το οποίο εμφανίζει ψεύδο-χωρητικές ιδιότητες, όπως για παράδειγμα κάποιο οξειδίο μετάλλου (RuO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>) <sup>[7]</sup> ή/και κάποιο υλικό άνθρακα (SWCNT) <sup>[3, 6]</sup>.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Cheng Zhong, Yida Deng, Wenbin Hu, Jinli Qiao, Lei Zhang. Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 7484.
- [2] Narendra Kurra, Ruiqi Wang, H. N. Alshareef. J. Mater. Chem. A. 3 (2015) 7368.
- [3] Guoping Wang, Lei Zhang, Jiujuan Zhang. Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 797-828.
- [4] S. Pruneanu, E. Veress, I. Marian, L. Oniciu. Journal of Materials Science 34 (1999) 2733-2739.
- [5] R. Holze, Y.P. Wu. Electrochimica Acta 122 (2014) 93-107.
- [6] Shiow-Jing Tang, An-Tsai Wang, Su-Yin Lin, Kuan-Yeh Huang. Polymer Journal 43 (2011) 667-675.
- [7] Yingxi Zhang, Shuai Yu, Gaobo Lou, Yalun Shen. J Mater Sci 52 (2017) 11201-11228.
- [8] R. Ramya, R. Sivasubramanian, M.V. Sangaranarayanan. Electrochimica Acta 101 (2013) 109-129.