



**УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ**

**ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИ ИЗВОРИ ЕНЕРГИЈЕ СИСТЕМА  
МЕТАЛ|ЕЛЕКТРОПРОВОДНИ ПОЛИМЕР НА БАЗИ  
ВОДЕНИХ РАСТВОРА**

**-Докторска дисертација-**

**мр. Бранимир З. Југовић**

Београд, 2008.

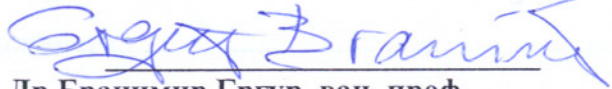
УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
Технолошко-металуршки факултет  
Катедра за физичку-хемију и електрохемију

мр. Бранимир З. Југовић

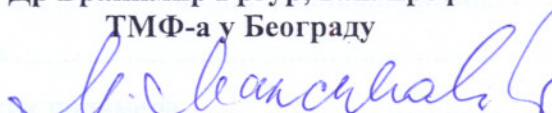
ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИ ИЗВОРИ ЕНЕРГИЈЕ СИСТЕМА  
МЕТАЛ|ЕЛЕКТРОПРОВОДНИ ПОЛИМЕР НА БАЗИ  
ВОДЕНИХ РАСТВОРА

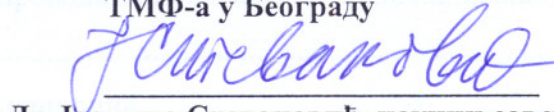
-ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА-

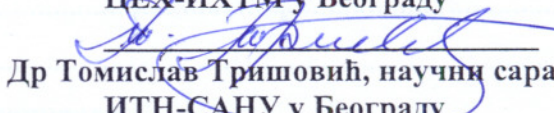
МЕНТОР:

  
Др Бранимир Гргур, ван. проф.  
ТМФ-а у Београду

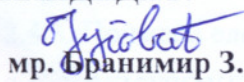
ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:

  
Др Миодраг Максимовић, ред. проф.  
ТМФ-а у Београду

  
Др Јасмина Стевановић, научни саветник  
ЦЕХ-ИХТМ у Београду

  
Др Томислав Тришовић, научни сарадник  
ИТН-САНУ у Београду

КАНДИДАТ:

  
мр. Бранимир З. Југовић

Датум пријаве: 21.10.2005

Датум одбране: 25.12.08.

Београд 2008

## САДРЖАЈ

<b>1. УВОД.....</b>	<b>1</b>
<b>2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1. ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИ ИЗВОРИ ЕНЕРГИЈЕ-ОПШТИ ПРЕГЛЕД.....</b>	<b>4</b>
2.1.1. Делови елекрохемијског извора енергије.....	9
2.1.2. Енергетске карактеристике електрохемијског извора енергије.....	9
2.1.3. Електричне и експлоатационе карактеристике електрохемијског извора енергије.....	10
<b>2.2. ПРИМАРНИ ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИ ИЗВОРИ ЕНЕРГИЈЕ.....</b>	<b>11</b>
<b>2.3. СЕКУНДАРНИ ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИ ИЗВОРИ ЕНЕРГИЈЕ.....</b>	<b>12</b>
<b>2.4. ЕЛЕКТРОПРОВОДНИ ПОЛИМЕРИ.....</b>	<b>15</b>
2.4.1. Откриће електропроводних полимера.....	15
2.4.2. Врсте електропроводних полимера.....	17
2.4.3. Проводљивост електропроводних полимера.....	18
2.4.4. Доповање електропроводних полимера .....	21
2.4.5. Синтеза електропроводних полимера .....	22
2.4.5.1. Хемијска синтеза електропроводних полимера .....	23
2.4.5.2. Електрохемијска синтеза електропроводних полимера .....	24
2.4.6. Полианилин.....	25
2.4.6.1. Различита оксидациона стања полианилина .....	25
2.4.6.2. Синтеза полианилина .....	28
2.4.7. Полипирол .....	31
2.4.7.1. Различита оксидациона стања полипирола .....	31
2.4.7.2. Синтеза полипирола .....	33
2.4.8. Примена електропроводних полимера .....	36
<b>2.5. ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИ ИЗВИРИ ЕЛЕКТРИЧНЕ ЕНЕРГИЈЕ НА БАЗИ ЕЛЕКТРО- ПРОВОДНИХ ПОЛИМЕРА .....</b>	<b>39</b>
<b>3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО.....</b>	<b>52</b>
<b>3.1. ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКЕ ЋЕЛИЈЕ .....</b>	<b>52</b>
<b>3.2. ЕЛЕКТРОДЕ .....</b>	<b>56</b>
<b>3.3. РАСТВОРИ .....</b>	<b>56</b>

---

<b>3.4. ОДРЕЂИВАЊЕ БРЗИНЕ КОРОЗИЈЕ МЕТАЛА .....</b>	<b>57</b>
<b>3.5. ТЕХНИКЕ МЕРЕЊА .....</b>	<b>57</b>
<b>3.6. КРИСТАЛОГРАФСКА АНАЛИЗА .....</b>	<b>58</b>
<b>4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....</b>	<b>59</b>
<b>4.1. СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ПОЛИАНИЛИНА .....</b>	<b>59</b>
<b>4.2. УТИЦАЈ рН ВРЕДНОСТИ РАСТВОРА НА ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ПОЛИАНИЛИНА .....</b>	<b>67</b>
<b>4.3. УТИЦАЈ АНЈОНА НА ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ПОЛИАНИЛИНА .....</b>	<b>77</b>
<b>4.4. ИЗБОР МЕТАЛА ЗА ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИ ИЗВОР ЕНЕРГИЈЕ .....</b>	<b>89</b>
<b>4.5. ИЗБОР ОПТИМАЛНОГ САСТАВА ЕЛЕКТРОЛИТА .....</b>	<b>109</b>
<b>4.6. СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ПОЛИПИРОЛА .....</b>	<b>120</b>
<b>4.7. КАРАКТЕРИСТИКЕ РЕАЛНОГ АКУМУЛАТОРА .....</b>	<b>137</b>
<b>5. ЗАКЉУЧАК.....</b>	<b>143</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>146</b>

---

*Захваљуем се ментору проф. др Бранимиру Грџуру на искреној и несебичној помоћи и подршци коју ми је пружио од самог почетка и током израде овог рада.*

*Такође, захваљујем проф. др Миодрагу Максимовићу на садржајним дискусијама и исцрпним коментарима који су ми помогли у коначном уобличавању дисертације. Захваљујем се др Јасни Стевановић и др Томиславу Тришовићу на пријатељској подршци и корисним сугестијама.*

*Б. Ј.*

## ИЗВОД

У овом раду су испитане могућности примене полимера полианилина (ПАНИ) и полипирила (пПу) као катодних материјала у комбинацији са анодама од Zn, Mg и Al за потенцијалну примену у електрохемијским изворима струје (ЕИЕ). ПАНИ и ППу су полимеризовани електрохемијским поступком у раствору одговарајућег мономера и HCl и окарактерисан техником цикличне волтаметрије. Показано је да електрода на бази пПу, и ако поседује добре електрохемијске карактеристике, није погодна за употребу у ЕИЕ услед интензивне деградације полимера. Резултати испитивања електроде на бази ПАНИ указали су на постојање две форме ПАНИ (емералдин и пернингранилин), као и на деградацију ПАНИ. Испитан је утицаја рН вредности и различитих анјона на деградацију ПАНИ са циљем избора погодног електролита за ЕИЕ и његове даље оптимизације. Изабран је електролит хлорид/цитрат при рН ~ 5 јер је у овом раствору утврђена смањена корозија испитиваних метала. Даљим испитивањима, показано је да је једино Zn могуће користити у ЕИЕ.

Испитано је и оптимизовано у реалним условима понашање електрода од ПАНИ и Zn у раствору хлорид/цитрат. Утврђено је да је искоришћење струје по Zn око 95% за струје веће од  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ , па је у реалном систему, радна површина ПАНИ електроде била пет пута већа. Добијене су добре напонске карактеристике током 20 циклуса рада, а напон отвореног кола је био стабилан у току десет дана и износио је око 1.4 V. Утврђено је да је самопражњење овог система око 1.5 % дневно, што је у складу са самопражњењем система са полианилинским електродама.

**кључне речи:** полианлин, полипирол, цинк, цитрати, секундарни извор енергије

---

## APSTRACT

The possible application of polyaniline (PANI) and polypyrrole (pPy) as cathodic materials combined to Zn, Mg and Al as anodic materials in electrochemical power sources were investigated. Electrochemical polymerization of PANI and pPy was performed from HCl solution containing suitable monomer while cyclic voltammetry technique was used for characterization. It was shown that, apart from its good electrochemical characteristics, pPy electrode was not suitable for use in electrochemical power sources, due to intensive degradation. It was observed that PANI existed in two different forms emeraldine and pernigraniline salt and that degradation of PANI occurred as well.

Influence of pH and various anions on degradation of PANI was investigated in order to choose electrolyte for electrochemical power sources and its optimization. It was shown that in chloride/citrate electrolyte at pH~5, because on this pH values is reduced corrosion of investigated metals. Further investigation was shown that only Zn can be used in electrochemical power sources.

Behavior of the real system PANI and Zn electrode was investigated and optimized in chloride/citrate electrolyte. It was observed that current efficiency for Zn was about 95 % for current greater than  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ , and because of that, in the real system working area of the PANI electrode was five times greater than Zn electrode. For such system, good voltage characteristics during working 20 cycles were obtained. The open circuit voltage of 1.4 V was stable during 10 days. It was observed that the self discharge of the system was about 1.5 % per day, which is in accordance to the self discharge of systems with PANI electrode.

key words: polyaniline, polypyrrole, zinc, citrate, secondary power sources

---

## 1. УВОД

---

---

Откриће доповања метала полиацетиленом довело је до интересовања за примену полимера при конструкцији ЕИЕ. Електропроводни полимери, захваљујући својој способности реверзибилне оксидације (доповање) и редукције (дедоповање) анјонима, се могу применити као електродни материјали у примарним и секундарним изворима електричне енергије. Веома занимљиво електрохемијско оксидо-редукционо понашање проводних полимера довело је до примене ових полимера као активног електродног материјала у батеријама. Један од таквих полимера је и полианилин (PANI) који је веома занимљив услед јединственог преноса наелектрисања уз интересантно електрохемијско понашање у воденим растворима и његове особине да нема штетан утицај на животну околину. Услед ових особина све је више покушаја у развоју батерија велике енергетске густине које би као полимер користиле управо полианилин као електропроводни полимер.



Данас је примена углавном базирана на апротонске органске електролите и анодне материјале на бази литијума, пошто овакви системи имају висок напон у односу на комерцијализоване ЕИЕ. Електролити на бази водених раствора и аноде од цинка такође имају низ значајних предности. Пре свега, избегнута је осетљивост на влагу и потреба рада у инертној атмосфери, карактеристична за литијумске системе. Синтеза полианилина је могућа у воденим растворима хемијским или електрохемијским методама, припрема електролита је знатно једноставнија, а констукција ћелије неупоредиво једноставнија него код литијумских система.

Електрохемијски извори енергије на бази цинка и полианилина и водених раствора имају обећавајуће карактеристике, али су веома мало испитани. У овом раду је испитивана, синтеза полианилина и његове електрохемијске карактеристике као проводног полимера са циљем добијања електрохемијских извора енергије бољих карактеристика него ЕИЕ кије се већ користе.

Логично питање које се намеће је, који су то критеријуми који одређују да ли електрохемијски извор енергије добар. *P. Rüetschi* је предложио три критеријума који су у литератури познати као три Е критеријума [1]:

- енергија (велики садржај енергије по јединици масе и запремине)
- економичност (мали трошкови коштања, мало издржавање током употребе, дуг период рада)
- заштита животне средине (извор енергије без токсичних материјала, сигуран по околину, велике поузданости и лак за рециклацију).

У овом раду су испитивани услови електрохемијске синтезе мономера анилина и пирила на угљеничним и композитним материјалима. Након одређивања оптималних услова синтезе, одређен је и утицај величине и карактера допанта на електрохемијске особине модификованих материјала. Тако добијени електропроводни полимер (ЕПП) је у даљим испитивањима коришћен за испитивање кинетике катодних и анодних реакција метал (цинк, алуминијум, магнезијум) | ЕПП на бази водених раствора. Испитана је кинетика реакције растварања и талочења цинка у различитим електролитима као анодног материјала секундарног извора енергије, односно кинетика растварања алуминијума и магнезијума као анодних материјала примарних извора енергије и кинетика доповања и дедоповања ЕПП као катодних реакција примарних и

секундарних извора енергије. Секундарни извори енергије који су показали потенцијално добре карактеристике, је даље испитан утицај циклизирања на капацитет. Крајњи циљ ове тезе је конструкција електрохемијског извора енергије и испитивање његових особине у поређењу са комерцијално доступним системима.

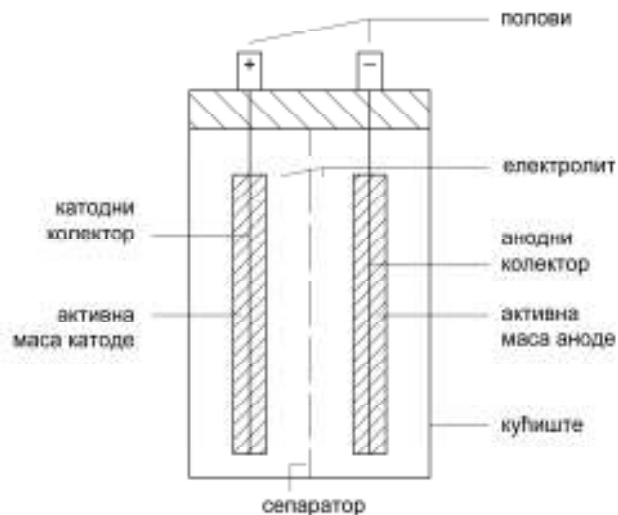
## **2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО**

---

---

### **2.1. ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИ ИЗВОРИ ЕНЕРГИЈЕ - ОПШТИ ПРЕГЛЕД**

Електрохемијски извор енергије (ЕИЕ) је електрохемијски систем који конвертује енергију хемијске реакције у електричну енергију у облику једносмерне струје ниског напона. Електрохемијски реактор у коме се одиграва ова трансформација се у свакодневном животу назива батерија или акумулатор. Исправна терминологија је да се овај конвертор сматра електрохемијским или галванским елементом, док батерија представља скуп од два или више редно, паралелно или редно-паралелно везаних електрохемијских елемената. На слици 2.1. је дат шематски приказ електрохемијског елемента.



Слика 2.1. Шематски приказ електрохемијског елемента

Промена Гибсове енергије за хемијску реакцију која се у ЕИЕ одиграва је негативна, али се реакција не одиграва директно у јединственој реакционој зони, већ на два пола ЕИЕ, негативном и позитивном. На половима ЕИЕ се одигравају истовремено две електрохемијске реакције супротног смера, реакције оксидације и редукције. Резултат одигравања ових реакција је протицање струје преко полова, односно кроз спољно електрично коло. Вредна особина ЕИЕ је да се у њему "чува" и по потреби користи хемијска енергија. Због тога се ЕИЕ могу поделити у две групе: примарне и секундарне. Примарни галвански елементи се експлоатишу једнократно док се реактанти не истроше. Секундарни галвански елемент или акумулатор који се након утрошка реактаната обрнутим електрохемијским процесом, односно пуњењем доводе у стање пре експлоатације.

### 2.1.1. Делови електрохемијског извора енергије

Електрохемијски извор енергије се састоји од: кућишта, електрода (анода и катода) коју чине активна маса и носач (колектор), сепаратора и електролита [2-4].

Целокоупан ЕИЕ је смештен у кућишту, које мора бити отпорно на корозију са унутрашње и спољашње стране, услед дејства електролита односно околине. Кућиште

мора имати задовољавајућу механичку чврстоћу, да буде направљено од лаког материјала, лако се заптива и има ниску цену на тржишту.

Електрода се састоји од носача електроде и активне масе. Носач електроде има двоструку улогу он је механички носач активне компоненте и истовремено се преко њега остварује струјни контакт са активном масом са минималном омском отпорношћу. Носач је обично метална решетка или плоча при чему је потребно да буде што мање масе. Његова геометрија је важна због расподеле густине струје и потенцијала, а мора бити корозионо стабилан према дејству електролита и активне масе да не би дошло до опадања активне масе. Уједно је носач и струјни контакт и струјни извод. Активна маса је материјал који генерише електричну струју посредством хемијске реакције која се одиграва на граници чврсте и течне фазе. Реактант или производ ове реакције мора бити у чврстој фази па се електроактиван материјал формира у облику пасте (активна маса) који се наноси на носач електроде.

Сепаратор је физичка баријера између позитивне и негативне електроде који је уграђен у ЕИЕ и спречава кратак спој између њих. Сепаратор може бити желатинозни електролит или микропорозни пластични филм или други порозни инертни материјал испуњен електролитом. Сепаратори морају бити пропустљиви за јоне и воду, а морају имати задовољавајућу хемијску стабилност, ниску електричну отпорност и малу цену.

Електролит је материјал који обезбеђује добру јонску проводљивост између електрода. Неопходно је потребно да је количина електролита минимална могућа због што мање масе ЕИЕ што се постиже малим размаком између електрода.

### *2.1.2. Енергетске карактеристике електрохемијског извора енергије*

При хемијским реакцијама долази до промене природе супстанци које учествују у реакцијама, а самим тим и до промене њиховог енергетског стања. Свака оксидо-редукциона реакција може се представити као збир две парцијалне реакције које представљају оксидацију и редукцију. Када се ове реакције одвијају без просторног раздвајања процеса оксидације и редукције, промена енергетског стања испољава се у облику топлоте. Међутим ако се ове две парцијалне реакције просторно раздвоје и одигравају се на различитим местима односно на одговарајућој електроди (аноде

реакција оксидације и катоде реакција редукције), промена енергетског стања услед одигравања хемијске реакције испољава се у облику електричне енергије. Укупна количина енергије хемијске реакције не може прећи у електричну енергију, већ само један део док је други део онај који прелази у топлоту. Гибсова енергија је она која може прећи у електричну енергију, док је она која се ослобађа у виду топлоте назива Џулова топлота. Максимална количина енергије може се добити само при потпуном преласку слободне енергије у електричну само када се хемијска реакција одиграва веома споро, а то одговара давању занемарљиво малих струја. Овакав вид преласка хемијске енергије у електричну има карактер равнотежног процеса чије је одступање од равнотежног стања је занемарљиво мало. У том стању су брзине оксидације и редукције једнаке. Услед овога на основу термодинамичких података из таблица може се израчунати електромоторна сила одговарајућег ЕИЕ на основу израза [5] :

$$W_{\max} = -\Delta G = nFE_{\text{ms}} \quad (2.1)$$

где је :

$n$  – број електрона који се размени у реакцији,

$F$  – Фарадејева константа (96500 C)

$E_{\text{ms}}$  – електромоторна сила.

Израчуната електромоторна сила једнака је измереној вредности напона отвореног кола (тј. напону када је струја једнака нули). Електромоторна сила представља разлику потенцијала позитивне и негативне електроде када је струја пражњења једнака нули:

$$E_{\text{ms}} = E_{\text{k}} - E_{\text{a}} \quad (2.2)$$

Ако се процеси оксидације и редукције на електродама одвијају у равнотежним условима, тада важи Нернстова једначина за електродне потенцијале:

$$E_{\text{a}} = E_{\text{a}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ox,a}}}{C_{\text{red,a}}} \quad (2.3\text{a})$$

$$E_{\text{k}} = E_{\text{k}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ox,k}}}{C_{\text{red,k}}} \quad (2.3\text{б})$$

где је:

$E_a^\circ, E_k^\circ$  – стандардни електродни потенцијали реакције на аноди и катоди,  
 $R$  – гасна константа (8.314 J/Kmol),  
 $T$  – температура,  
 $C_{ox}, C_{red}$  – концентрације супстанце у оксидованом и редукованом стању.

Полазећи од Нернстовог израза за електродни потенцијал, може се написати израз за електромоторну силу ЕИЕ као:

$$E_{ms} = E_{ms}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox,k} \circ C_{red,a}}{C_{red,k} \circ C_{ox,a}} \quad (2.4)$$

Када ЕИЕ функционише и кроз коло протиче струја пражњења одређене јачине, напон на половима извора има вредност која је мања од вредности напона електромоторне силе. Два су узрока смањењу напона ЕИЕ и то поларизација електрода и омски падови напона као последица отпорности раствора електролита, отпорност електрода, отпорност електричних контаката електрода.

Поларизација електрода или пренапетост је разлика електродног потенцијала електроде када протиче струја одређене јачине и електродног потенцијала при отвореном колу. Пренапетост електрода настаје из различитих узрока повезаних са процесима који се одигравају на електродама. Према узроку настанка разликује се неколико врста пренапетости, а за ЕИЕ највећи значај имају активациона и концентрациона пренапетост.

Концентрациона пренапетост (сума реакционе и дифузионе пренапетости) је последица промене концентрације реагујућих супстанци на површинама електрода при протичању струје услед ограничене брзине дифузије ових супстанци којом оне долазе или одлазе до електрода.

Активациона пренапетост се јавља као последица ограничења брзине електродне реакције, која се може одвијати у више сукцесивних ступњева при чему брзину одређује најспорији ступањ.

Дакле у случају ЕИЕ све напред поменуте отпорности, ЕИЕ мора сам да савлада и дат је изразом:

$$U_{\text{EIE}} = U_{\text{max}} - \Sigma\eta - \Sigma R_i I. \quad (2.5)$$

Смањење напона ЕИЕ има за последицу смањење количине електричне енергије, која се из извора може добити.

### *2.1.3. Електричне и експлоатационе карактеристике електрохемијског извора енергије*

Најважније и најзначајније електричне и експлоатационе карактеристике ЕИЕ су:

1. напон,
2. капацитет,
3. струја
4. специфична енергија и специфична снага
5. број циклуса пуњење-пражњење (секундарни извор енергије)
6. енергетска ефикасност.

Напон ЕИЕ је дат једначином (2.5) и одређен је термодинамичким, кинетичким факторима као и омским отпорностима у самом извору. Код ЕИЕ напон би требао да буде што је могуће већи, јер приликом експлоатације ЕИЕ долази до смањења напон услед пораста пренапетости и омске компоненте напона са струјом. ЕИЕ се пројектује тако да пренапетости буду само активационе и при том да оне саме буду што је могуће мање, а да пренос масе нема никакав утицај. Да би се добио што већи напон ЕИЕ потребно је: да промена Гибсове енергије има што већу негативну вредност, а самим тим је и равнотежни напон већи; да се реакција на електродама одиграва са што мањим пренапетостима; да је електролит са што већом проводљивошћу и да сепаратори имају што мању отпорност; да је растојање електрода што је могуће мање. На слици 2.2 је приказана крива пражњења ЕИЕ.





Слика 2.2. Крива пражњења ЕИЕ

Квалитет примарног извора енергије је бољи ако је константност и дужина платоа већа, а у тачки  $(t_L, U_L)$  тренутак кад се ЕИЕ не може више користити[2].

Капацитет ЕИЕ је количина електрицитета која се може добити пражњењем. Како је струја пропорционална концентрацији реактаната, капацитет обе електроде извора одређује маса активне супстанце па из Фарадејевог закона произилази номинални капацитет:

$$C = m_A n F / M \quad (2.6)$$

где је:

$m_A$  – маса активне супстанце

$M$  – моларна маса активне супстанце.

Укупан капацитет ЕИЕ је ограничен оном електродом која има нижу вредност капацитета. Реални капацитет зависи од услова експлоатације и одређује се експериментално, јер активна супстанца никад потпуно не изреагује.

Густина струје представља меру брзине електрохемијске реакције па за ЕИЕ је она и брзина пражњења. Струја пражњења зависи напона, пренапетостима реакција на електродама и електричним отпорностима.

Специфична енергија и специфична снага представљају енергију односно снагу по јединици масе или запремине коју ЕИЕ може да произведе и служи да би се различити ЕИЕ могли поредити. Постоје теоријске и практичне вредности специфичне енергије и специфичне снаге. Теоријска вредност се добија из термодинамичких таблица за промену Гибсове енергије док је стварна специфична енергија и снага мања и зависи од режима пражњења.

Број циклуса пуњење-пражњење је карактеристика секундарних елемената ЕИЕ. Број циклуса представља уствари колико пута је вршено пуњење и пражњење ЕИЕ пре његовог пропадања. Квалитет секундарног елемента зависи од квалитета активне масе, али и услова експлоатације. Потпуно пражњење, корозија колектора електроде, струјног извода и контакта, отпадање активне масе са колектора, кратки спојеви услед појаве дендрита смањују век трајања.

Енергетска ефикасност се такође односи само на секундарне елементе и представља однос енергије која се добије пражњењем и енергије која се улаже у процесу пуњења. Већа вредност овог односа значи бољи ЕИЕ.

## 2.2. ПРИМАРНИ ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИ ИЗВОРИ ЕНЕРГИЈЕ

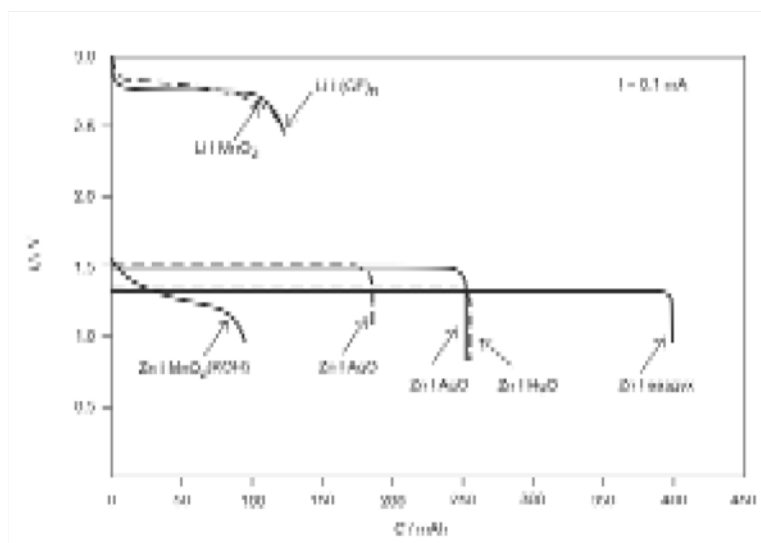
Примарни електрохемијски извори енергије су у 2003. години учествовали са 40% од укупних трошкова на тржишту ЕИЕ. У табели 2.1. је дат приказ карактеристика примарних ЕИЕ који се данас могу наћи на тржишту.

Табела 2.1. Карактеристике примарних ЕИЕ

-пол +пол	електролит	$U_n / V$	$U_k / V$	$t_s /$ месеци	$W_{sp} / Whkg^{-1}$
Zn MnO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> OH-ZnCl <sub>2</sub>	1.5	0.8	6-24	50-60
Zn MnO <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	1.5	0.8	6-24	50-60
Zn MnO <sub>2</sub>	KOH	1.5	0.8	24	до 90
Zn HgO	KOH	1.3	0.9-1.1	24-48	80-100
Zn Ag <sub>2</sub> O	KOH	1.5	1.1	24-48	90-110
Zn O <sub>2</sub>	KOH	1.2	0.9	24	150
Li SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> -LiBr	2.9	2.5	60	290
Li SOCl <sub>2</sub>	SOCl <sub>2</sub> -LiAlCl <sub>4</sub>	3.6	2.8	60	335
Li CuO	орг. растварач	1.9	1.5	60	290
Li MoO <sub>3</sub>	орг. растварач	2.8	2.4	60	300
Li MnO <sub>2</sub>	орг. растварач	3.0	2.3	60	250
Li FeS <sub>2</sub>	LiCFSO <sub>3</sub>	1.6	1.1	60	280

$U_n$ - номинални напон,  $U_k$ - крајњи напон,  $t_s$ - време складиштења,  $W_{sp}$ - специфична енергија

Примарни елемент цинк|манган-диоксид, познат као Лекланше елемент је први примарни ЕИЕ који се нашао у употреби. Анода је фолија Zn док је  $MnO_2$  мешавина природног и електрохемијски добијеног, а раствор електролита у облику пасте [2-4, 6-11]. Овај елемент је унапређен заменом катоде где је коришћен електролитички  $MnO_2$ , анода је направљена од цинка у праху и раствор КОН. Елементи на бази живе  $Zn|HgO$  се све више избацују из употребе услед велике отровности живе по човека и животну средину, иако је елемент на бази живе показао боље експлоатационе карактеристике у односу на Лекланшеов и алкални  $Zn|MnO_2$  [2-4, 6-11]. Као замена за живин оксид користи се сребро-оксид који задовољава услове у погледу заштите животне средине. Ови  $Zn|Ag_2O$  елементи имају већи напон за око 200 mV нешто већу специфичну енергију по маси али знатно мању по запремини у односу на елементе на бази живе, док је време експлоатације код  $Zn|HgO$  веће за око 15-20 сати. Још један елемент који је замена за примарне елементе на бази живе је систем  $Zn|O_2$ , који је показао веома добре карактеристике и испуњава захтев очувања животне средине. Кад се сагледају карактеристике ових елемената сви имају приближно исти напон и век складиштења, док је капацитет највећи код система  $Zn|O_2$ , а најмањи код  $Zn|MnO_2$  слика 2.3.



Слика 2.3.Крива пражњења константном струјом за неке примарне елементе

Изузетно негативан стандардни потенцијал  $E^{\circ}(Li|Li^+) = -3.045 V$  и мала моларна маса литијума, довели су до развоја нових примарних ЕИЕ са анодом на бази литијума. Отежавајућа околност била је велика реактивност литијума са атмосфером и великим бројем растварача. Сазнања да је литијум стабилан у апротонским, поларним, органским растварачима (прпиленкарбонат, бутиролактон, диметилформамид) и да су

његове соли добро растворне, при чему је проводност задовољавајућа, довела је до развоја ЕИЕ на бази литијума. Ови системи дају веома високе напоне од 2 до 4 V, високе специфичне енергије. Предност ових елемената је висок напон што се може видети на слици 3. Треба напоменути да се све више пажња усмерава ка испитивањима јонских чврстих електролита, како са аспекта литијума, тако и са аспекта примене чврстих електролита на бази сребра ( $\text{AgI}$ ,  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ ,  $\text{RbCNx4AgI}$ ) и катодом од сребро-оксида [2-4, 6-11].

### 2.3. СЕКУНДАРНИ ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИ ИЗВОРИ ЕНЕРГИЈЕ

Секундарни ЕИЕ за разлику од примарних извора, после пражњења и утрошка реактаната током овог процеса, пуњењем тј. обрнутим електрохемијским процесом, доводи у стање које је имао пре пражњења. Поред захтева за што већом специфичном енергијом, ниском ценом коштања, дугог радног век и извора који немају штетног утицаја на животну средину, важни параметри при производњи и примени секундарних извора су:

- сировине са ниском ценом коштања, лако доступне које се у даљем процесу производње батерије лако обрађују и цена производње је ниска;
- електролити са ниском ценом коштања и велике проводљивости, који дозвољавају рад на широком температурном опсегу, као и велике брзине пуњења и пражњења;
- велику пренапетост реакције издвајања водоника на негативној електроди и велику пренапетост издвајања кисеоника на позитивној електроди, што доводи до малих брзина издвајања гасова и малог самопражњења;
- у процесу производње нема штетних материја што даје могућност рециклирања активног материјала
- дуг радни век и велику специфичну енергију по маси и запремини.

На основу оваквих захтева, које се стављају пред секундарне ЕИЕ, мали је број система, који су нашли своје место на тржишту. У табели 2.2. приказани су системи који се налазе на тржишту и неки од система, који би се потенцијално могли наћи на тржишту, уколико би се решили проблеми које они стварају [2-4, 6-11].

Табела 2.2. Карактеристике секундарних ЕИЕ

-пол +пол	електролит	$U_n / V$	$U_k / V$	$t_s /$ године	$W_{sp} / Whkg^{-1}$	Z
Pb PbO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.0	1.75	1-5	20-35	175-200
Cd NiOOH	KOH	1.2	1.0	5-10	20-35	500-2000
Zn Ag <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	KOH	1.5	1.1	4-5	80-130	10-100
MH Ni	KOH	1.2	1.0	5	50-80	2000
Fe NiOOH	KOH	1.2	1.0	10	20-35	2000-4000
Cd Ag <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	KOH	1.2	1.0	3	70	200-500
Zn NiOOH	KOH	1.5	1.1	-	60-80	мали
Li LiCoO <sub>2</sub>	органски рас.	40	-	-	100-150	1200

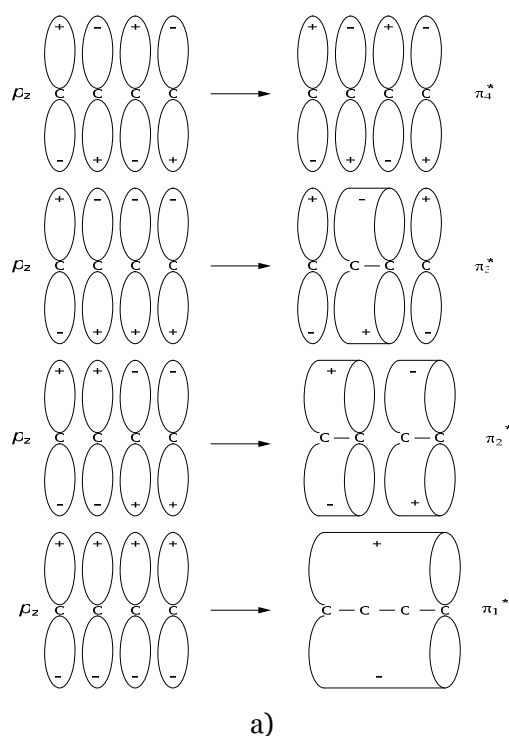
На основу табеле 2.2. може се констатовати да је број секундарних извора веома мали. И поред великог напредовања саме науке још увек је велики број оних који су у развоју поготово извора на бази литијума. Секундарни извори, који се налазе на тржишту све се више усавршавају, са циљем да се побољшају њихове карактеристике. Услед захтева за електродама које нису штетне за околину, данас се све више из употребе избацују извори који садрже кадмијум, лантан и штетне раствараче. Поред ових ЕИЕ све више се истраживања усмеравају према изворима на бази електропроводних полимера (ЕПП).

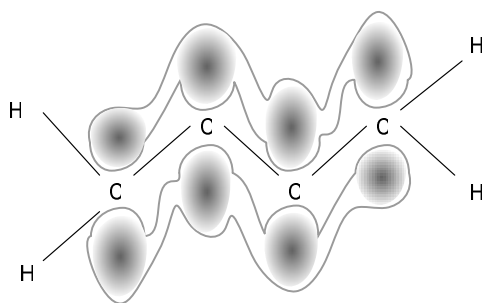
Електропроводни полимери са својим електрохемијским карактеристикама и нижој специфичној маси у односу на неорганске компоненте, великој специфичној енергији као и могућности реверзибилне измене јона, су постали веома занимљиви за примену као електродни материјали у електрохемијским изворима електричне енергије. Један од таквих полимера је и полианилин (PANI) који је веома занимљив услед јединственог преноса наелектрисања уз интересантно електрохемијско понашање у воденим растворима, а и његова особина да нема штетан утицај на животну околину се намеће као једно од могућих решења у производњи ЕИЕ. Услед ових особина све је више покушаја у развоју батерија велике енергетске густине које би као полимер користиле управо полианилин као електропроводни полимер.

## 2.4. ЕЛЕКТРОПРОВОДНИ ПОЛИМЕРИ

## 2.4.1. Откриће електропроводних полимера

Могућност постојања органских супер проводника са коњугованим системом двоструких веза датира још из 1964. године [12]. Наизменично смењивање двоструких и простих веза распоређених преко целог молекула представља систем коњугованих двоструких веза. Свака веза састоји се од локализоване  $\sigma$  везе која је због већег преклапања атомских орбитала јача, а свака двострука веза садржи (због мањег преклапања) слабију, делокализовану,  $\pi$  везу. Електрони из  $\pi$  везе, тј. молекулске орбитале, се сматрају слободно распоређеним кроз  $\pi$  мрежу у молекулу. Настајање делокализованих  $\pi$  молекулских орбитала у најједноставнијем молекулу са коњугованим системом двоструких веза молекула 1,3 – бутадиена [13] приказан је на слици 2.4.





б)

Слика 2.4. Молекул 1,3 – бутадиена: а) делокализоване молекулске  $\pi$  орбитале; б) електронски облак делокализованих  $\pi$  орбитала.

Прво откриће полимерног материјала са особинама метала било је 70-их година двадесетог века, када је откривено да је политијазил (полисулфнитрид),  $(\text{SN})_n$  супер проводан на екстремно ниским температурама [15]. Овај полимер је чист неметални неоргански полимер, али су његове особине скренуле пажњу на могућност налажења органских полимерних једињења сличних карактеристика.

Први полимер који је отворио ново научно поље електропроводних полимера био је полиацетилен [16]. 1958. године синтетизован је полиацетилен полимеризацијом ацетилена у хексану коришћењем  $\text{Et}_3\text{Al/Ti}(\text{OPr})_4$  (3–етил алуминијум/титан изопророксида), као катализатора [16]. Добијени полимер био је нестабилан и нерастворан, веома кристаличне и регуларне структуре. Овај метод је унапређен 1974. године и тако су добијени добро дефинисани филмови полиацетилена [17]. Резултати ових истраживања су дали следећи закључак: полимеризацију је могуће остварити на површини концентрованог раствора катализаторског система у инертном растварачу. Добијени полимери имали су полупроводничке особине [16], транс-изомер је имао већу проводљивост око  $4,4 \cdot 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$ , док је проводљивост цис-изомера износила  $1,7 \cdot 10^{-7} \text{ S m}^{-1}$ .

Излагањем полиацетилена дејству брома или хлора на собној температури у трајању од неколико секунди, долази до драстичног смањења трансмисије у инфрацрвеном спектру са  $4000$  на  $400 \text{ cm}^{-1}$  [18]. Транс-полиацетилен модификован јодом на исти начин као и модификација политијазола  $(\text{SN})_n$ , дала је проводљивост од  $3000 \text{ S m}^{-1}$ , што је било за седам редова величине већа вредност у односу на нетретиран

полимер [19-22]. Овај поступак је драстично увећао проводљивост, већ иначе полупроводног полиацетилена, у складу са полупроводничком терминологијом, назван је доповањем.

Даљим експерименталним радом било је могуће контролисати однос цис/транс изомера. Закључено је да доповање цис-изомера даје још веће вредности проводљивости. Доповањем цис-изомера са  $AsF_5$  резултирало је повећањем проводљивости за чак једанаест редова величине [23].

Ова открића покренула су рад на развијању поступака унапређења саме синтезе и добијања полиацетилена побољшаних карактеристика. Доповањем полиацетилена при условима који су развијени у БАСФ-у постигнуте су проводљивости реда величине од  $10^7 \text{ S m}^{-1}$  што је проводљивост истог реда величине као код бакра [23].

Полиацетилен, први откривени ЕПП, са до сада највећим степеном кристалиничности, због својих изразито лоших особина, као што су осетљивости на кисеоник и влагу као и тешкоће при обради, није нашао комерцијалну примену. До сада су синтетизовани и многи други ЕПП са много бољим особинама и различитим могућностима практичне примене, и ако су њихове проводљивости значајно ниже у односу на први откривени ЕПП.

#### *2.4.2. Врсте електропроводних полимера*

Постоје четири главне групе проводних полимера [24, 25]. Први и комерцијално најважнији су композити, код којих пуњење матрице полимера, која је првобитно непроводна, прашкастим проводним медијумом као што је метал или угљеник, доводи до повећања проводљивости. Ови композитни полимери се користе као антистатичке превлаке. Другу групу полимера чине јонски проводни полимери, органски полимери код којих се наелектрисање преноси јонима (оксиди полиетилена код којих је јон литијума покретан). Ови полимери добијају све већи значај у индустрији батерија. Трећа група полимера су редокс полимери. Они садрже непокретне електроактивне центре (или редокс центре), који нису у директном међусобном контакту, тако да могу да размењују електроне механизмом „скакања“. Потребно је да густина редокс центара буде довољно велика да би вероватноћа

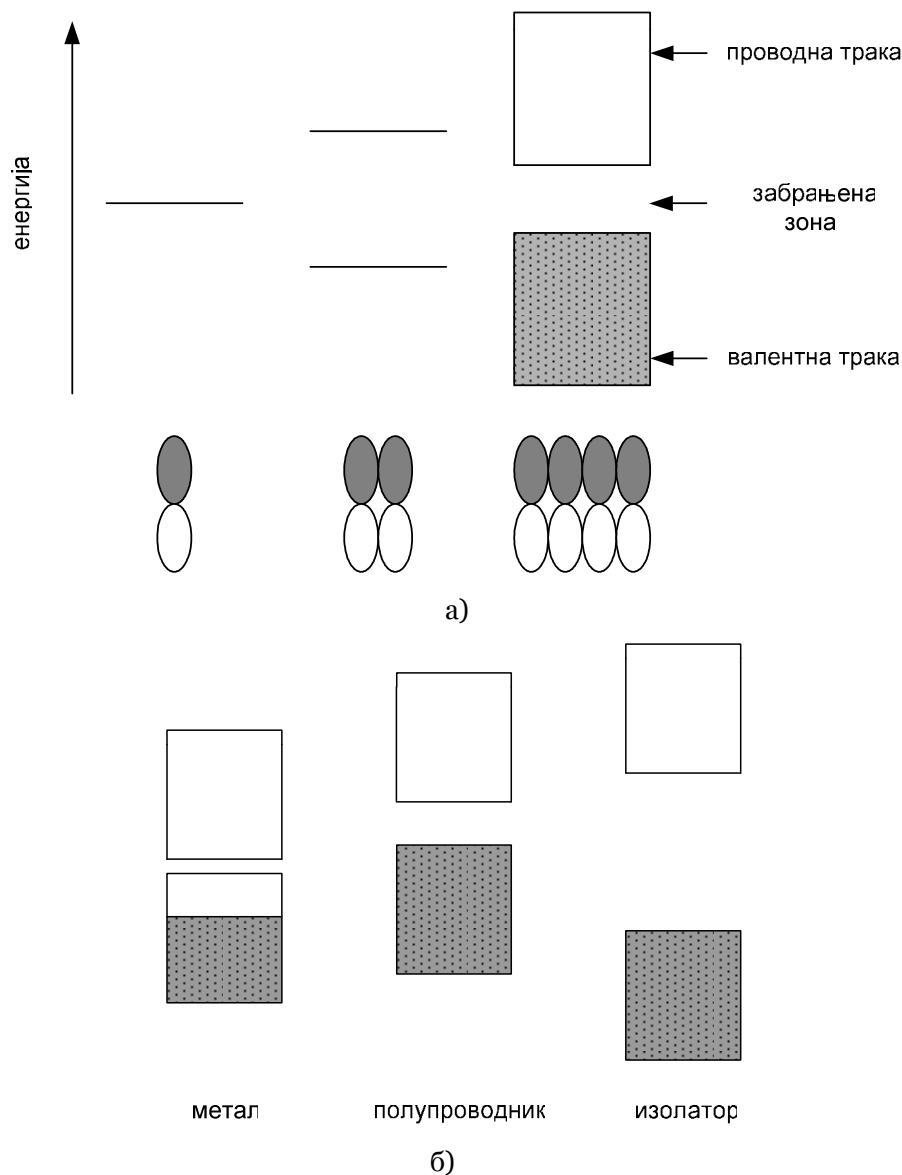


тунелског проласка електрона кроз изолациону препреку била довољно висока. Четврта врста, су електропроводни полимери, или коњуговани полимери. Као што је већ напред речено они се састоје од наизменичних једноструких и двоструких веза, стварајући проширену  $\pi$ -мрежу. Кретање електрона унутар овог  $\pi$ -оквира је извор проводљивости пре него скакање опажено код редокс полимера. Разлика између редокс полимера и ЕЕП није увек очигледна. Код ЕЕП провођење у једном полимерном ланцу заснива се на коњугованој природи молекула полимера и резултирајућој покретљивости  $\pi$ -електрона, а не на непокретним редокс центрима.

#### *2.4.3. Проводљивост електропроводних полимера*

Електричне особине материјала условљене су његовом електронском структуром. Према теорији молекулских орбитала, међусобним преклапањем  $N$  атомских орбитала настаје  $N$  молекулских орбитала од којих је половина стабилнија (енергетски нижа), а половина нестабилнија (енергетски виша) од полазних атомских орбитала. Преклапањем довољно великог броја истоврсних атомских орбитала у одређеном енергетском опсегу, а у чврстом стању тај број је веома велики (у металу око  $10^{23}$  у  $1 \text{ cm}^3$ ), настају тзв. електронске траке, раздвојене забрањеним зонама које не садрже допуштене енергетске нивое и у којима електрони не могу постојати. Електрони попуњавају енергетске нивое у електронским тракама у складу са Паулијевим (Pauli) принципом. Електронска трака у којој су смештени валентни електрони, назива се валентна трака, док је непопуњена, енергетски виша трака, у којој нема електрона тзв. проводна трака. Од попуњености валентне траке и енергије забрањене зоне која раздваја валентну и проводну траку, зависи проводљивост чврстог тела.

Проводљивост метала објашњава се делимично попуњеном валентном траком и малим износом енергије забрањене зоне (скоро  $0 \text{ eV}$ ). Код изолатора валентна трака је попуњена, али и ако је проводна трака празна, ширина забрањене зоне је врло велика (на пример код дијаманта она износи око  $7 \text{ eV} \approx 675 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Код полупроводника проводна трака је попуњена, али је износ енергије забрањене зоне далеко мањи (за Si око  $0,72 \text{ eV} \approx 70 \text{ kJ mol}^{-1}$ , за Ge  $1,1 \text{ eV} \approx 106 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). На слици 2.5. схематски је приказан зонски модел проводљивости [16].



Слика 2.5. Зонски модел проводљивости чврстог тела: а) настајање електронских трака, б) објашњење проводљивости металала, полупроводника и изолатора.

Имајући у виду најједноставнији модел проводљивости, претпостављајући да су  $\pi$  електрони из  $N$ -р орбитала смештени у одговарајуће молекулске орбитале, у складу са Паулијевим принципом, онда је енергија највише попуњене молекулске орбитале (на енглеском highest occupied molecular orbital – HOMO) и најниже непопуњене молекулске орбитале (на енглеском lowest unoccupied molecular orbital – LUMO), дата једначином:

$$E(\text{HOMO}) = \frac{(N/2)^2 h^2}{8m(Nd)^2} \quad (2.7)$$

$$E(\text{LUMO}) = \frac{(N/2 + 1)^2 h^2}{8m(Nd)^2} \quad (2.8)$$

где је:

$N$  - број атома у полимерном ланцу,

$d$  - растојање међу атомима низа,

$h$  - Планкова констаната.

Енергија потребна да би се електрон из НОМО ексцитовао у LUMO, тј. енергија забрањене зоне је [16]:

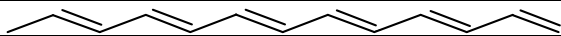
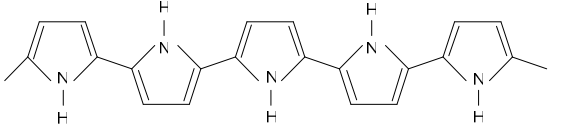
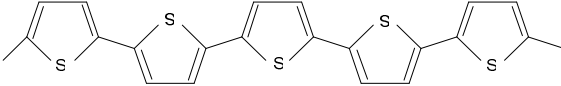
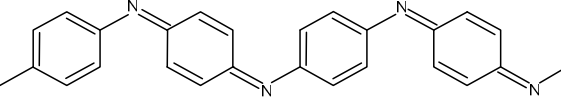
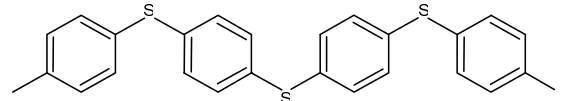
$$\Delta E = E(\text{LUMO}) - E(\text{НОМО}) = \frac{(N + 1)h^2}{8m(Nd)^2} \approx \frac{h^2}{8mNd^2} \quad (2.9)$$

Енергија забрањене зоне се смањује са повећањем полимерног ланца и практично ће се изгубити при макроскопским димензијама што се може видети на основу једначине (9).  $\Delta E$  опада са повећањем броја двоструких веза, тј. са повећањем дужине молекула у низу од етена, бутадиена, хексатриена итд., али не у складу са једначином (9). Постоји горња граница смањења ове енергије после које нема промена увођењем нових коњугованих двоструких веза. То објашњава чињеницу да упркос предвиђеном, полиацетилен није показао очекивану проводљивост. Просечна ширина забрањене зоне код ЕПП износи око  $1,5 \text{ eV} \approx 145 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Упркос теоријским очекивањима, постојање система коњугованих двоструких веза у полимерном ланцу је потребан, али не и довољан услов за проводљивост. Оно што ће такав материјал учинити проводним је доповање [16, 24-26].

Карактеристичне вредности проводљивости неких електропроводних полимера су дате у табели 2.3. [3].

Табела 2.3. Карактеристичне вредности проводљивости неких електропроводних полимера.

Полимери	Структура	Проводљивост, $\text{Scm}^{-1}$
Полиацетилен		$10^3-10^5$
Полипирол		$10-10^3$
Политиофен		$10-10^2$
Полианилин		$3-10^3$
Полифенилсулфид		$1-10^2$

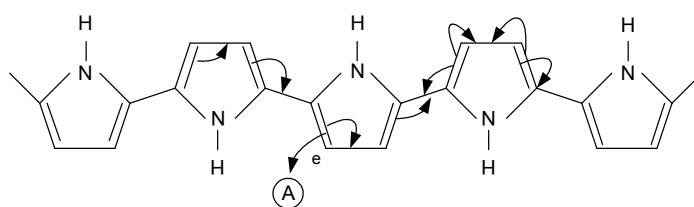
#### 2.4.4. Доповање електропроводних полимера

Откриће чињенице да је оксидација или редукција неопходна за постизање задовољавајуће проводљивости коњугованих полимера је основа у развоју ЕПП. Овај поступак, по аналогији са терминологијом неорганских полупроводника, назван је доповање. Доповање ЕПП у многоме се разликује од доповања класичних полупроводника. Концентрација допанта у ЕПП је на стехиометријском нивоу, а у класичном полупроводнику је веома мала, реда ppm. Допанти су у случају класичних полупроводника, елементи Vb групе периодног система (донори електрона, н-дуповање), или IIIb групе (акцептори електрона, п-дуповање), при чему се не мења структура полазног материјала. У случају ЕПП, допанти су јони који служе да би се полимеру “додали” или “одузели” електрони. И ако су доповани полимери у односу на полазни полимер измењени, термин п-дуповање користи се за оксидацију, а н-дуповање за редукцију.

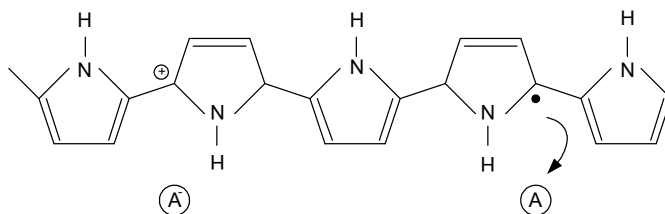
Када се каже да је полимер допован, а како је неопходна велика концентрација допаната да би се постигла задовољавајућа проводљивост, потребна је еквивалентна концентрација контра јона да би се задовољила електронеутралност у полимерном материјалу. Присуство јона у полимерном ланцу мења у великој мери полазна својства полимера, тако да полимери доповани различитим врстама јона имају различита својства и проводљивост.

Када се оксидацијом или редукцијом полимерне јединице одузме или дода електрон настаје тзв. поларон који је у ствари радикал јон, као што је дато на слици 2.6. [27]. Он је локализован због привлачних Кулонових сила за свој контра јон. Како контра јон није покретљив, потребна је велика концентрација контра јона да би се поларон могао кретати у пољу блиских контра јона. Ово објашњава чињницу да је, за разлику од класичних полупроводника, потребна велика концентрација допанта.

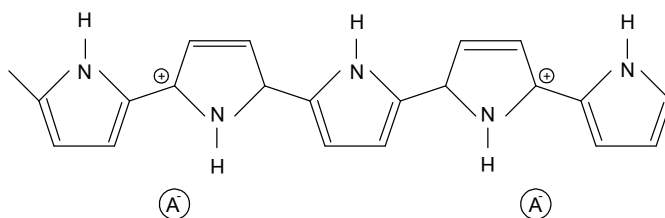
Када се “сретну” два поларона, долази до димеризације и настајања биполарона, што није изненађујуће имајући у виду природу поларона (радикал јон). Два наелектрисања биполарона нису независна, већ се понашају као пар. Покретљивост електрона из поларона и биполарона је ограничена на највише четири мономерне јединице [27].



неутрални молекул



поларон



биполарон

Слика 2.6. Настајање поларона и биполарона у молекулу полипирола.

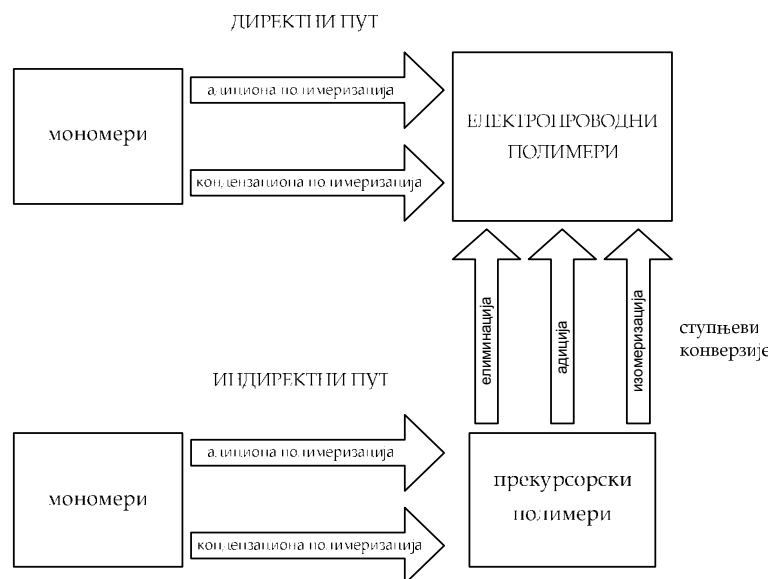
## 2.4.5. Синтеза електропроводних полимера

Синтеза ЕПП се уопштено може поделити у две категорије: хемијска и електрохемијска синтеза. Готово све електрохемијске синтезе су полимеризације спаривања радикала, а многе хемијске синтезе су кондензационе полимеризације. Полимеризација спаривањем радикала обухвата познату иницијацију ланца која се углавном одвија стварањем високо реактивног радикал-јона. Кондензациона полимеризација углавном укључује губитак или елиминацију хемијских врста као резултат реакције између група на крајевима мономерних ланаца.

Избор метода синтезе ЕПП зависи од врсте, облика и употребе полимера који се жели добити.

## 2.4.5.1. Хемијска синтеза електропроводних полимера

ЕПП који су хемијски синтетизовани су у непроводној форми, па се накнадним реакцијама оксидације и редукције (доповањем) преводе у проводно стање. Постоје два основна пута хемијске синтезе ЕПП [26], директни и индиректни пут, као што је то приказано на слици 2.7.



Слика 2.7. Схема добијања електропроводних полимера хемијском синтезом.

Директним путем полимер се добија полазећи од одговарајућег мономера. Овако добијени полимери су обично у виду праха, нерастворни, немешљиви и тешко обрадиви, што представља и највећи недостатак оваквог поступка.

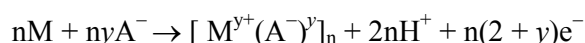
Индијектним путем се синтетизују прво прекурсорски полимери, а из њих се једноставним реакцијама конверзије добијају жељени ЕПП. Предности овог поступка су у томе што су, за разлику од ЕПП, прекурсорски полимери растворни, па их је много лакше пречистити. Са друге стране, ЕПП добијен директним путем садржи читав низ олигомера ниже моларне масе који му смањују проводљивост. Нерастворни ЕПП се тешко за механички обрађују, док је из растворних прекурсорских полимера могуће добити филм који се, даље лако преводи у филм жељеног ЕПП [26].

Уобичајено је да се ЕПП добијају реакцијама кондензације, док је адациона полимеризација врло ретка и њом се добијају искључиво полимери малог броја деривата полиацетилена [14].

#### 2.4.5.2. Електрохемијска синтеза електропроводних полимера

Основна карактеристика и предност електрохемијске синтезе је да се ЕПП формирани електрохемијским поступком добијају директно у свом проводном облику, пошто се реакција доповања одвија истовремено са изградњом полимерног ланца. Релативно мали степен искоришћења мономера је недостатак електрохемијске синтезе.

Електрохемијска синтеза ЕПП је скоро искључиво анодна, тј. оксидативна, мада постоје ретки случајеви катодне (редуктивне) електрополимериције [14]. Раствор за полимеризацију састоји се од растварача, погодног електролита и одговарајућег мономера. Оксидована форма ЕПП добијена електрохемијском полимеризацијом је проводна и садржи позитивне носиоце наелектрисања најчешће у форми поларона или биполарона. Позитивно наелектрисање компензовано је уградњом одговарајућих анјона из електролита, током саме реакције полимеризације. Величина, као и природа уграђеног анјона имају велики утицај на особине и квалитет полимера [14]. Начелно, реакција електрополимериције може да се прикаже са изразом [28]:



где је у степен доповања који представља број ањона по мономерној јединици, док је реципрочна вредност у просечан број мономерних јединица у којима је делокализовано наелектрисање [29, 30].

Електрохемијска полимеризација може да се изведе на следеће начине:

- а) константним потенцијалом - потенциостатски метод,
- б) константном струјом - галваностатски метод,
- ц) континуалном променом потенцијала - потенциодинамички метод.

Код потенциостатског метода бира се потенцијал који је довољно низак да спречи одвијање нежељених споредних реакција, а довољно висок да се омогући одвијање полимеризације реалном брзином.

Галваностатски метод подразумева одигравање реакције полимеризације константном брзином (тј. константном густином струје). Дебљина филма се најчешће може контролисати временом полимеризације. Повећање отпорности филма може да изазове раст потенцијала, тако да споредне реакције у самом филму могу да изазову његова деградација тзв. “горење” услед загревања.

Потенциодинамички метод подразумева примену потенцијала различитих вредности, па је на тај начин у неким случајевима могуће постићи стабилнији и хомогенији филм ЕПП.

#### *2.4.6. Полианилин*

Полианилин, (PANI), је вероватно најстарији органски полимер икад синтетизован [31]. Тренутно је и најпроучаванији ЕПП. Прахови, филмови, влакна и слични облици PANI и његових деривата су комерцијално доступни.

Полианилин (PANI) и њихови деривати, као најиспитиванији и најзаступљенији електропроводни полимери могу имати примену у многим областима [32]. Установљено је да наталожени PANI на нерђајућем челику представљају јефтине електроде са високим перформансама за примену код електрохемијских суперкондензатора [33]. У последње време PANI и њихови деривати налазе примену у

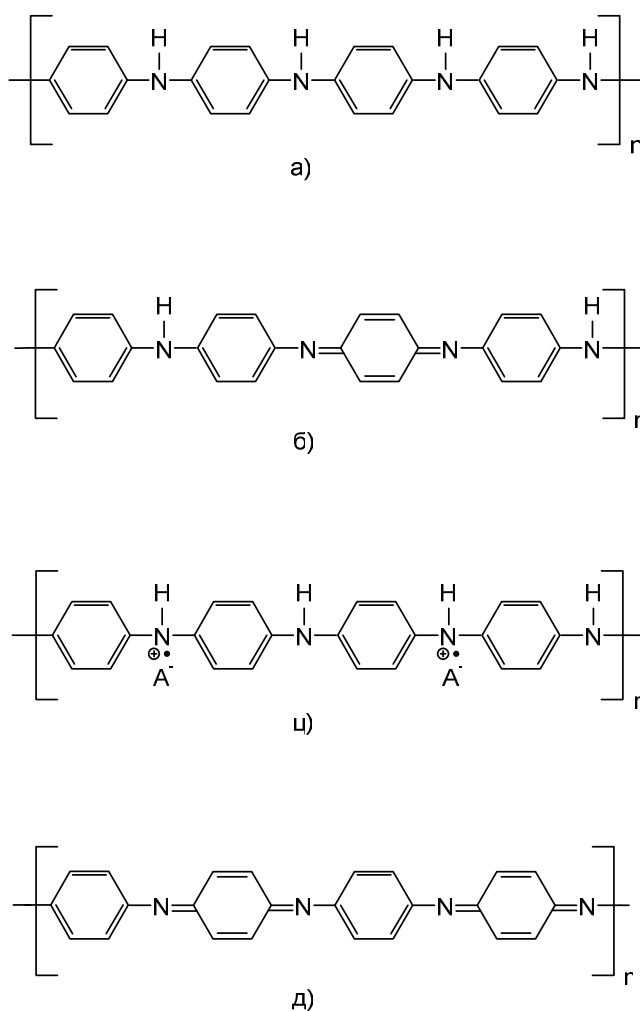


заштити метала од корозије [34, 35]. Такође, се користе за израду Шотки диода, електрохромастких екрана, антистатичког материјала и јонских сензора [32]. Поред ових примена, овакви материјали се све више користе у изради електрода у литијум-полимер батеријама на бази неводених раствора.

#### 2.4.6.1. Различита оксидациона стања полианилина

PANI постоји у више облика различитог оксидационог стања [36-40]. На слици 2.8. су дате одговарајуће структурне формуле могућих оксидационих стања PANI.

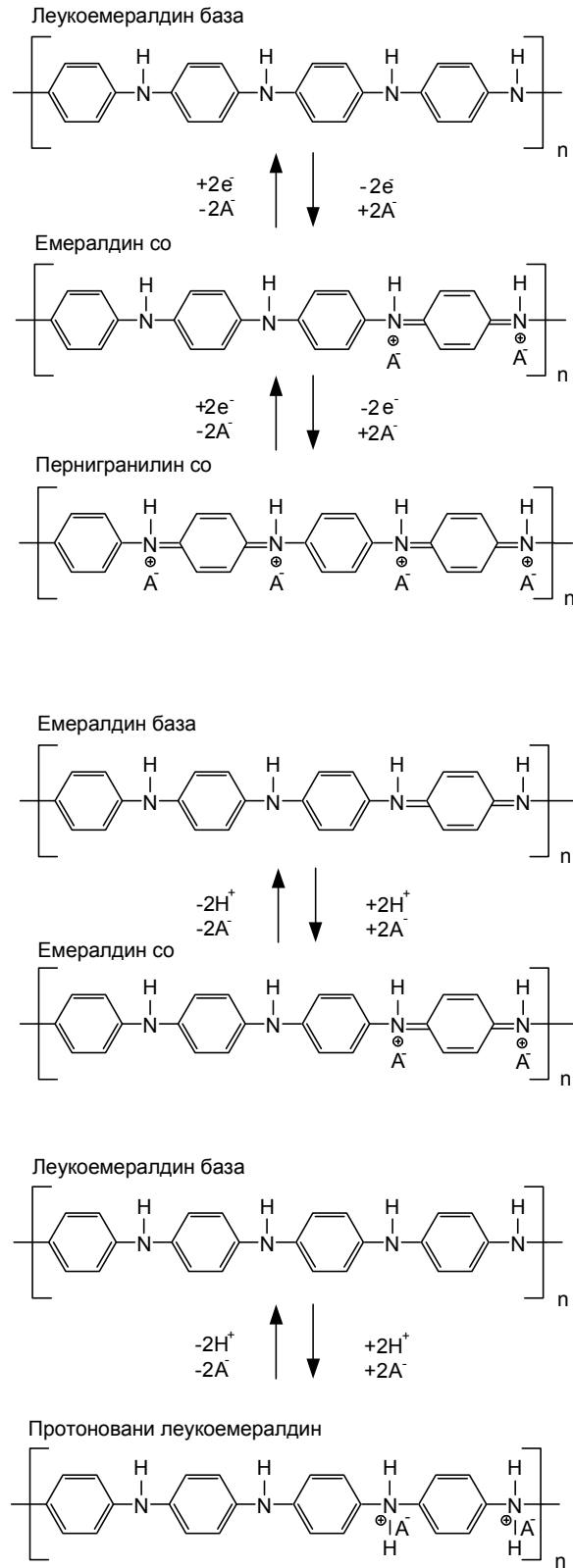
Потпуно редукована форма PANI позната је као леукоемералдин база (ЛБ), потпуно оксидована форма позната је као пренигранилин база (ПБ), док емералдин бази (ЕБ) одговара наизменично смењивање оксидованих и редукованих јединица.



Слика 2.8. Структурне формуле различитих оксидационих стања PANI:  
 а) леукоемералдин база, ЛБ; б) емералдин база, ЕБ; в) емералдин со, ЕС и  
 д) пренигранилин база, ПБ.

PANI је као ЕБ најстабилнији облик, међутим као ни остали облици PANI, није проводљив. Потребна проводљивост ЕБ се постиже доповањем [26]. На тај начин настаје емералдин со (ЕС), полуоксидован и протонован облик PANI. Било оксидација ЛБ, било протоновање ЕБ води настајању проводног облика ЕС [41, 42]. Треба поменути да су реакције протонизације хемјиске реакције, па тако у довољно киселој средини може протоновањем ЛБ да настане протоновани леукоемералдин [42]. Све могуће реакције између поменутих облика PANI дате су на слици 2.9.

Проводљивост овог ЕС може да се објасни постојањем поларона и биполарона [42]. Оријентација поларона има два слободна електрона на позитивно наелектрисаним аминским атомима азота, док оријентација биполарона има упарен електронски пар и тзв. квиноноидну структуру са атомом азота везаним двоструком везом.

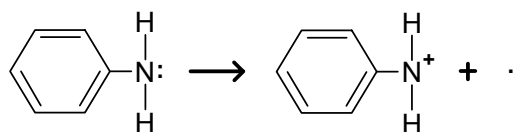


Слика 2.9. Могуће реакције различитих оксидационих стања PANI.

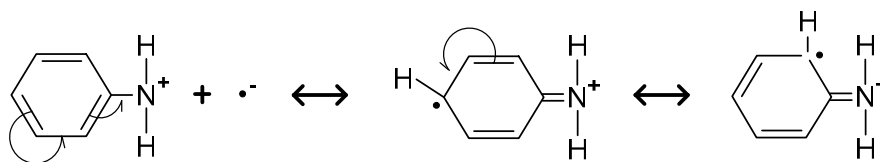
### 2.4.6.2. Синтеза полианилина

PANI је могуће синтетисати хемијским и електрохемијским поступцима. Хемијска синтеза подразумева оксидативну полимеризацију анилина у киселом воденом раствору помоћу неорганског оксиданта [26]. Најзаступљивији метод синтезе је оксидација са амонијум пероксидисулфатом,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  [43]. Остали параметри избор киселине, моларни односи мономера и киселине, мономера и оксидационог сретства и услови синтезе могу да варирају. На овај начин синтетизује се PANI у облику праха непрводне емералдин базе, који се доповањем, преводи у проводну емералдин со.

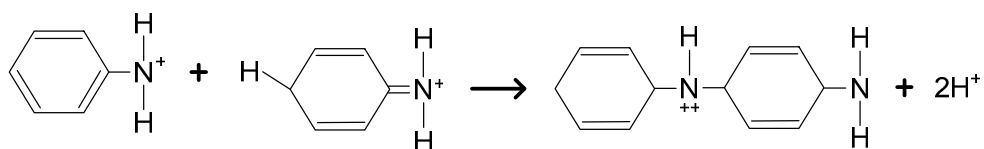
Испитивања кинетике електрохемијске оксидације (електрохемијска синтеза полианилина) анилина у сумпорној киселини [44] показала су да почетна оксидација захтева формирање радикал анилина. Зато је предложена природа интермедијара при синтези PANI заснована на испитивањима цикличном волтаметријом. Откривено је да је прва фаза током електрохемијске оксидације PANI образовање  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2^+ \cdot$  катјон радикала кроз пренос електрона са 2s енергетског нивоа атома азота на електроду, као што приказује следећа схема:



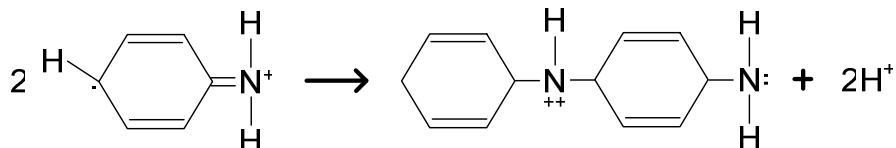
Радикал анилина је резонантно стабилисан као што је приказано на следећој схеми:



Ови радикали се могу затим комбиновати на различите начине како би образовали полианилин. Сматра се да је купловање главе и репа или 1,4-супституција доминантна, при чему се ствара р-аминодифенил амин.



Паралелна реакција обухвата купловање репа и репа анилина, чиме се ствара бензидин:



Проучавање кинетике и поређење особина хемијски синтетисаног полианилин емералдина са електрохемијским производом, довели су до закључка да се оксидација анилина одиграва преко механизма слободних радикала, чиме се ствара октамер емералдина као главни производ.

PANI има већи број оксидационих стања која зависе од pH и од потенцијала. PANI има четири основна облика (види слику 2.8.): леукоемералдин базу (ЛБ: потпуно редукован), емералдинску базу (ЕБ: полуоксидисан), пернигранилин базу (ПБ: потпуно оксидисан) и емералдин со (ЕС: полуоксидован). Међутим, једини електрично провадан је облик емералдин со, која је протонвана из ЕБ. Реакција и оксидација PANI укључује протоне и има посебну особину да су могућа различита оксидациона стања. PANI који се излаже доповању трпи промену боје од светло жуте/провидне у његовом високо редукованом облику ЛБ базе, преко плаве и зелене у његова два, ЕБ и ЕС, делимично оксидисана облика, и коначно до плаво-црне, потпуно оксидисаног облика ПБ базе.

Такође постоје детаљне студије о редокс механизмима PANI. Применом цикличне волтаметрије утврђено је да први редокс процес (ЛБ-ЕС прелаз) обухвата протонску реакцију адиције/елиминације [45]. Овај редокс процес је повезан са уметањем анјона, док је други корак објашњен искључењем два протона и једног анјона [47]. Наведени закључци су засновани на резултатима цикличне волтаметрије и апсорпционе спектрофотометрије. Касније испитивање PANI дала су директан *in situ* доказ да је адиција протона укључена у првом оксидационом процесу [48]. Протони се

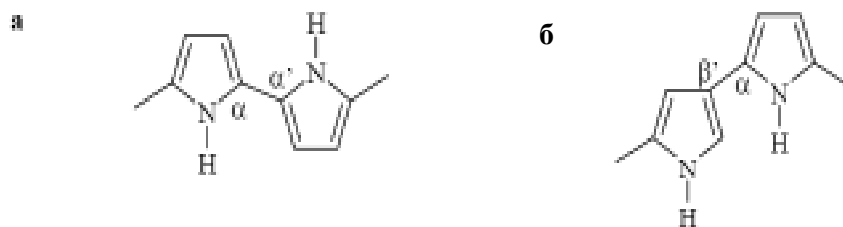
деинсертују пре инсертације анјона, ефекат који је очигледнији при високим концентрацијама киселине.

#### 2.4.7. Полипирол

Пирол формира проводно "пиролско црно" спонтаном полимеризацијом [25]. Такође пирол је могуће полимеризовати електрохемијски, користећи различите оксидационе агенсе када се добија црни проводни прах. Електрохемијска полимеризација се може вршити и у воденим и у неводеним растворима. РРу има релативно високу проводљивост и у проводном стању стабилан је према околини. Стабилан је у широком опсегу потенцијала, током хиљада циклуса пуњења и пражњења и под прописно одабраним условима његов одговор је брз. Насупрот полианилину, може функционисати и у киселим и у неутралним растворима, што електроде од РРу чини врло атрактивним као материјал за сензоре у биоелектроаналитичкој хемији [32]. РРу је на ваздуху релативно стабилан, што доприноси слабијој обрадивости. Осим тога, у поређењу са хетероцикличним једињењима има низак оксидациони потенцијал.

##### 2.4.7.1. Различита оксидациона стања полипирола

Пирол спада у добро познате ароматичне хетероцикличне мономере. Његова структура није добро позната, углавном због његове велике комплексности. Уопште је познато да се макромолекулска структура РРу састоји из  $\alpha$ - $\alpha'$  ланаца, узастопно ротираних за  $180^\circ$  и који чине једнодимензиону полимерну структуру, кроз коју, вероватно, пролази велики број  $\alpha$ - $\beta'$  ланаца који воде ка дводимензионој структури полимера, као што је приказано на слици 2.9. [25, 26].

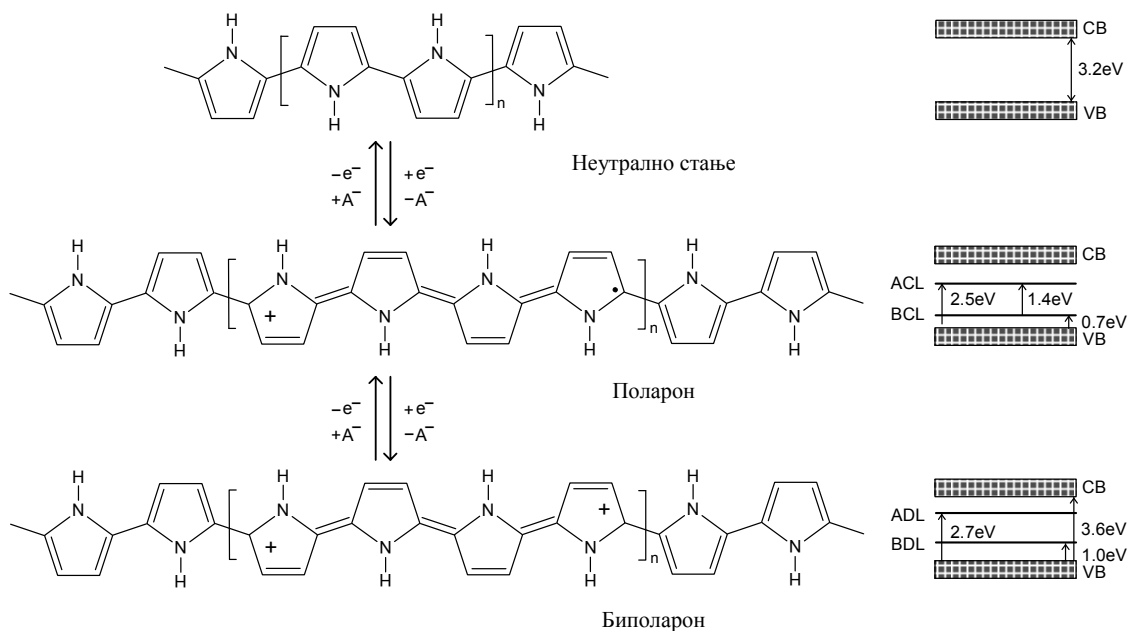


Слика 2.10. Структура ланаца РРу.

У дедопованом стању, PPy има тзв. бензоидну структуру пирола и обично се назива неутралним стањем полипирола. Проводљиви полимери, обично, у неутралној структури имају ниску (у висококрystalном стању  $10^{-9}$ - $10^{-6}$  S cm<sup>-1</sup>) или веома малу проводљивост. Фотоекситацијом или термоекситацијом могу само да повећају врло мале преносиоце наелектрисања. Уклањање или додавање електрона из ланца полимера због повећања концентрације преносилаца наелектрисања може се извршити доповањем. Редокс процес може се обавити хемијским акцепторима или донорима електрона, или електрохемијским процесима.

Доповањем неутралног полимера, настају структурни и електронски дефекти. ри малим концентрацијама, прва доминантна врста дефеката су поларони, који узрокују формирање два локализована стања у празнини; један се одваја од врха валентне траке, а други полази са дна проводне траке. Даљи пренос наелектрисања са ланца полимера може се наставити или формирањем другог поларона, или уклањањем једног електрона у нижем нивоу поларона. У већини случајева боље је формирати биполароне.

На слици 2.11. приказане су структуре неутралног PPy, поларона и биполарона, са одговарајућим схематским граничним структурама, као и могућим прелазом електрона за сваког од њих [25, 26].



Слика 2.11. Структуре неутралног стања, поларона и биполарона за лако и тешко доповање PPy, респективно, са одговарајућим схематским структурама ланца и дозвољеним прелазима електрона.

За PPy, приказани су позитивно наелектрисани поларони и биполарони. Негативно наелектрисани поларони и биполарони практично не постоје, ако PPy није стабилно n-допован. У постојећој структури проводног полимера, цео ланац требало би да буде засићен поларонима, пре формирања биполарона. С тога, при великој концентрацији, биполарони који су без спина, могу постати мобилни под утицајем електричног поља, што повећава проводност проводних полимера. Празнина између две траке биполарона никад не достиже вредност нула и зато PPy не може достићи метално стање.

#### 2.4.7.2. Синтеза полипирила

Полипирол се може синтетизовати на више начина, што зависи од коришћене методе и услова припреме. Генерална тешкоћа репродуктивне припреме PPy проистиче из његове сложености. Структура, а стога и својства резултујућег PPy зависе од већег броја променљивих, које није увек могуће контролисати. Две основне методе се користе за припрему полипирила: хемијска и електрохемијска.

Хемијска синтеза PPy заснива се на хемијској оксидацији мономера пирила [25, 26]. Оксидација се одвија у воденим или неводеним растворима, углавном применом оксидационих средстава као што су  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и многе соли које садрже јоне прелазних метала (нпр.  $\text{Fe}^{3+}$ ).

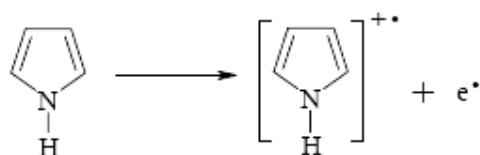
Хемијском синтезом лако се добија PPy, али је његова проводност слаба. Електрохемијска синтеза полипирила се може конвенционално извести. Предност електрохемијске методе је што се процес припреме може контролисати помоћу струје или примењеног напона и утрошеног наелектрисања. Мана је што се PPy добија једино у облику релативно танког филма нанесеног на површину проводног материјала.

Електрохемијска синтеза полипирила заснива се на анодној оксидацији мономера пирила на радној електроди [25, 26]. Током полимеризације, добијени полимерни филм је симултано оксидован и допован анјонима присутним у околном електролиту. Електрополимеризација се може одиграти како у воденим, тако и у неводеним растворима.

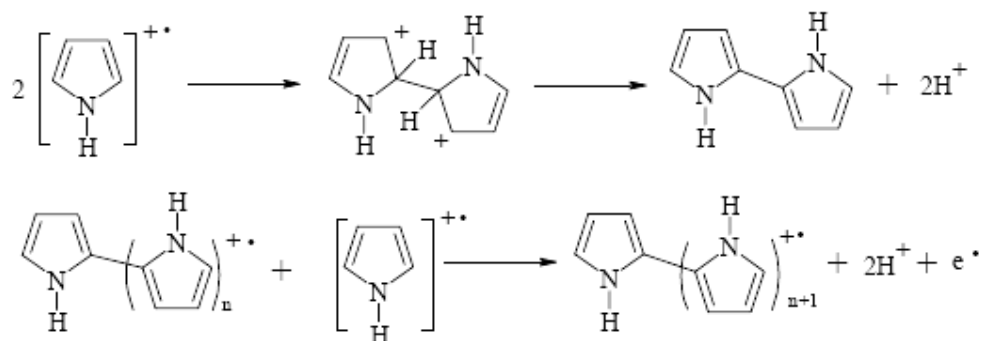


Као и код хемијске полимеризације, иницијални корак је стварање радикал-катјона, али се у следећем кораку механизам електрополимеризације, према многим студијама, разликује од хемијске. Основни механизам садржи, као први корак, оксидацију мономера до радикал-катјона. Други корак укључује димеризацију мономера купловањем радикал-радикал, у коме су два електрона уклоњена из двоструко наелектрисаног димера и формира се неутрална врста. Како се димер много лакше оксидује него мономер, због повећане стабилности насталог радикал-катјона, он се реоксидише до катјона и подвргава даљем купловању мономерним радикал-катјоном. На слици 2.12. приказан је пут електрохемијске оксидације полипирола [26].

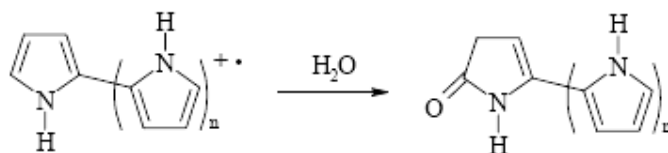
### Иницијација



### Пропагација



### Терминација



Слика 2.12. Механизам електрохемијске полимеризације полипирола.

Овај пут показује следеће заједничке карактеристике:

1. Иницијални корак је стварање радикала пирола електрохемијском оксидацијом.
2. Пропагација:
  - а) купловање радикал-радикал
  - б) елиминација два  $\text{H}^+$ -јона из радикал-радикал интермеђијара и настанак димера

- в) електрохемијска оксидација димера и настајање другог олигомерног радикала
- г) комбинација ових или сличних олигомерних радикала са мономерним радикалима и понављањем корака 2.б) и 2.в) настаје полимер

3. Терминација је исцрпљивање реактивних радикала на радној електроди и следи оксидационе или друге ланчане процесе оксидације.

Терминациони корак у полимеризацији није јасан и предлажу се различите хипотезе. Многи научници верују да би реакција са  $H_2O$  могла бити једна од реакција за сузбијање полимеризације.

Крајњи полимерни ланац носи јединично наелектрисање на свака три или четири прстена пирола; ово наелектрисање је у равнотежи са ањоном соли електролита. Елиминација  $\alpha$  Н-атома изазвана овим механизмом у складу је са смањењем рН вредности раствора електролита током раста филма.

Велики је број радова који описују параметре који утичу на коначне карактеристике узорака полипирола током електрохемијске полимеризације. Само неколико важних параметара је укратко дискутовано. Растварач је важан фактор, чији се утицај не огледа само у квалитету полимерног филма, већ и у проводљивости, структури, а касније, електрохемијском и хемијском понашању. Нуклеофилност растварача је важна за електрополимеризацију, јер нуклеофили растварача често нападају слободне радикале интермедијера. Ако је нуклеофилна карактеристика растварача побољшана, формирање филма је минимизирано. Филмови се не формирају у нуклеофилним апротичним растварачима као што су DMF, DMSO, осим ако нуклеофилност растварача није редукована додатком протичне киселине. Ацетонитрил је један од највише коришћених полимерних растварача, јер због своје добре нуклеофилности укљања ослобођене електроне током полимеризације; релативно сув, али са довољним садржајем воде за ефективну полимеризацију без ране терминације.

С обзиром на со електролита, главне особине растварача су растворљивост, степен дисоцијације и нуклеофилност. Из овог разлога су многе соли тетра-алкиламонијум соли, јер су растворне у апротичним растварачима. Добри филмови не настају када је ањон халогени елемент, јер су они нуклеофилни и лаки за оксидацију. Високо нуклеофилни ањони као што су  $OH^-$ ,  $CN^-$  и други не дају добре и квалитетне филмове већ растворљиве производе, који боје реакциони раствор.

Природа радне електроде такође игра важну улогу у синтези полипирила. Важно је да мономер не оксидише радну электроду. Зато се полипирол синтетизује коришћењем инертне Pt и Au електроде. Полипирол се синтетише на разним супстратима због специфичне примене. Pt-жица се преферира због бољих електрохемијских особина. За припрему стабилних филмова могу се користити и графит и специјални материјали. Електроде од Fe, Al и нерђајућег челика користе се за корозиона испитивања.

#### *2.4.8. Примена електропроводних полимера*

Електропроводни полимери се користе у различитим областима. Свака област се заснива на специфичним одликама за те материјале. Захваљујући најновијем развоју неколико ваздушно стабилних високо проводних полимера и брзом увођењу ових производа на тржиште, неколико примена је већ могуће, а бројне друге имају могућност потенцијалне примене. PPy и PANI и њихови деривати, као најиспитиванији и најзаступљенији електропроводни полимери могу имати примену у многим областима [32]. Установљено је да наталожени PPy или PANI на нерђајућем челику представљају јефтине електроде са високим перформансама за примену код електрохемијских суперкондензатора [33]. У последње време PPy, PANI и њихови деривати налазе примену у заштити метала од корозије [34, 35]. Такође, користе се за израду Шотки диода, електрохромастких екрана, антистатичког материјала и јонских сензора [32]. Поред ових примена, овакви материјали се све више користе у изради електрода у литијум-полимер батеријама на бази неводених раствора.

Многе од могућих примена ЕПП се заснивају на њиховој електроактивности, тј. реверзбилном електрохемијском доповању. Другим речима, електронско и хемијско понашање проводних полимера омогућава многе атрактивне примене код многих уређаја укључујући диоде, батеријске електроде, електрохроматске екране, сензоре итд.

Проводни полимери могу имати високу концентрацију активних положаја. Проводни полимери су такође релативно јефтине, а неки од њих се могу лако произвести. Они такође пружају велике предности над другим материјалима као матрица за пуњење катализатора. Тако нпр. електрокаталитичка примена коњугованих полимера је: иреверзбилна адсорпција оксидазе глукозе на полипирол који садржи феросенски дериват коришћен за стварање (добивање) глукозног биосензора.

Област електрохроматских уређаја се већ дуго сматра за ону која највише обећава међу свим областима примене ЕПП и у основи користи промену боје током редокс реакције електропроводног полимера. Код електрохроматских уређаја супстанца се обично адсорбује на провидном проводном субстрату, као што је индијум-калај оксидно стакло, или се користи као раствор између провидних електрода. Пре употребе проводних полимера, супстанце као што су  $WO_3$  и берлинско плаво биле су водећи кандидати за употребу танких екрана зато што је њихова електрохроматичност била добро проучена и схваћена, а производња неорганских материјала је релативно једноставнија. Данас су полимери са добрим контрастом боје између оксидованих и редукованих облика, као што приказује табели 2.4., постали могући ривали неорганским алтернативама.

Табела 2.4. Карактеристике електрохроматских ћелија направљених од проводних полимера

Полимер	Промена боје	Примењени напон / V	Број циклуса
Полианилин	жута у зелену	2	$\sim 10^3$
Политиофен	црвена у плаву	2	$\sim 10^3$
Полипирол	жута у плаво-црну	1,5	$\sim 10^3$
Полиизотианафтен	плава у светло жуту	..	$\sim 10^3$

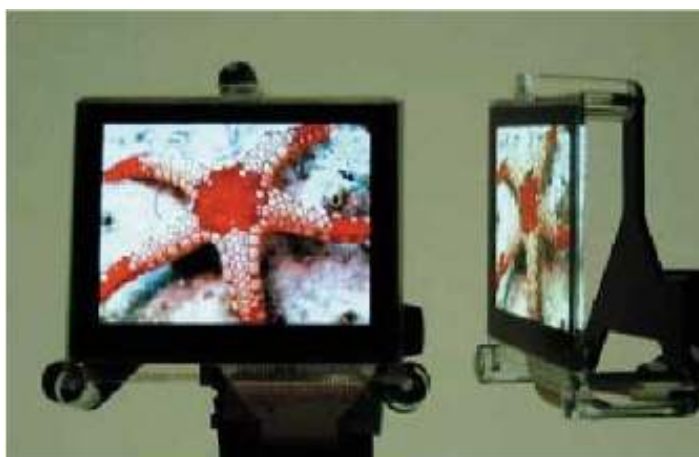
ЕПП су добри електролуминисцентни уређаји и могу се користити као извори светлости [32]. Због веома ниске цене, екрани, органске диоде које емитују светлост (LED), су надмоћне у односу на конвенционалне LED. Органски потпуно обојени екрани ће можда коначно заменити екране са течним кристалом (LCD) код лаптоп па чак и десктоп рачунара. Такви екрани се могу израдити у облику танке флексибилне пластичне фолије и могу да емитују сјајну светлост без истакнуте усмерености која је својствена код уређаја са LCD екраном слика 2.13.

Један од главних разлога што је органска LED технологија заснована на проводном полимеру и привукла велико интересовање је њена могућност примене код потпуно обојених екрана (као на слици 2.13.) што би могло довести до коначне замене активне матрице LCD.



Слика 2.13. Органска пасивна матрица постављена на ПЕТ (полиетилен терефталат) плочици дебљине 1,8 mm.

Eastman Kodak и Sanyo Electric су развили потпуно обојени органски екран са активном матрицом, слика 2.14., дебљине само 1,8 mm, за дигиталне и видео камере и остале преносиве производе са екраном.



Слика 2.14. Обојени органски екран са активном матрицом, дебљине 1,8 mm, за дигиталне и видео камере и остале преносиве уређаје са екраном

ЕПП такође се могу користити као фотоелектрично активни уређаји (соларне ћелије), са инкорпорираним оксидима или сулфидима неких метала [48].

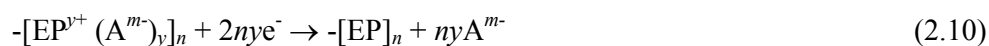
Проводни полимери могу да задовоље велику потребу у области технологије сензора. Примене се крећу од хемијских сензора за детекцију гаса, рН електрода, до амперометријских електрода за глукозу [32]. Јон селективни сензор заснован на ЕПП се назива јон селективна електрода у чврстом стању. Због реакције оксидације и

редукције у проводним полимерима, јонска проводљивост раствора узорка и јон селективне мембране се конвертује у електронски сигнал (електрична проводљивост, електрони) помоћу ЕПП. Чист ЕПП се не може употребити као јон селективна електрода због њихове слабе селективности. Селективност се може побољшати уградњом јон селективних лиганда у полимерну матрицу. Јон селективна мембрана је обично састављена од поливинил хлорида, као мембранске матрице, која садржи јон селективну супстанцу, лиганд или јонофор, одговорне за јон селективну реакцију.

## 2.5. ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИ ИЗВОРИ ЕЛЕКТРИЧНЕ ЕНЕРГИЈЕ НА БАЗИ ЕЛЕКТРОПРОВОДНИХ ПОЛИМЕРА

Електрохемијске карактеристике електропроводних полимера захвљујући њиховој нижој специфичној маси у односу на неорганске компоненте; великој специфичној енергији као и могућности реверзибилне измене јона, учинило их је занимљивим за примену као електродних материјала у електрохемијским изворима електричне енергије [32]. У складу са резултатима из литературе [1] који су касније усавршени у раду [49] од стране Веck и Rüetschi, одлучујући фактори у развоју батеријских система су три **Е** критеријума **Енергија** (високи садржај енергије по јединици масе и запремине) **Економичност** (ниска цена производње, лако одржавање током употребе, дуготрајност) **Еколошка прихватљивост** (ослобођени од токсичних материјала, безбедни, мала потрошња енергије приликом производње и коришћења, дуготрајност и могућност рециклаже) [1, 49]

Електрохемијски системи засновани на електропроводним полимерима, електронегативним металима (Zn, Mg, Al) и воденим растворима електролитима, у принципу могу да задовоље скоро у потпуности ова три критеријума. Електропроводни полимери имају веома малу моларну масу по јединици ланца и због тога што се полимерна редокс реакција измене ањона са електролитом (доповање/дедоповање), а према реакцији:



одиграва на релативно високим позитивним потенцијалима, а уз то су и јефтине, они представљају идеалне кандидате за активне материјале електрохемијских извора

енергије. Такође, електропроводни полимери представљају еколошки прихватљиве изворе енергије без штетних метала (Hg, Cd, Pb).

Поред наведених предности оваквих система, до сада су испитивања углавном била базирана на литијуму и апротонским ратварачима.

Пошто Li батерија има висок напон отвореног кола (OCV) и високу специфичну енергију [50-53], већина истраживања је усредсређена на неводене средине примењујући Li|(PPy/PANI) комбинацију. На пример, секундарна батерија на бази Li|PANI је показала капацитет пражњења од 148 mA h g<sup>-1</sup> са циклизационом ефикасношћу од >98% [50].

Међутим, употреба литијума као негативне електроде код полимерних батерија нужно захтева апротонске раствараче. Поред многих проблема које обухвата коришћење апротонских растварача, површина литијумске електроде се постепено облаже пасивним филмом као што је Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> током поновљених циклуса пуњења и пражњења [53]. Поред тога, услед високог катодног потенцијала Li|Li<sup>+</sup>, растварач се разлаже.

Узимајући у обзир ове проблеме, у развијању извора на бази, проводних полимера и електронегативних метала се може усмерити на водене растворе. Свакако, напони отвореног кола напуњене ћелије (водена средина) су у опсегу од 1,1 - 1,5 V што је значајно ниже него код Li батерија (неводена средина).

Магнезијум, алуминијум и цинк, због својих физичко-хемијских, односно електрохемијских особина, релативно ниске цене, као и еколошке прихватљивости представљају потенцијално атрактивне метале за примену као анодних материјала примарних и секундарних електрохемијских извора енергије.

Због наведених особина, ова три метала су испитивана за примену као анодних материјала, са мање или више успеха у више електрохемијских система.

У табели 2.5. приказане су физичко-хемијске и електрохемијске особине значајне са становишта електрохемијских извора енергије ова три метала за електрохемијске реакције дате следећим једначинама:



Теоријски специфични капацитет,  $q_T$ ,  $\text{A h g}^{-1}$ , израчунат према једначин:

$$q = \frac{It}{m(=1\text{g})} = \frac{nF}{M} \quad (2.14)$$

где је:

$I$  - јачина струје,

$t$  - време,

$m$  - маса активне супстанце,

$n$  - број размењених електрона,

$F$  - Фарадејева константа и

$M$  - моларна маса метала.

Табела 2.5. Физичко-хемијске и електрохемијске особине магнезијума, алуминијума и цинка

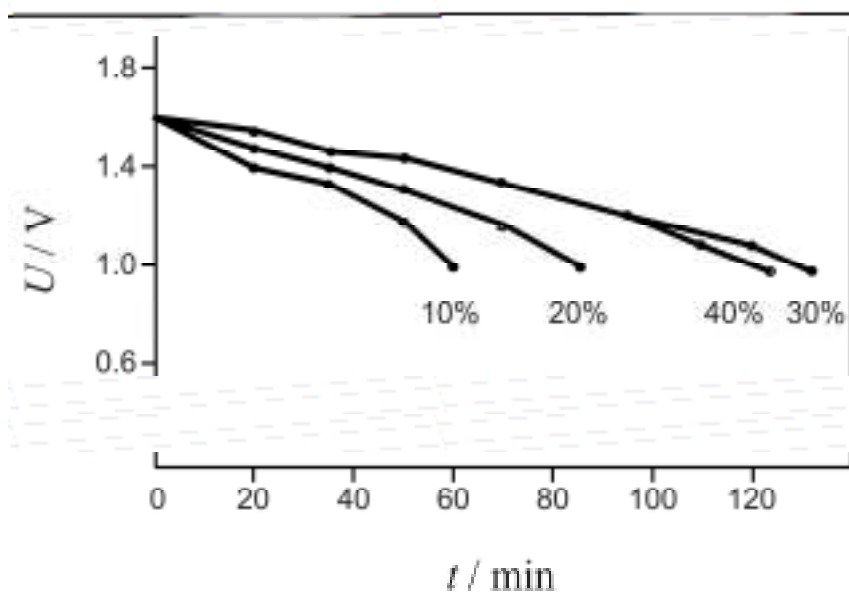
Метал	$M / \text{g mol}^{-1}$	$n$	$q_T / \text{A h g}^{-1}$	$E_r^0 / \text{V}$
Mg	24,30	2	2,206	-2,363
Al	26,98	3	2,980	-1,662
Zn	65,37	2	0,8208	-0,763

С обзиром на веома негативне вредности стандардних потенцијала датих метала, за очекивати је појаву корозије, што се може видети у Пурбеовим (Purbaix) дијаграмима [54].

На основу Пурбеових дијаграма за магнезијум и алуминијум може се рећи да до корозије магнезијума долази изнад потенцијала од  $\sim -2,75 \text{ V}$ , у широкој области рН вредности раствора (-2 до 11,5), а према реакцији датој једначином (2.10) Изнад рН =11,5 такође долази до корозије магнезијума, али уз формирање нарастворног  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .



У литератури, је магнезијум као анодни материјал примарних електрохемијских извора енергије на бази катоде од електропроводних полимера (полианилин) испитиван само у раду [55] где су дате карактеристике активирајућег примарног извора електричне енергије на бази спрега  $\text{Mg}|\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2|\text{PANI}/\text{AC}$  ( $0,16 \text{ g cm}^{-2}$ ), у зависности од процентног удела праха полианилина у смеси са ацетиленском чађи (AC) слика 2.15.



Слика 2.15. Криве пражњена примарног електрохемијског извора енергије на бази  $\text{Mg}|\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2|\text{PANI}$  при различитим процентуалним саставима PANI-ја и ацетиленске чађи и при густини струје пражњења од  $2,1 \text{ mA cm}^{-2}$  [55].

Остварен реални специфични капацитет рачунат на полианилин износи  $\sim 42 \text{ mA h g}^{-1}$ , при напону отвореног кола од  $1,6 \text{ V}$  и средњем напону пражњења од  $\sim 1,3 \text{ V}$ .

У киселој средини алуминијум се понаша слично магнезијуму односно долази до интензивне корозије, али је област рН вредности при којој долази до корозије знатно ужа (-2 до 4). При рН вредностима од 4 до 8 долази до пасивације алуминијума услед формирања заштитног филма на бази  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Изнад рН=8, поново долази до корозије алуминијума али сада уз формирање растворних алумината ( $\text{AlO}_2^-$ ). Међутим, сви напори ни до данас нису довели до тога да се алуминијум комерцијално користи у било којој врсти батерије. Основни разлог је заштитни оксидни филм алуминијума, који узрокује смањење равнотежног потенцијала, па је напон у ћелији знатно нижи од теоријске вредности. Оксидни филм се може уклонити растварањем у концентрованим

алкалним растворима или амалгамизацијом, али повећање анодног потенцијала на овај начин праћено је убрзањем корозије и смањењем искоришћења активног материјала и века употребе батерије. Такође, не постоје подаци за примену алумнијума у батеријама на бази ЕПП у доступној литератури.

За разлику од магнезијума и алуминијума, на Пурбеовом дијаграму за цинк, корозија цинка зависи и од концентрације јона цинка у раствору. У зависности од концентрације јона цинка, до корозије, а према једначини (2.12), долази у области рН вредности раствора од  $-2$  до  $5,5$  односно  $\sim 8,5$  при потенцијалима вишим од  $-0,9$  V. При вишим рН вредностима од  $5,5$  односно  $\sim 8,5$  долази до формирања нерастворног  $Zn(OH)_2$ , затим до поновног растварања уз формирање растворних цинката.

Досадашња испитивања система на бази водених раствора и електропроводних полимера су веома ограничена и малобројна, а односе се практично само на полианилин. Разлог томе је вероватно нижа цена мономера анилина у односу на пирол. Пошто полипирол није толико осетљив како ни на рН вредност раствора, тако ни на вредност анодног потенцијала, занимљиво је да се овакве електроде нису испитивале у потенцијалној примени код електрохемијских извора енергије на бази водених раствора.

И поред великог броја проводних полимера само неколико од њих је било испитивано и тестирано за примену у воденим растворима електролита у електрохемијским изворима енергије. Полианилин у комбинацији са металима (најчешће цинком) је један од најшире истраживаних система [56-88].

Први покушај да се развије секундарна ћелија са филмом PANI и воденим раствором електролита су извели *de Surville* и сарадници [89]. PANI је касније проучаван било као катодни (Zn|PANI и Pb|PANI ћелије) или анодни материјал (PANI|PbO<sub>2</sub> ћелије) [90-92], а екпериментални резултати сугеришу изврсне капацитете таквих ћелија. Као пример типичне карактеристике PANI|H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> полућелије, добијена је вредност од  $100 \text{ Ah kg}^{-1}$  за специфичан капацитет [93].

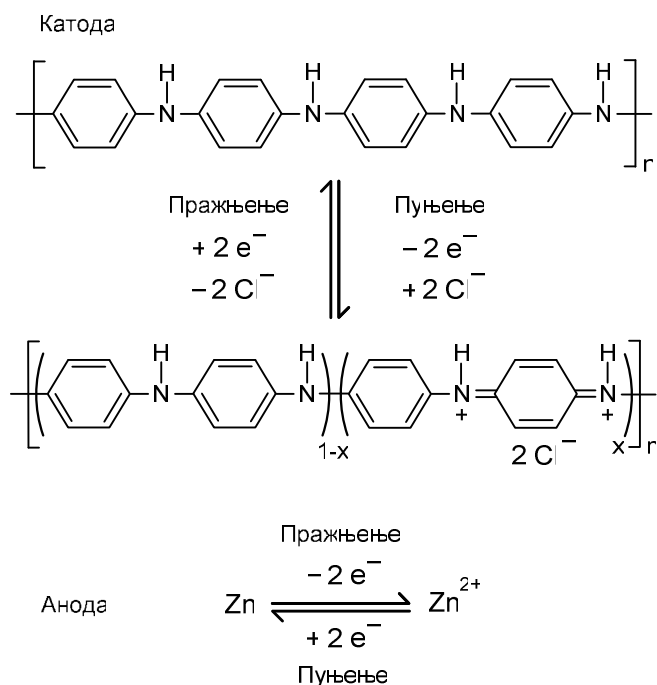
Код Zn|PANI ћелија, користећи водене растворе електролита код којих је филм PANI електрохемијски реактиван само у јако киселој средини, јавља се спонтано растварање Zn. Такође, утврђено је да филмови PANI губе своју електрохемијску

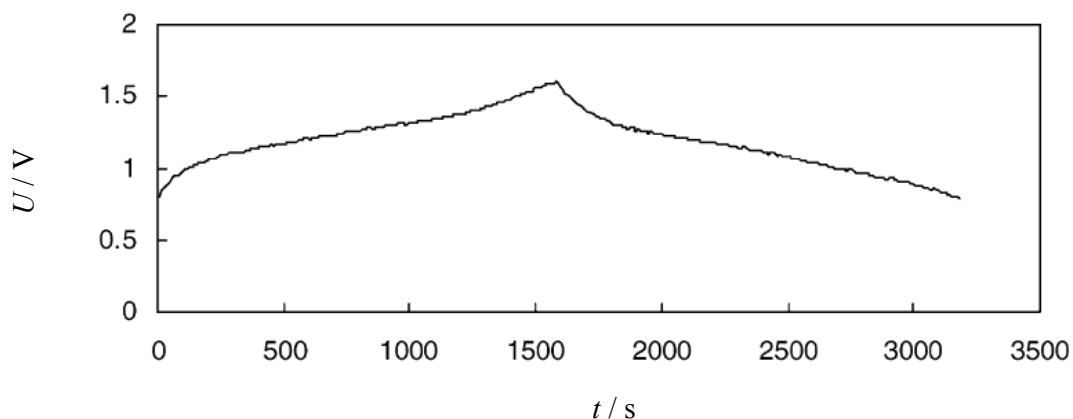
активност (долази до деградације) у слабо киселим или неутралним растворима. Стога, компромисна киселост од  $\text{pH} = 4,5$  до 5 се углавном користи за електролите у оваквим ћелијама, мада и у тим расворима долази до деградације PANI на вишим потенцијалима ( $E > 0,4 \text{ V}$ ) [94].

Као што је већ речено, цинк је до сада најиспитиванији материјал са становишта секундарних извора електричне енергије система метал|електропроводни полимер (у практичној примени само полианилин) на бази водених раствора. Једини раствор који је дао потенцијално задовољавајуће резултате оваквих система до скоро је био на бази цинк-амонијум хлорида [62-67, 94,95].

У раду [68] испитивани су филмови полианилина на  $20^\circ\text{C}$  као позитивне електроде за Zn|PANI секундарне ћелије које садрже или 1 M  $\text{ZnCl}_2$ , 0.5 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или 1 M  $\text{ZnSO}_4$ , 0.18 M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  на  $\text{pH} = 4.5$ . Са кривих пражњења израчунати су специфични капацитети од 127-130  $\text{Ah kg}^{-1}$  за Zn|PANI, Cl<sup>-</sup> ћелију и 82-107  $\text{Ah kg}^{-1}$  за Zn|PANI,  $\text{SO}_4^{2-}$  ћелију. Граничне вредности пуњења су 1.48 V за Zn|PANI, Cl<sup>-</sup> ћелију и 1.52 V за Zn|PANI,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Међутим, установљено је да након извесног броја циклуса долази до смањенја капацитета.

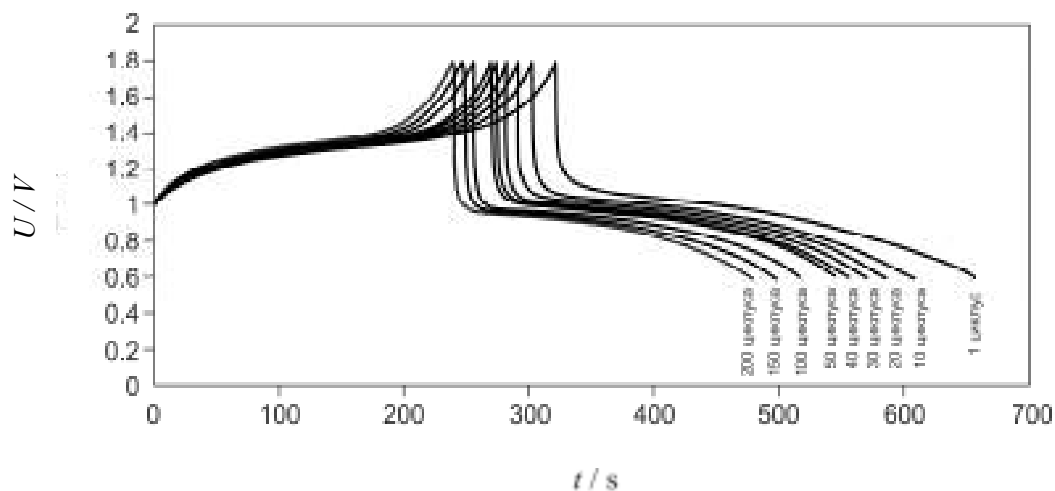
У оваквим ћелијама одигравају се реакције које су приказане на шеми, а типична крива пуњења-пражњења у 1.0M  $\text{ZnCl}_2$  и 0.5M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{pH} = 5.0$ ) на слици 2.16.





Слика 2.16. Крива пуњења-пражњења у 1.0M  $ZnCl_2$  и 0.5M  $NH_4Cl$  (pH= 5.0)

Након извесног броја циклуса, тј циклизације долази до смањења капацитета као што је приказано на слици 2.17. [67] што је у складу са литературом [94,95].



Слика 2.17. Криве пуњења-пражњења Zn-PANI EIE после одређеног броја циклуса [67]

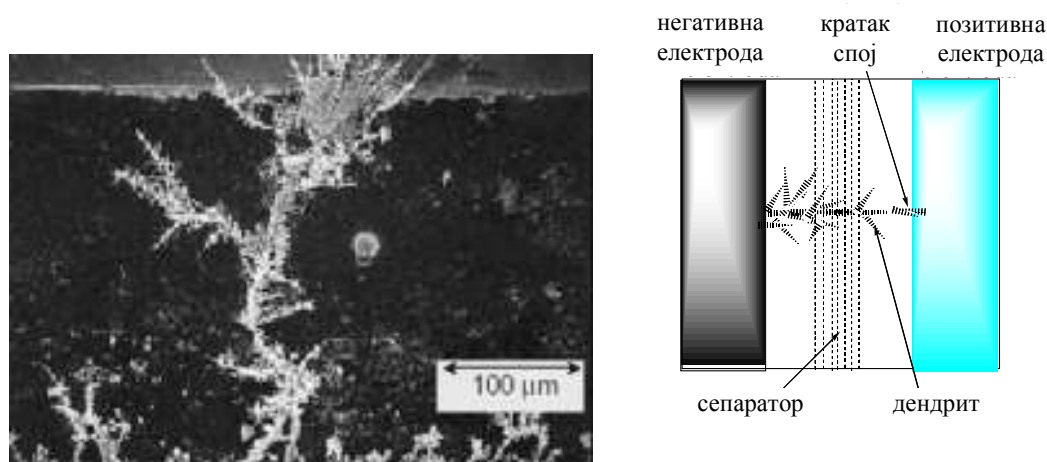
Сумирајући резултате испитивања различитих аутора, Основни разлози услед којих није дошло до њихове комерцијализације су следећи:

- интензивна корозија цинка у киселим растворима (pH<4,5)
- појава дендрита цинка и пасивације током циклуса пуњења
- знатно смањење реверзибилности реакције доповања/дедоповања и специфичног капацитета полианилина при pH>5

- деградација полианилина при потенцијалима вишим од  $\sim 0,5$  V (ЗКЕ)

### Корозија и дендрити

Један од основних проблема који се јавља при експлоатацији ЕИЕ је корозија електрода и појава дендрита који сталним растом изазива кратак спој. На слици 2.18. дат је микрографски изглед дендрита и шематски приказ раста дендрита услед кога долази до кратког споја.

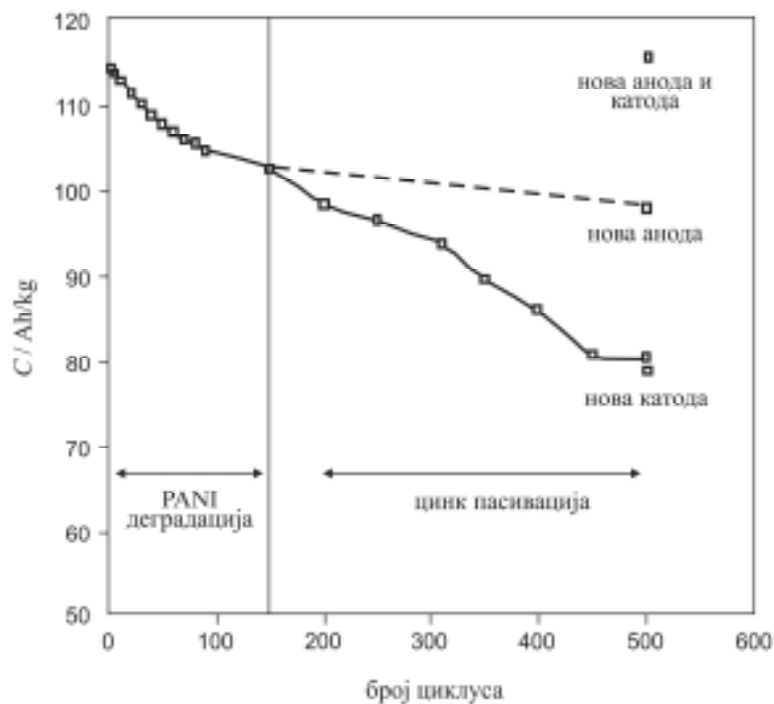


Слика 2.18. Микрографски изглед дендрита и шематски приказ раста дендрита услед кога долази до кратког споја

Фактори који утичу на број циклуса Zn-полианилинских (PANI) секундарних батерија су испитивани путем електрохемијске анализе и анализе површине електрода [95]. PANI полимерни филм је припремљен цикличном волтаметријом у воденом раствору и испитан је као позитивна електрода (катода) секундарне батерије која је садржала 1,0 M  $ZnCl_2$  и 0,5 M  $NH_4Cl$ . Ћелија је пуњена и пражњена константном струјом. Промена капацитета Zn|PANI секундарних батерија се проучава као функција броја циклуса и испитан је однос између губитка капацитета и карактеристика цинк аноде и полимерне катоде. Понашање цинк електроде се процењује на основу Тафелових зависности. Капацитет се смањује са циклусима пуњења и пражњења. Катода (PANI) се деградира електрохемијским путем у условима пуњења, а број циклуса Zn|PANI секундарне батерије је ограничен анодом (цинк). Поларизациона отпорност ( $R_p$ ) аноде се повећава са циклирањем. Последица претходно наведеног је да је капацитет ЕИЕ ограничен анодним  $P_p$ . Анализа површине аноде открива да се чврста

фаза која садржи хлор образује на анодној површини. Број циклуса Zn|PANI батерије је ограничен пасивацијом цинка, што се вероватно доводи у везу са образовањем чврстих фаза  $ZnCl_2 \cdot 3NH_4Cl$  и  $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$  на анодној површини.

Мада Zn|PANI секундарна батерија показује пад капацитета током циклуса пуњење-пражњење, постоји веома мало експерименталних информација о томе како да се превазиђе ово ограничење. На слици 2.19. [63] је дат приказ пада капацитета услед различитих процеса који се одигравају. Експеримент је вођен тако да се после 500 циклуса заменила PANI катода са новом синтетисаном на исти начин. Практично се пад капацитета са почетних 115 на крајњих  $80 \text{ Ah kg}^{-1}$  није смањио заменом електроде. У следећем експерименту је после 500 циклуса замењена анода цинка са новом и капацитет је са  $98 \text{ Ah kg}^{-1}$  после 500-тог циклуса износио  $100 \text{ Ah kg}^{-1}$ . У трећем експерименту је после 500 циклуса замењена и анода и катода и добила се почетна вредност од  $115 \text{ Ah kg}^{-1}$ , слика 2.19.



Слика 2.19. Крива пуњења-пражњења Zn-PANI ћелије и ефекти замене електрода [63]

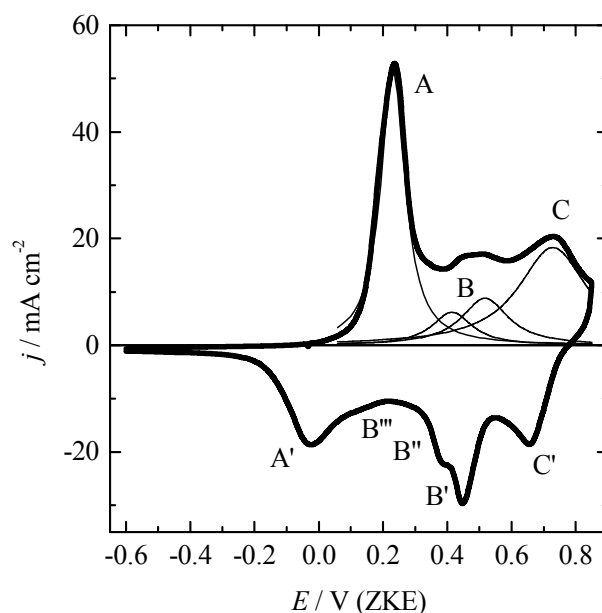
Са слике 2.19. се може закључити да у првих 150 циклуса пад капацитета настаје услед деградације PANI филма, а после 150-тог циклуса пад капацитета настаје услед

пасивације цинка. Наравно ови процеси се одвијају паралелно од самог почетка експлоатације ћелије али је њихова доминантност различита.

У литератури [53, 63] се сматра да је деградација PANI одговорна за смањени капацитет батерије. С друге стране, мало смањење капацитета батерије је повезано са спорим образовањем водоника на Zn електроди које постепено смањује контакт измеђи PANI и Pt супстрата [96]. Такође, нека фина зрна могу прекрити цинк електроду и повећати унутрашњу отпорност батерије [97]. Ово је изазвано деградацијом PANI након повећања рН електролита.

#### Деградација полианилина

Код Zn|PANI ћелија, на бази водених раствора електролита код којих је филм PANI електрохемијски реактиван само у киселој средини, јавља се спонтано растварање Zn. Такође, утврђено је да филмови PANI губе своју електрохемијску активност (долази до деградације) у слабо киселим или неутралним растворима. На слици 2.20 је приказан циклични волтамограм са карактеристичним пиковима.



Слика 2.20. Циклични волтамограм ( $20 \text{ mV s}^{-1}$ ) PANI електроде  $1.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  за анодно ограничење од  $0.85 \text{ V}$ .

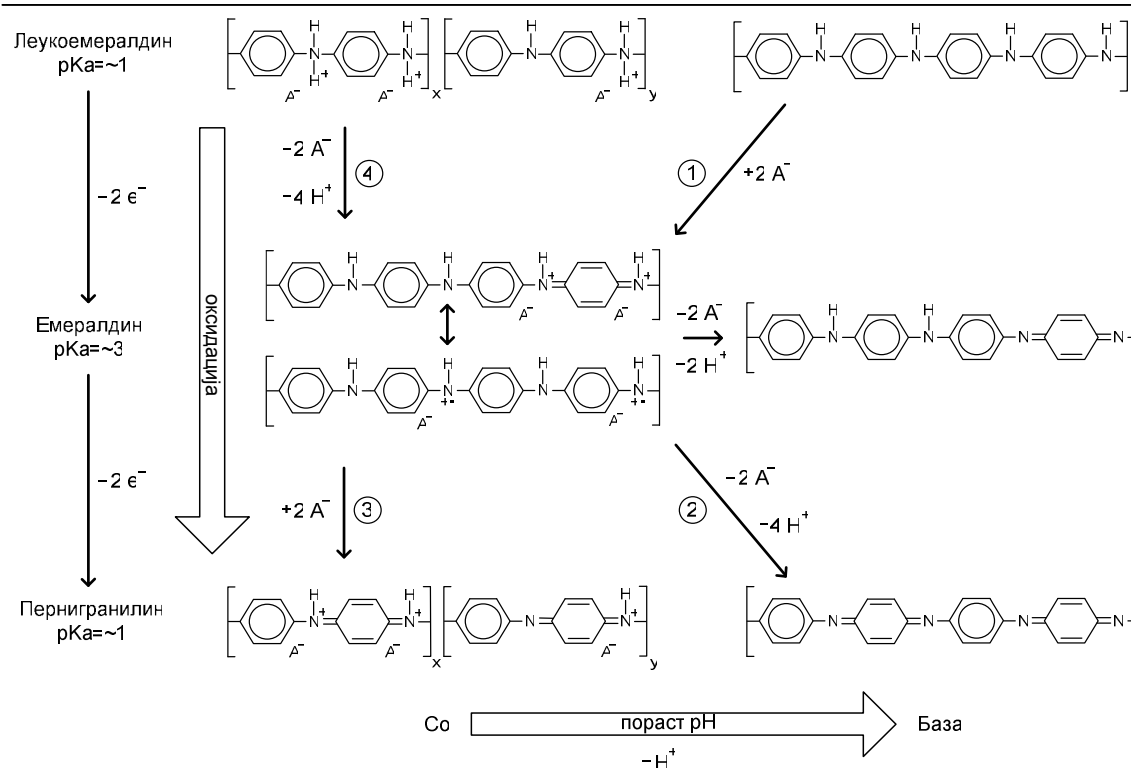
Слика 2.20. приказује циклични волтаммограм PANI електроде у чистој 1.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Као што се са слике може видети доповање полианилинске електроде почиње на потенцијалу при  $-0.10$  V и наставља се све до потенцијала од  $0.85$  V. Појава добро дефинисаног пика на  $0.22$  V (пик А), проузрокује промену боје од јако зелене практично до плаво-црне и може бити приписана промени степена допанавања код емералдин соли од  $y > 0$  до  $0.5$ . Требало би назначити да при нижим негативним потенцијалима такође може постојати ( $y = 0$ ) леукоемералдин форма [98]. Следећа оксидација емералдин соли до пернигранилин соли ( $y = 0.5$  до  $1$ ), одговарала би пику С при потенцијалима вишем од  $0.5$  V. Између ова два главна оксидациона стања, пик А и С, се налази и пик Б на  $\sim 0.45$  V и он одговара формирању деградационих продуката као и продуката хидролизе [98, 99]. Као главни деградациони продукт јавља се растворни бензохинон, а могуће је формирање и неактивних нерастворних једињења на бази хиноемина и ортокуплованих полимера. У катодном правцу може се видети да се редукција пернигранилина (пик С'), деградационих продуката (пик В', В'' и В''') и емералдина (пик А) одиграва у области потенцијала од  $0.85$  до  $-0.3$  V.

Дакле може се рећи да током рада ЕИЕ долази до деградације PANI услед пуњења и пражњења ЕИЕ и то при потенцијалима изнад  $0.4$  V. Међутим до деградације PANI може доћи у слабо киселим или неутралним растворима.

PANI је електроактиван у киселинама на рН мањим од 3-4, при чему се одвијају електрохемијска оксидација и редукција између три стања: леукоемералдин који је изолатор, емералдин со која је кондуктор и пернигранлин такође изолатор. Циклични волтаммограм са слике 2.20. има три пика који одговарају овим променама стања. На слици 2.21. је дат приказ промене стања приликом електрохемијске оксидације полианилина.

Са слике се може закључити да стања емералдина, леукоемералдина и пернигранилина могу бити у облику соли или базе у зависности од рН вредности. Практично се сама оксидација/редукција у воденим растворима одвија између емералдина и пернигранилина и то из соли емералдина у пернигранилин базу при чему долази до уградње анјона [100].





Слика 2.21. Електрохемијска окислација полианилина и њихова стања (леукоемералдин, емералдин, пернигранилин)

Стога, компромисна вредност рН од 4,5 до 5 се углавном користи за електролите у оваквим ћелијама, мада и у тим расворима долази до деградације PANI на вишим потенцијалима ( $E > 0.5 \text{ V}$ ) [93].

Као што се из изнетог може видети, електрохемијски извори енергије на бази цинка и полианилина и водених раствора имају обећавајуће карактеристике, али су веома мало испитани и могуће је да би се променом састава електролита и оптималним избором напона пуњења ове карактеристике знатно побољшале.

Пошто полипирол није толико осетљив како ни на рН вредност раствора, тако ни на вредност анодног потенцијала, занимљиво је да се овакве електроде нису испитивале у потенцијалној примени код електрохемијских извора енергије на бази водених раствора.

Циљ ове доктоорске дисертације је:

- да се одреди интервал потенцијала у коме би се деградација ЕПП свела на што је могуће мању меру смањила,
- испитати понашање ЕИЕ у различитим растворима електролита,
- изабрати електролит са најбољим електрохемијским карактеристикама, а при томе водећи рачуна о корозији и појави дендрита као једног од ограничавајућих фактора рада електроде,
- испитати понашање електроде на бази PANI и PPy у овим растворима,
- испитати утицај рН на експлоатационе карактеристике и
- одабрани најбољи систем испитати у реалним условима рада.

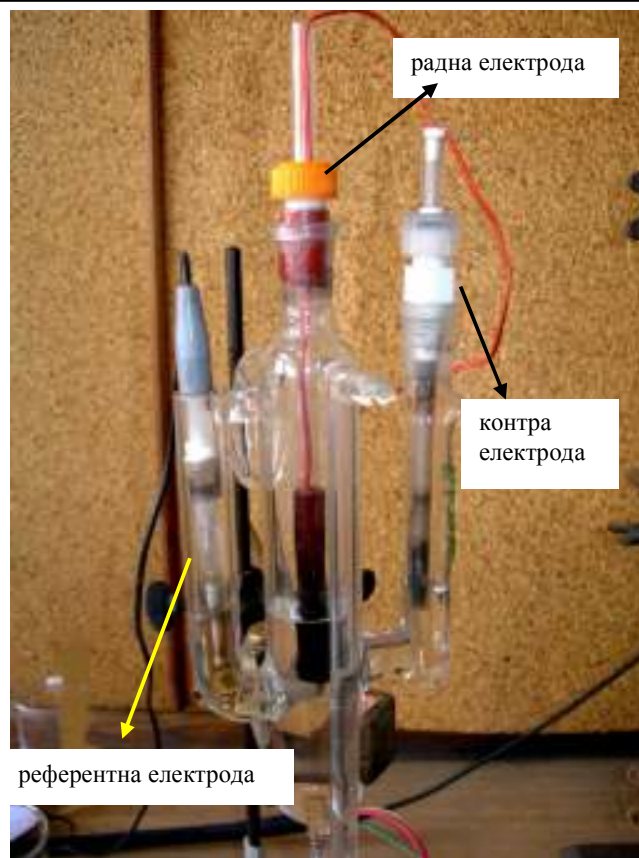
### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

---

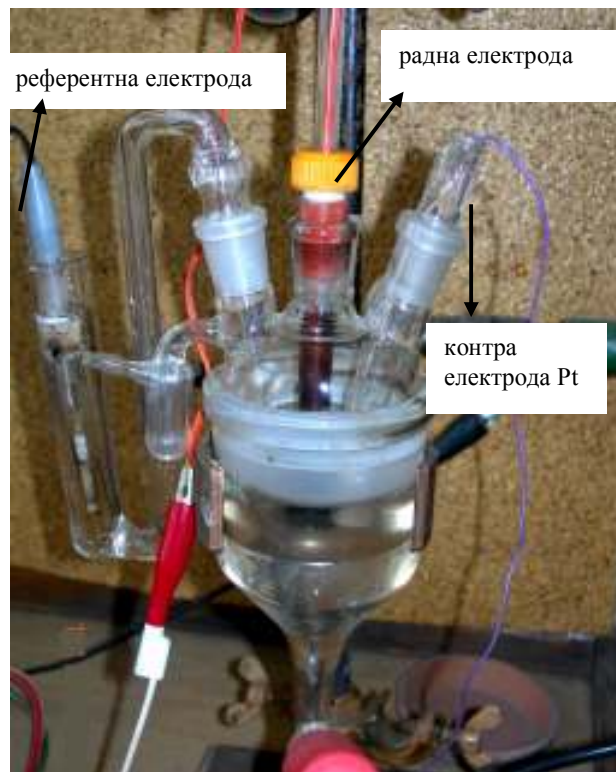
---

#### 3.1. ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКЕ ЋЕЛИЈЕ

На слици 3.1. приказана је ћелија за синтезу полианилина и полипирила. Полианилин и полипирол су синтетисани галваностетки при густини струје од 1 и 2 mA cm<sup>-2</sup> при различитим временим синтетисања. Ћелија за испитивања добијених електрода од полианилина и полипирила је приказана на слици 3.2. у којој су извршени галваностатски, потенциодинамички експерименти, као и метода цикличне волтаметрије. Одељак радне електроде био је одвојен од одељка помоћне електроде порозном фритом, док је одељак референтне електроде био у контакту са радном електродом преко Лугинове капиларе. Ћелија у којој је извршено испитивање карактеристика секундарног ЕИЕ са електродом од полианилина и електродом од чистог цинка приказана је на слици 3.3.



Слика 3.1. Ћелија за синтезу полианилина и полипирила



Слика 3.2. Ђелија за испитивање електрода од полианилина и полипирила



Слика 3.3. Ђелија за испитивање секундарног ЕИЕ са електродама од полианилина и чистог цинка.

### 3.2. ЕЛЕКТРОДЕ

Радна електрода била је цилиндар од графита површине  $0.64 \text{ cm}^2$  која је уметнута у тефлонски носач. Помоћна електрода је била од платинског лима укупне површине  $2 \text{ cm}^2$ , док је као референтна електрода коришћена засићена каломелова електрода (ЗКЕ).

Пре експеримената радна електрода је механички полирана брусним папирима (2/0, 3/0 и 4/0, респективно). После механичког полирања, извршено је одмашћивање површине радне електроде у ултразвучном купатилу у трајању од 10 минута у раствору 30 % етанола. Током одмашћивања су уклањане и евентуално присутне честице графита са површине.

### 3.3. РАСТВОРИ

При таложењу полианилина коришћен је раствор 0.25 М аннилина и 1 М хлороводоничне киселине, док је за таложење полипирила коришћен раствор 0.10 М хлороводоничне киселине уз додатак 0.2 М пирила. Сви раствори су припремљени од хемикалија чистоће п.а. (Merck) и бидестиловане воде.

За карактеризацију електрода коришћени су следећи раствори чији рН је подешен на ~5:

- NaCl,
- $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,
- Na-ацетат
- $\text{NH}_4\text{SO}_4$
- $\text{LiClO}_4$
- $\text{NaSO}_4$
- Na-цитрат
- $\text{KNO}_3$

са циљем испитивања утицаја анјона на карактеристике електрохемијских извора енергије. Испитан и утицај рН вредности на карактеристике секундарних батерија и то у раствору хлорида ( $\text{HCl}+\text{NaCl}$ ) чије рН у распону од 0.3 до 4.2.

### 3.4. ОДРЕЂИВАЊЕ БРЗИНЕ КОРОЗИЈЕ МЕТАЛА

Брзина корозије магнезијума, алуминијума и цинка је испитивана мерењем масе датих метала на аналитичкој ваги, пре и после излагања раствору електролита у одређеном времену и накнадним израчунавањем применом Фарадејевог закона. Метали су били у облику лима чистоће 99.99% и површина:

- магнезијум: 16 cm<sup>2</sup>;
- алуминијум: 12 cm<sup>2</sup>;
- цинк: 16 cm<sup>2</sup>;

Узорци метала су пре сваког мерења брушене брусним папиром (400), одмашћиване у ултразвучном купатилу у смеси дестиловане воде и етанола (50 : 50), нагрисане у 1 М НСl, испиране дестилованом водом и испитиваним раствором и сушени у струји топлог ваздуха.

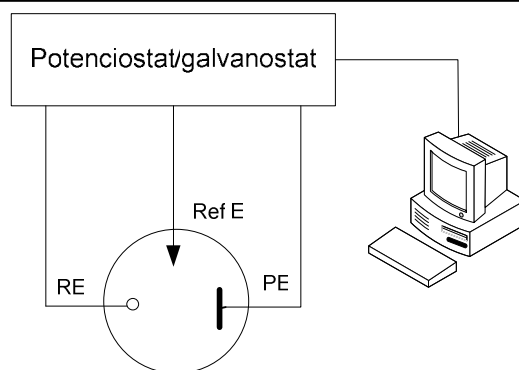
При испитивању брзине корозије датих метала коришћени су раствори концентрације (рН вредност око 5):

- 0.2 М NH<sub>4</sub>Cl, рН ~ 5.
- 0.1 М NH<sub>4</sub>Cl + 0.1 М Na-цитрат, рН ~ 5.
- 0.3 М NH<sub>4</sub>Cl + 0.8 М Na-цитрат уз додаток 0.1, 0.3 и 0.5 М ZnCl<sub>2</sub>, рН ~ 5.

рН вредност раствора подешавана је додатком разблажених раствора хлороводоничне киселине, амонијум-хидроксида односно лимунске киселине. За припремање раствора коришћене су п.а. хемикалије произвођача Merck и два пута дестилована вода. Запремина раствора је износила 200 cm<sup>3</sup>, а температура раствора 20°C.

### 3.5. ТЕХНИКЕ МЕРЕЊА

При свим испитивањима је коришћен потенциостат-галваностат, М 263А, Princeton Applied Research, SAD, у интерактивној вези са персоналним рачунаром, чија је блок схема везе приказана на слици 3.4.



Слика 3.4. Блок схема везе мерног система.

У овом истраживању коришћене су експерименталне методе мерења: циклична волтаметрија, потенциодинамичка и галваностатска мерења.

Полианилин и полипирол су полимеризовани галваностатском методом при густини струје од  $1-2 \text{ mA cm}^{-2}$  у трајању од  $1080 \text{ s}$ , а за карактерисање електрода коришћена је метода цикличне волтаметрије са променом брзине потенцијала од  $20-50 \text{ mV s}^{-1}$  и галваностатска метода пуњења и пражњења.

### 3.6. КРИСТАЛОГРАФСКА АНАЛИЗА

Кристалографска анализа електрода од цинка које су коришћене у различитим растворима и различитој рН вредности су фотографисане на кристалографском микроскопу. Електроде су затапане у аралдит, затим сечене и фотографисани уређајем LEICA-Q500 MC, који може мерити 256 степена сивоће. За квантитативно мерење и анализу коришћен је програм Q-WIN. За фотографисање је коришћена маталографска микроскоп повезан са камером LEICA-DC 150.



## 4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

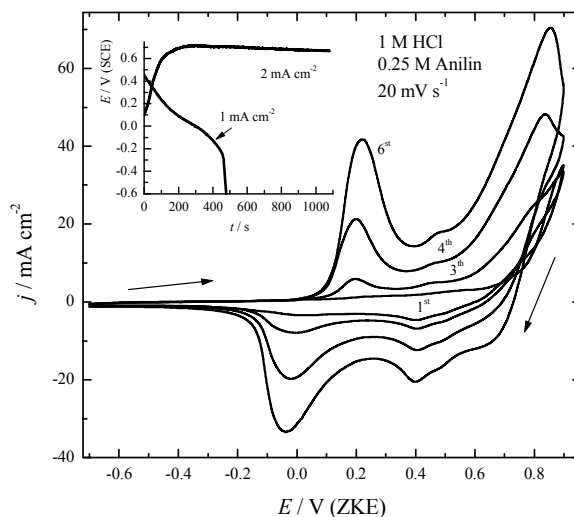
---

### 4.1. СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ПОЛИАНИЛИНА

Полианилин (PANI) представља до сада најиспитиванији електропроводни полимер, са обзиром на цену мономера и карактеристике полимера. Електрохемијска синтеза се може извршити како цикличном волтаметријом, што је у литератури најчешће коришћена метода, тако и галваностатски, што је у индустријској пракси најприхватљивије. Циклична волтаметрија може послужити и у карактеризацији реакција које се одигравају на електроди.

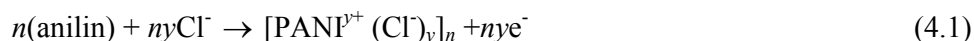
На слици 4.1. је приказано шест узастопних цикличних волтамограма електроде од графита у раствору 1 М HCl и 0.25 М мономера анилина на којима се може видети константан пораст количине наелектрисања током формирања у води нерастворног полианилина. Први анодни пик се појављује на  $\sim 0.2$  V и може се повезати са променом стања леукоемалдина (потпуно редукован облик,  $y=0$ ) у емералдин со (полуоксидиван облик,  $y=0.5$ ). Повећање потенцијала изнад 0.5 V означава прелаз из

емералдин соли (полуоксидиван облик,  $y=0.5$ ) у пернигранилин (оксидиван облик,  $y=1$ ). Између ова два прелаза на потенцијалу од  $\sim 0.5$  V се може уочити мали пик који се може приписати деградацији формираног полианилина [72].



Слика 4.1. Полимеризација анилина у раствору 1M HCl и 0.25 M анилина  
Инсерт: Галваностатска крива полимеризације анилина при густини струје од  $2 \text{ mA cm}^{-2}$ .

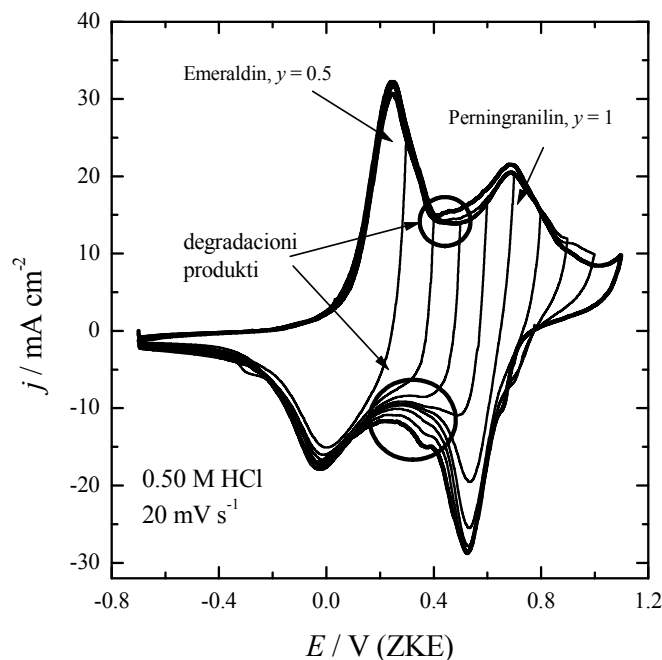
Са обзиром на неприменљивост цикличне волтаметрије у реалним синтезама, у инсерту слике 4.1 је такође приказана галваностатска крива полимеризације мономера анилина при густини струје од  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  током 1080 s у истом раствору. Полимеризација анилина уз учешће хлоридних-јона (допанта), до полианилина (PANI) може се дати једначином:



Ова реакција се одиграва при потенцијалима позитивнијим од 0.6 V што указује на постојања деградације током синтезе. Након синтезе електрода је испражњена до потенцијала од  $-0.6$  V при густини струје од  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ , испрана у дестилованој води и пребачена у ћелију за карактеризацију са чистим растворима електролита.

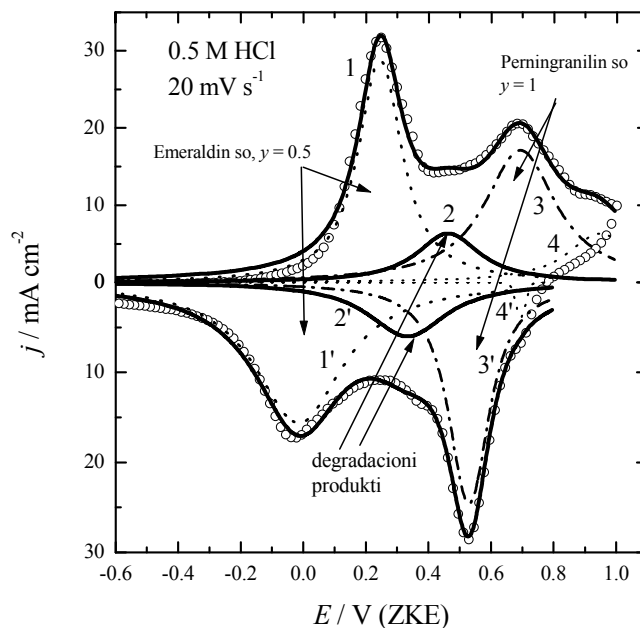
Да би се окарактерисала превлака полианилина, на слици 4.2. су приказани циклични волтамограми PANI електроде у раствору 0.5 M HCl за различите анодне границе потенцијала. Као и током синтезе појављује се више пикова. Први анодни пик

се појављује на  $\sim 0.25$  V и може се повезати са променом стања леукоемалдина у емералдин со. Повећањем потенцијала изнад 0.5 V означава прелаз из емералдин соли у пернигранилин. Између овог прелаз на потенцијалу од 0.45 V се уочава мали пик који се може приписати деградацији формираног полианилина [72].



Слика 4.2. Циклични волтамограми PANI филма при различитим анодним границама потенцијала.

За квантитативну анализу могућих реакција филма полианилина анализиран је циклични волтамограм са ограничењем анодног потенцијала од 1 V. Дековолуцијом волтамограма приказане на слици 4.3, добијене су вредности за потенцијале и густине струја максимума појединачних пикова, као и количина наелектрисања, а резултати су сумирани у Табели 4.1. На слици се могу уочити четири пика. Први пик одговара емералдинској форми полианилина, други пик представља деградационе продукте, трећи пик одговара форми пернигранилина, док је четврти пик одговара даљој деградацији полианилина.



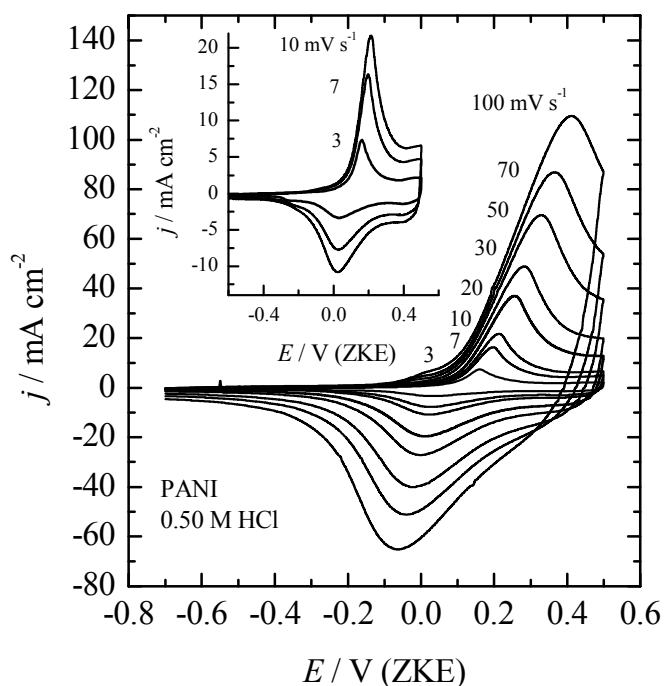
Слика 4.3. Дековолуција цикличног волтамограма са ограничењем од 1 V у анодној области потенцијала

Табела 4.1. Карактеристичне вредности пикови дековолуисаног цикличног волтамограма добијеног са слике 4.3.

пик	форма PANI	$E / V$ (ЗКЕ)	$q / \text{mA h cm}^{-2}$	$q/q_{\text{укупно}}$	$j_p / \text{mA cm}^{-2}$
1	емералдин со	0.244	0.10389	0.37588	29.7
2	деградациони продукти	0.458	0.03306	0.11961	6.18
3	пернигранилин со	0.692	0.10569	0.38239	17.3
4	деградациони продукти	0.946	0.03347	0.12109	6.14
<b>укупно</b>		--	<b>0.27639</b>	0.99897	--
1'	емералдин со	-0.0144	0.11639	0.48664	15.73
2'	деградациони продукти	0.333	0.03944	0.16414	6.05
3'	пернигранилин со	0.529	0.08264	0.34393	25.48
4'	деградациони продукти	0.695	0.00215	0.00894	5.76
<b>укупно</b>		--	<b>0.24028</b>	1.00035	--

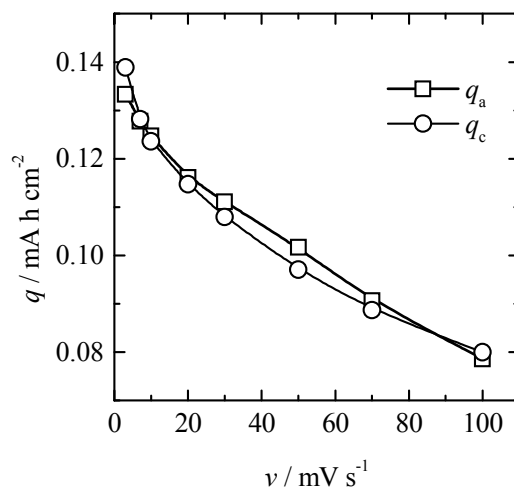
Из резултата приказаних у табели 4.1. се види да се током пуњења и пражњења један део капацитета трајно губи, што је највероватније последица деградације филма полианилина, формирањем растворног бензохинона.

Циклични волтаграми при различитим брзинама промене потенцијала у 0.5 M HCl и ограниченим потенцијалом у анодној области на 0.5 V су приказани на слици 4.4.



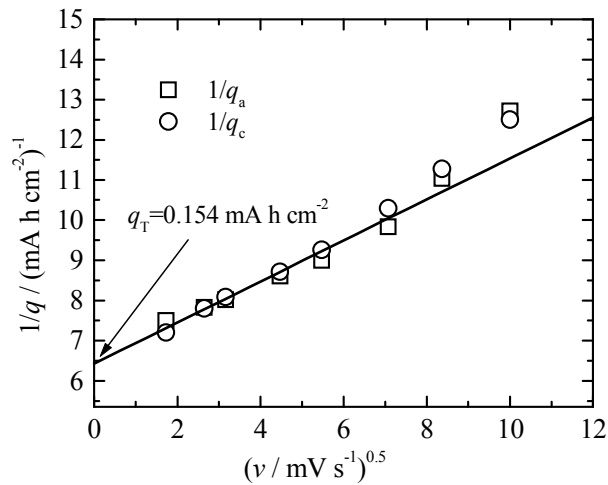
Слика 4.4. Циклични волтамограми при различитим брзинама промене потенцијала при ограничењима у анодној области потенцијала од 0.5 V

Интеграцијом анодног и катодног дела цикличног волтамограма при ограничењима у анодној области потенцијала од 0.5 V, добија се зависност капацитета од брзине промене потенцијала и резултати су приказани на слици 4.5. Капацитет електроде значајно зависи од брзине промене потенцијала и опада са повећањем брзине промене потенцијала. Објашњење лежи у чињеници да је отежана размене контра (хлоридних) јона кроз поре које се налазе у филму полианилина.



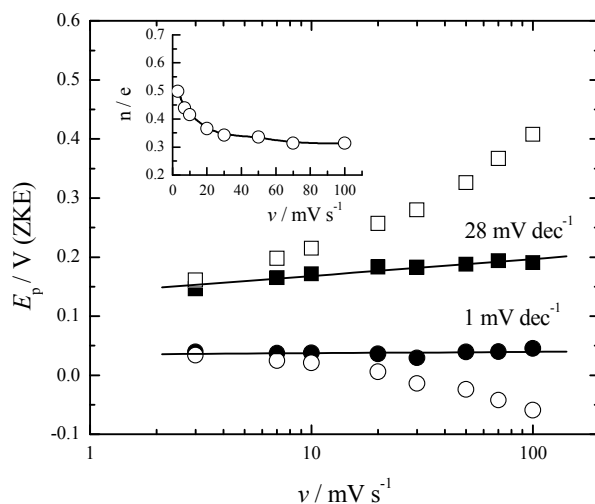
Слика 4.5. Зависност капацитета од брзине промене потенцијала

Уколико се предпостави да је дифузија хлоридних јона ограничавајућа, тада реципрочна вредност количине наелектрисања зависи линеарно од квадратног корена брзине промене потенцијала [74]. Да би одредили максимални капацитет електроде у стационарном стању на слици 4.6. приказана је зависност реципрочне вредности количине наелектрисања од квадратног корена брзине промене потенцијала. Екстраполацијом праве на  $v \rightarrow 0$ , добија се укупано количина наелектрисања у стационарном стању филма полианилина која износи  $0.154 \text{ mA h cm}^{-2}$ .



Слика 4.6. Зависност реципрочне вредности количине наелектрисања од квадратног корена брзине промене потенцијала

Слика 4.7. приказује зависност потенцијала пика од логаритма брзине промене потенцијала. Отворени симболи представљају измерену вредност потенцијала пика, док је испуњени симболи представљају потенцијале пика кориговане за вредност омског пада потенцијала који је одређен импедансним мерењима на графитној електроди у раствору  $0.5 \text{ M HCl}$  при истим условима.



Слика 4.7. Зависност потенцијала пика од логаритма брзине промене потенцијала  
 Инсерт: зависност броја размењених електрона од логаритма брзине промене  
 потенцијала.

Зависност катодног потенцијала пика практично не зависи од логаритма брзине промене потенцијала, што наводи на закључак о повратној редукцији филма полианилина у истраживаној области потенцијала. Супротно, зависност анодног потенцијала пика зависи од логаритма брзине промене потенцијала. Разлика између анодног и катодног пика се може дати једначином:

$$E_{p,a} - E_{p,c} = \Delta E_p = 2.303 \frac{RT}{nF} \quad (4.2)$$

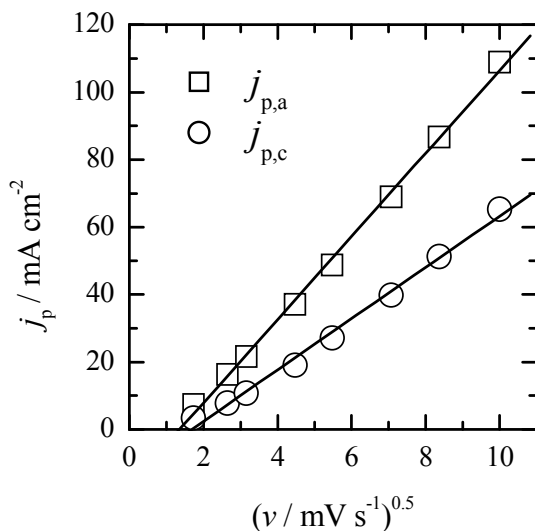
Ова једначина се може искористити да се израчуна укупан број размењених електрона преуређивањем у једначину:

$$n = \frac{2.303RT}{\Delta E_p F} \quad (4.3)$$

Одређен је број размењених електрона у истраживаној области потенцијала износи  $\sim 0.6$  до  $0.4$  као што је приказано у инсерту на слици 4.7.

Јасно дефинисана линеарна зависност густине струје анодног пика од квадратног корена брзине промене потенцијала такође указује на чињеницу да је

размена наелектрисања повратна и контролисана дифузијом хлоридних јона који учествују у реакцији слика 4.8.



Слика 4.8. Зависност густине струје пика цикличних волтамограма од квадратног корена брзине промене потенцијала.

На основу расположивих података може се екстраполисати полимеризована и активна маса полианилина. Поредешњи потенцијал полимеризације од 0.7 V са цикличним волтаграмом се може закључити да се полимеризација одиграва преко формирања пернигранилин соли. Ако се предпостави да се полимеризација одиграва формирањем пернигранилина ( $y=1$ ), и узимајућу да је искоришћење струје током полимеризације анилина 100 % може се израчунати теоријска маса полианилина користећи једначину [25, 73, 101]:

$$m = \frac{j t (M_m + y M_a)}{(2 + y) F} \quad (4.4)$$

где је:  $m$ , g, маса полимеризованог полианилина при густини струје  $j$ , A cm<sup>-2</sup>, током времена  $t$ , s,  $M_m$  и  $M_a$  g mol<sup>-1</sup> су моларне масе мономера анилина и уграђених хлоридних аниона,  $F=96500$  A s mol<sup>-1</sup>, Фарадејева константа и  $y$  степен доповања.

За оба оксидациона стања (емералдин со и пернигранилин) који се могу очекивати на потенцијалу од  $\sim 0.75$  V, може се израчунати маса PANI на електроди од графита од  $\sim 1$  mg cm<sup>-1</sup>, за примењену густину струје од 2 mA cm<sup>-2</sup> и време трајања



полимеризације од 1080 s. Ипак, због веома високог потенцијала полимеризације сматра се да је после полимеризације полианилин у стању пернигранилина. За размењену количину наелектрисања од  $0.154 \text{ mA h cm}^{-1}$  може се израчунати да је добијена маса од  $\sim 0.25 \text{ mg cm}^{-2}$

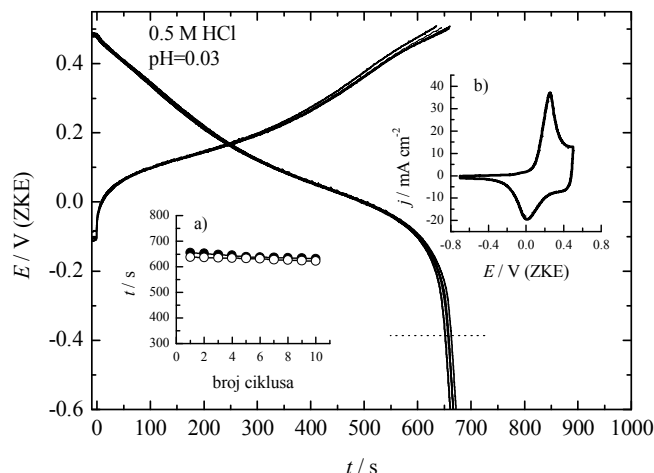
Ова вредност је мања од вредности количине наелектрисања полимеризације  $0.6 \text{ mA h cm}^{-1}$ , а добијена маса је такође мања од теоријске па се може извести закључак да је степен доповања 25 %.

#### 4.2. УТИЦАЈ рН ВРЕДНОСТИ РАСТВОРА НА ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ПОЛИАНИЛИНА

Према литературним подацима рН вредност раствора у многоме утиче на електрохемијско понашање и карактеристике полианилина. Утицај хлоридних анјона и рН вредности раствора на синтетисани филм полианилина на графитној електроди испитан је 0.5 М раствору HCl и при различитим рН вредностима раствора ус одржавање константне јонске јачине.

За сва испитивања коришћена је електрода од полианилина синтетизована из раствора 1М HCl и 0.25 М мономера анилина на графиту при густини струје од 2 mA cm<sup>-2</sup> током 1080 s. Након полимеризације електрода је испражњена до ~ -0.6 V у истом раствору, испрана два пута дестилованом водом и испитиваним раствором. По урањању у испитивани раствор, електрода је кондиционирана на - 0.6 V током 180 s и снимљена су два циклична волтамограма до анодне границе потенцијала од 0.5 V. Након тога електрода је пуњена до потенцијала +0.5 V односно пражњена до потенцијала од -0.6 V при густини струје од 1 mA cm<sup>-2</sup> током пет циклуса. Поново је сниман циклични волтамограм и настављена је серија пуњења и пражњења у наредних пет циклуса под истим условима, након чега је снимљен још један циклични волтамограм.

На слици 4.9 приказана је зависност потенцијала пуњења и пражњења од времена током десет циклуса, електроде у раствору 0.5 М хлороводоничне киселине. Ради прегледности приказани су само први, други, трећи пети и десети циклус.



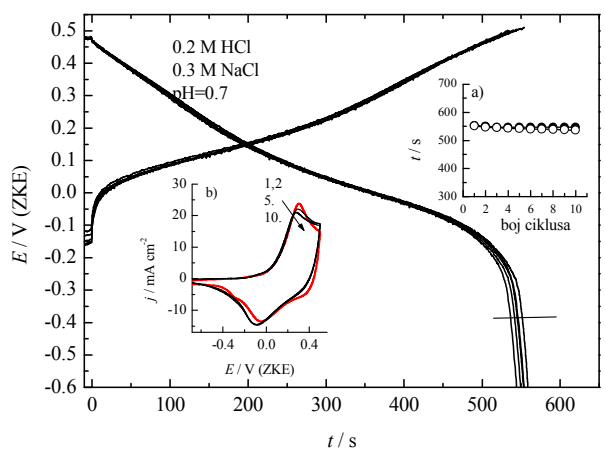
Слика 4.9. Криве пуњења и пражњења при константној струји од  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  у раствору  $0.5 \text{ M HCl}$ ,  $\text{pH}=0.03$

Инсерт: а) времена пуњења и пражњења током десет циклуса. б) циклични волтамограми током циклусирања.

Као што се са слике 4.9. може видети, потенцијал електроде током пуњења расте, при чему се не уочава плато. Пуњење почиње на  $\sim -0.1 \text{ V}$  са наглим порастом потенцијала до  $0.05 \text{ V}$ . Даљим пуњењем потенцијал знатно спорије расте и то линеарно у интервалу од  $0.1$  до  $0.5 \text{ V}$ . У овом интервалу промене потенцијала долази до преласка једног оксидационог стања у друго тј. леукоемералдина (потпуно редуован облик,  $y=0$ ) у емералдин со (полуоксидиван облик,  $y=0.5$ ). Даље пуњење није повољно јер се стварају деградациони продукти на потенцијалима изнад  $0.5 \text{ V}$ , као и промене оксидационог стања филма полианилина у његов непроводни облик пернигранилин.

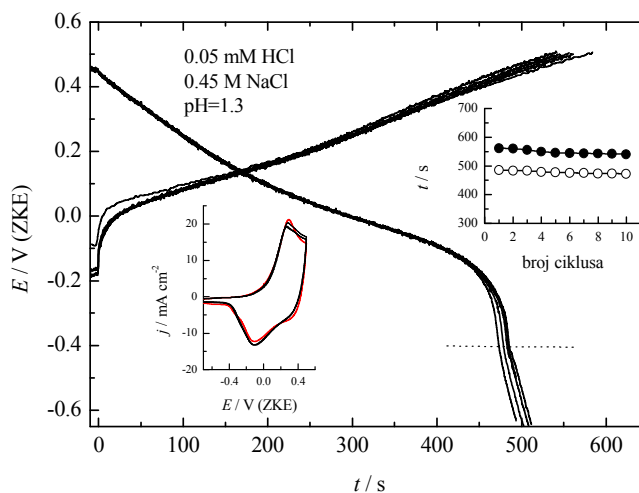
Пражњење се одиграва у области потенцијала од  $0.45$  до  $-0.6 \text{ V}$ . Пражњење линеарно зависи до потенцијала  $\sim -0.1 \text{ V}$ , а затим долази до наглог негативирања потенцијала услед дифузионих ограничења.

На сликама 4.10 до 4.13 су приказани идентични електрохемијски експерименти као на слици 4.9, али за различите  $\text{pH}$  вредности раствора, а анализа утицаја  $\text{pH}$  вредности је дата у тексту који следи након слика.



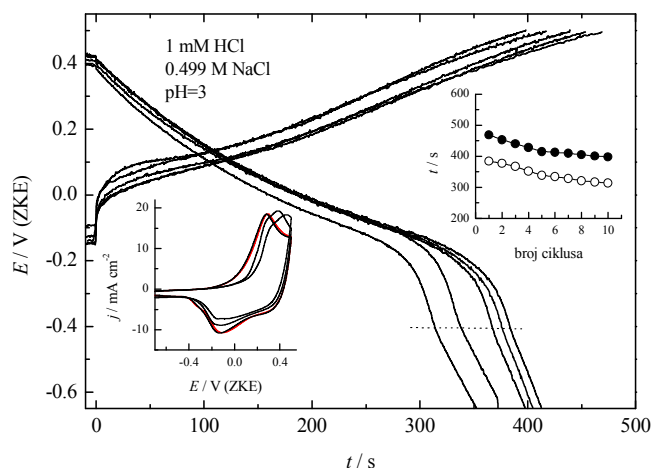
Слика 4.10. Криве пуњења и пражњења при константној струји од  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  у раствору  $0.2 \text{ M HCl} + 0.3 \text{ M NaCl}$ ,  $\text{pH}=0.7$

Инсерт: а) времена пуњења и пражњења током десет циклуса б) циклични волтамограми током циклизирања



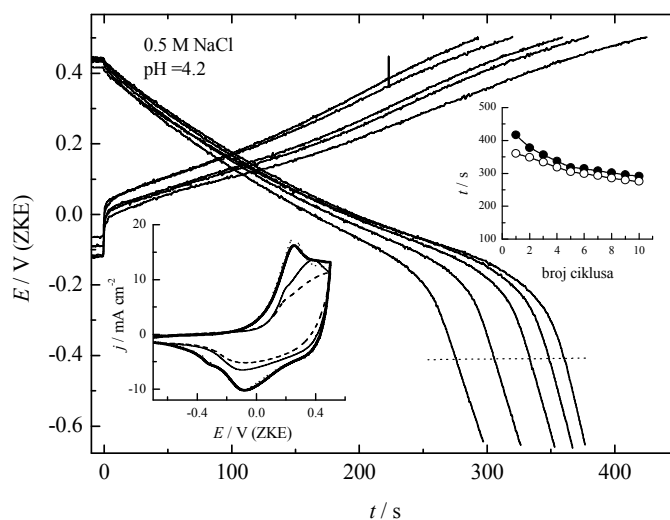
Слика 4.11. Криве пуњења и пражњења при константној струји од  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  у раствору  $0.05 \text{ M HCl} + 0.45 \text{ M NaCl}$ ,  $\text{pH}=1.3$

Инсерт: а) времена пуњења и пражњења током десет циклуса б) циклични волтамограми током циклизирања



Слика 4.12. Криве пуњења и пражњења при константној струји од  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  у раствору  $1 \text{ mM HCl} + 0.499 \text{ M NaCl}$ ,  $\text{pH}=3$

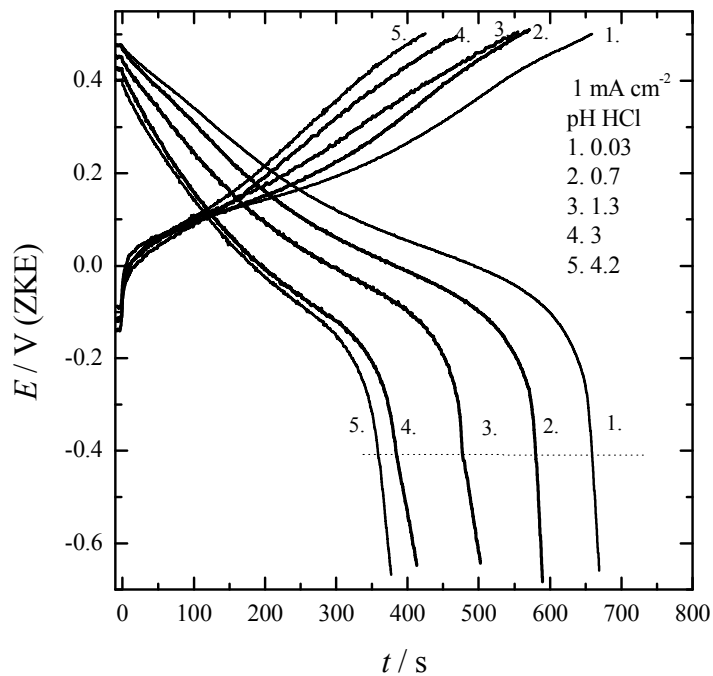
Инсерт: а) времена пуњења и пражњења током десет циклуса б) циклични волтамограми током циклизирања



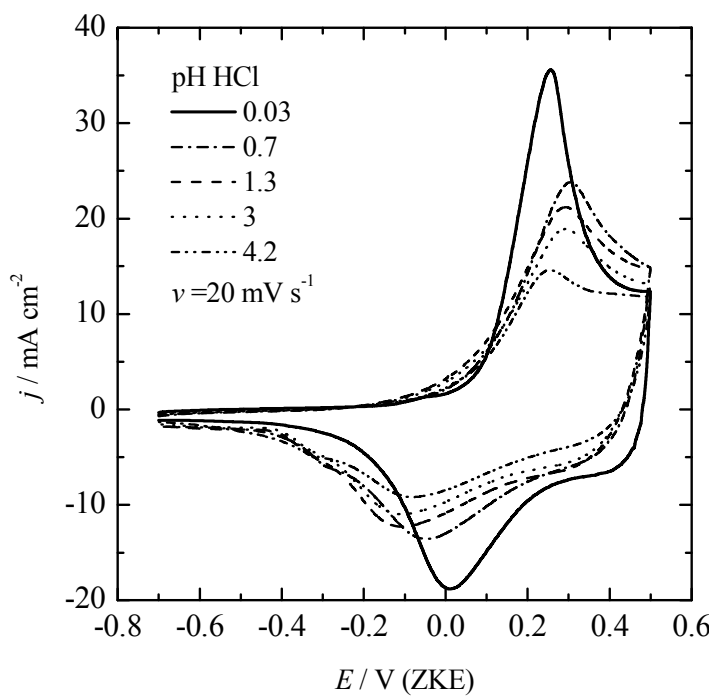
Слика 4.13. Криве пуњења и пражњења при константној струји од  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  у раствору  $0.5 \text{ M NaCl}$ ,  $\text{pH}=4.2$

Инсерт: а) времена пуњења и пражњења током десет циклуса б) циклични волтамограми током циклизирања

Сумирајући резултате испитивања  $\text{pH}$  вредности, на слици 4.14 је дато поређење кривих пуњења и пражњења за први циклус, док је на слици 4.15 дато поређење цикличних волтамограма. Са слика се може видети да  $\text{pH}$  вредност раствора има веома велики утицај на времена пуњења и пражњења, као и на облик и количину наелектрисања цикличних волтамограма.

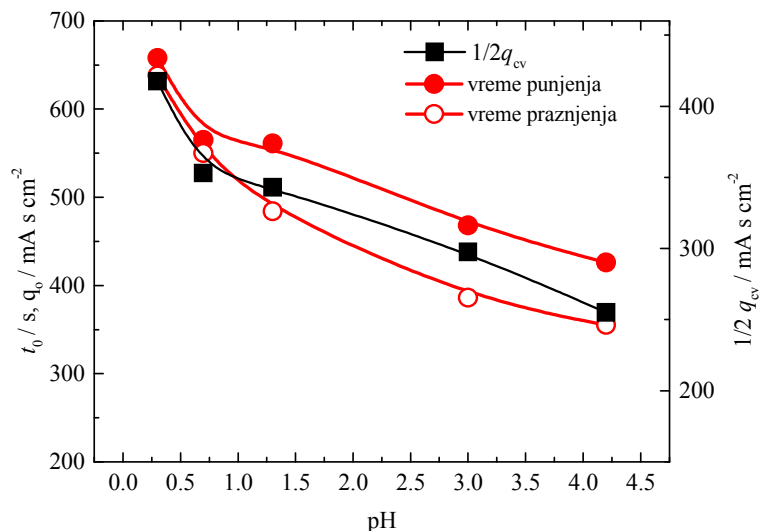


Слика 4.14. Поређење кривих пуњења и пражњења при константној струји од  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  за први циклус при различитим рН вредностима раствора.



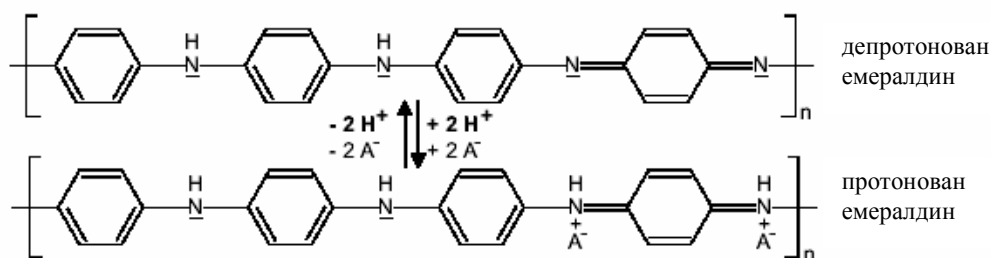
Слика 4.15. Поређење првих цикличних волтамограма при различитим рН вредностима раствора.

Зависност времена пуњења и пражњења (одређеног до  $-0.4\text{ V}$ ) од рН вредности раствора за први циклус је приказана на слици 4.16. Са обзиром на то да је за пуњење и пражњење коришћена густина струје од  $1\text{ mA cm}^{-2}$  дата времена одговарају и количини наелектрисања израженој  $\text{mA cm}^{-2}$ . На истој слици је приказана зависност одређене количине наелектрисања са слике 4.15.



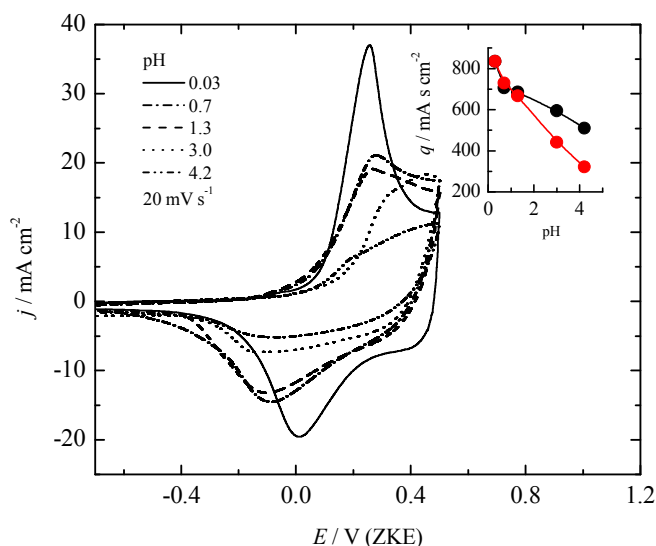
Слика 4.16. Зависност времена пуњења и пражњења од рН и половине размењеног наелектрисања цикличног волтамограма са слике 4.15 од рН.

Смањење количине наелектрисања цикличних волтамограма као и времена пуњења и пражњења за први циклус у зависности од рН вредности раствора се директно може приписати одигравању хемијске реакције полианилина у контакту са растворима различитих рН вредности (хемијско дедоповање), приказане на слици 4.17.



Слика 4.17. Хемијска реакција протоновања/депротоновања емералдина

Поређењем цикличних волтамограма након десет циклуса пуњења и пражњења, приказаних на слици 4.18. са сликом 4.15. уочљиво је да поред смањења капацитета услед хемијског дедоповања, долази и до промене изгледа цикличних волтамограма које се може повезати са деградацијом. Такође, смањује се и укупна количина наелектрисања цикличних волтамограма након 10 циклуса пуњења и пражњења, што се види из инсерта слике 4.18.



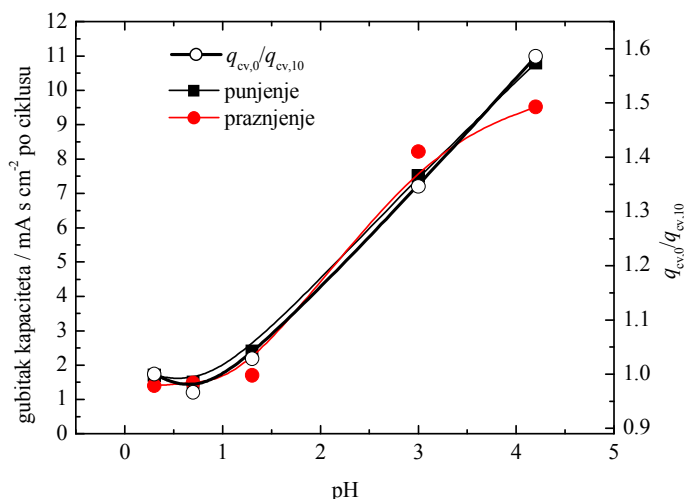
Слика 4.18. Циклични волтамограми у растворима различитих рН

Инсерт: зависност капацитета пуњења и пражњења од рН

Уколико се предпостави приближно линеарна зависност времена пуњења и пражњења од броја циклуса (датих у инсертима а) на сликама 4.9 до 4.13.), нагиб праве директно представља губитак капацитета по циклусу, са обзиром да је густина струје износила 1 mA cm<sup>-2</sup>.

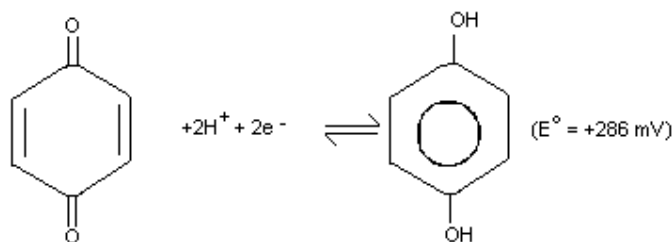
Може се констатовати да се брзина деградације полианилина током пуњења до +0.5 V повећава са повећањем рН вредности раствора, нарочито за рН више од 1.5, као што је приказано на слици 4.19. Идентичну зависност показује и однос укупне количине наелектрисања цикличних волтамограма пре циклусирања и након десет циклуса пуњења и пражњења, као што се такође може видети на слици 4.19.





Слика 4.19. Зависност губитака капацитета од рН и однос капацитета пре рада и после десетог циклуса од рН.

Са обзиром на то да при истом потенцијалу са повећањем рН вредности раствора долази до изражене деградације током више циклуса пуњења и пражњења, а да пик који се може приписати емералдин форми полианилина не показује изражену зависност од рН, повећање деградације са рН се може приписати рН зависности деградационих продуката. У литератури постоји, назнака о постојању више врста деградационих продуката, мада се сматра да је главни деградациони продукт полианилина растворни бензохинон, са редокс паром бензохинон(Q) /хинхидрон (H<sub>2</sub>Q):



Слика 4.20. Редокс реакција бензохинон/хинхидрон

Равнотежни потенцијал редокс реакције бензохинон/хидрохинон се може исказати следећом једначином:

$$E_r(Q|H_2Q) = E_r^\theta(Q|H_2Q) - \frac{2.3RT}{2F} \log \frac{a(H_2Q)}{a(Q)a^2(H^+)} \quad (4.5)$$

Ова једначина се може дати и као:

$$E_r(Q|H_2Q) = E_r^\theta(Q|H_2Q) - \frac{2.3RT}{2F} \log \frac{a(H_2Q)}{a(Q)} - \frac{2.3RT}{F} \text{pH} \quad (4.6)$$

Пошто активности бензохинона и хидрохинона, односно њихов однос није могуће дефинисати, једначина 4.6 се може представити као:

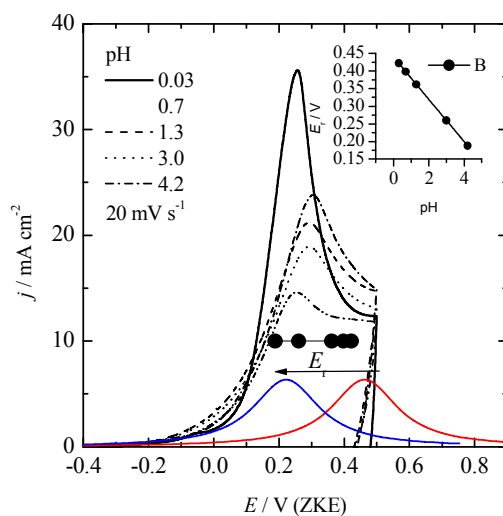
$$E_r(Q|H_2Q) = E_{r,f}(Q|H_2Q) - \frac{2.3RT}{F} \text{pH} \quad (4.7)$$

где је  $E_{r,f}(Q|H_2Q)$  формални потенцијал.

Са слике 4.3. и вредности датих у Табели 4.1 се апроксимативно може одредити равнотежни потенцијал деградационих продуката (као разлика између анодног и катодног пика обележеног са 2) од  $\sim 0.4$  V. Пошто је у том раствору pH вредност 0.3, вредност формалног потенцијала је  $\sim 0.42$  V према ЗКЕ. На основу вредности формалног потенцијала, сада је могуће израчунати зависност равнотежног потенцијала деградационих продуката од pH вредности раствора:

$$E_r(Q|H_2Q) = 0.420 - 0.0591 \text{pH} \quad (4.8)$$

На слици 4.21 су приказани циклични волтамограми и равнотежни потенцијали добијени из једначине 4.8



Слика 4.21. Циклични волтамограми пр различитим pH  
Инсерт: равнотежни потенцијали добијени из једначине 4.8

Да би се елиминисала корозија потенцијалних метала морају користити раствори са рН вредношћу око 5, у наредном поглављу је испитан утицај различитих анјона на деградацију полианилина.

#### 4.3. УТИЦАЈ АНЈОНА НА ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ПОЛИАНИЛИНА

Пошто електрохемијско понашање полианилина, поред рН вредности, у многоме зависи од карактера анјона, у поглављу које следи испитан је утицај више анјона, који би могли потенцијално бити примењивани у електрохемијским изворима енергије. Испитивања су извршена у циљу одређивања електролита који би се користио у ЕИЕ.

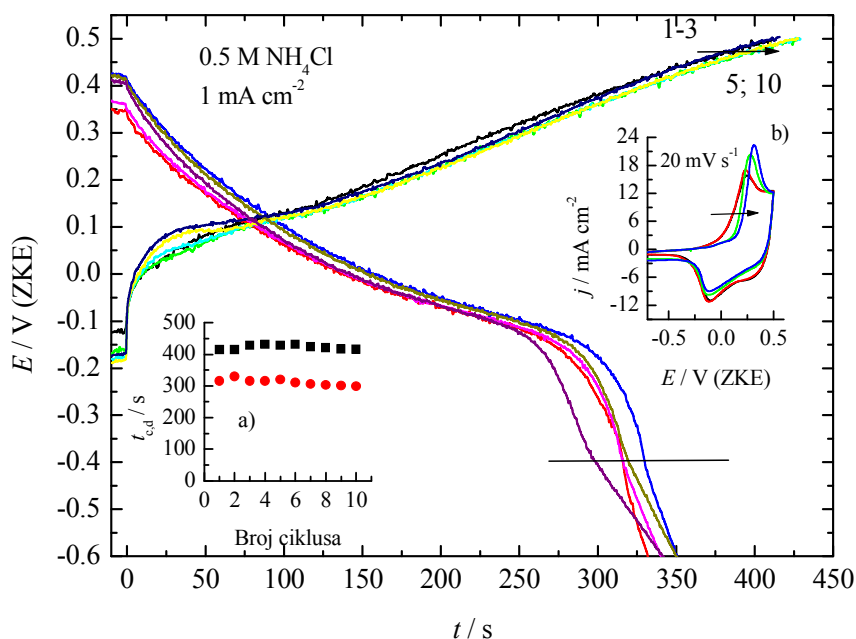
У овом поглављу дати су резултати испитивања за 0.5 М раствора анјона, при чему је рН вредност раствора била блиска 5, потенцијал пуњења 0.5 V, да би се одредио анјон који најмање изазива деградацију полианилина.

За сва испитивања коришћена је електрода од полианилина синтетизована из раствора 1М HCl и 0.25 М мономера анилина на графиту при густини струје од 2 mA cm<sup>-2</sup> током 1080 s. Након полимеризације електрода је испражњена до ~ -0.6 V у истом раствору, испрана два пута дестилованом водом и испитиваним раствором. По урањању у испитивани раствор, електрода је кондиционирана на - 0.6 V током 180 s и снимљена су два циклична волтамограма до анодне границе потенцијала од 0.5 V. Након тога електрода је пуњена до потенцијала +0.5 V и пражњена до потенцијала од - 0.6 V при густини струје од 1 mA cm<sup>-2</sup> током пет циклуса. Поново је сниман циклични волтамограм и настављена је серија пуњења и пражњења у наредних пет циклуса под истим условима, након чега је снимљен још један циклични волтамограм.

##### **4.3.1. Утицај амонијум-хлорида**

Амонијум-хлорид је најчешће испитивани електролит за примену у електрохемијским изворима енергије на бази водених раствора. Из тог разлога прво је испитано понашање полианилина у 0.5 М раствору NH<sub>4</sub>Cl (рН~5).

Електрохемијско понашање полианилина у раствору амонијум-хлорида је дато на слици. 4.22.



Слика 4. 22. Криве пуњења и пражњења при густини струје од  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  за први, други, трећи пети и десети циклус.

Инсерт: а) однос времена пуњења и пражњења од броја циклуса

б) циклични волтамограми пре циклизације и полсе петог и десетог циклуса

Потенцијал електроде током пуњења расте, при чему се не уочава плато као и у раствору хлороводоничне киселине. Пуњење почиње на  $\sim -0.15 \text{ V}$  са наглим порастом потенцијала до  $0.1 \text{ V}$ . Даљим пуњењем потенцијал знатно спорије расте и то линеарно у интервалу од  $0.1$  до  $0.5 \text{ V}$ .

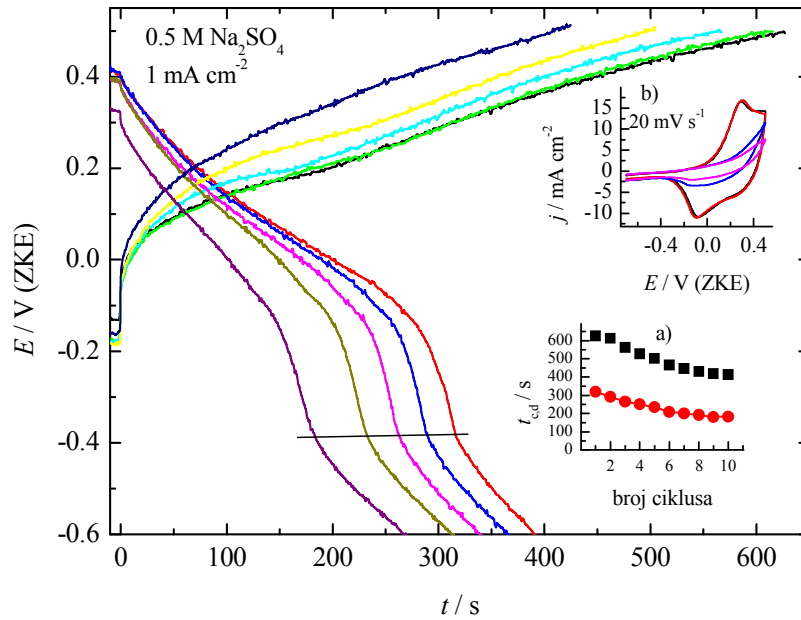
Пражњење се одиграва у области потенцијала од  $0.35\text{-}0.40$  до  $-0.6 \text{ V}$ . Пражњење показује пад потенцијала до вредности  $\sim -0.1 \text{ V}$ , а затим долази до наглог пада потенцијала услед дифузионих ограничења, као и почетка одигравања нове реакције.

На дијаграму зависности времена пуњења, пражњења од броја циклуса (слика 4.22. инсерт а), се види практично константна вредност већ од трећег циклуса, као у раствору хлороводоничне киселине. Време пуњења је знатно краће негде око  $200\text{-}250 \text{ s}$ , а време пражњења је мање за  $100 \text{ s}$ . Процентуално је однос времена пражњења и пуњења веће за око  $10 \%$  него у раствору хлороводоничне киселине, па са овог аспекта електрода има боље карактеристике у раствору амонијум-хлорида.

На слици 4.22. исерт б) су приказани циклични волтамограми пре рада електроде и после 5, 10 циклуса. Ови резултати указују на деградацију полианилина која је изражена у већој мери него у раствору чија је рН мања (пик се помера ка позитивнијим потенцијалима).

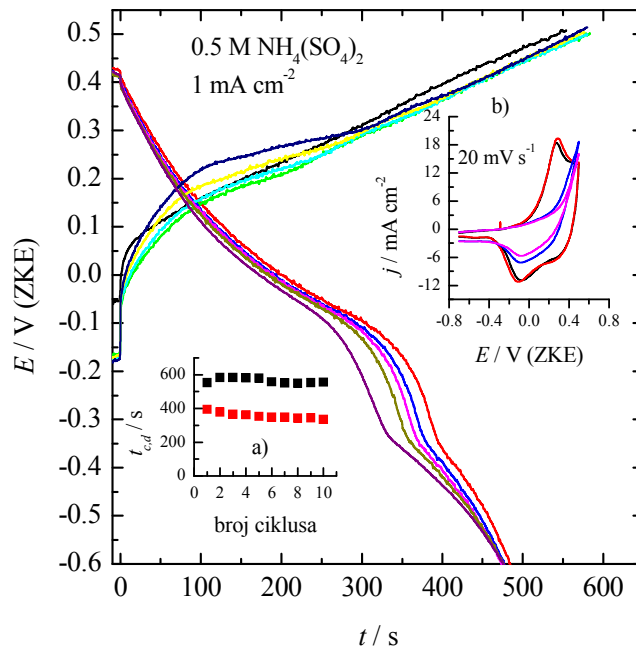
#### ***4.3.2. Утицај сулфатног јона на карактеристике полианилина***

Утицај сулфатних јона на синтетисани филм полианилина на графитној електроди испитан је 0.5 М раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (рН~5) и 0.5 М раствору  $\text{NH}_4\text{SO}_4$  (рН~5). На слици 4.23. и 4.24. приказана је зависност потенцијала пуњења и пражњења од времена електроде у поменута два раствора, респективно. У оба случаја у првим циклусима пуњења и пражњења времена су приближно иста. Међутим, у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  време пуњења, као и пражњења се све више смањује, док је у раствору  $\text{NH}_4\text{SO}_4$  оно је готово исто као и на почетку. Нема изражених платоа и потенцијал се мења све брже са временом у раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , док је у другом раствору готово непромењиво. Приликом пражњења на потенцијалу испод  $-0.4 \text{ V}$  почињу дифузиона ограничења код оба раствора. На инсерту а) слике 4.23 и 4.24. су приказане временске зависности од броја циклуса и то за растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{SO}_4$  респективно. За први раствор се време у десетом циклусу смањило за 250 секунди током пуњења, док је време пражњења опало за 100 секунди. Однос времена пуњења и пражњења инсерт а) слике 4.23. има тенденцију пада током свих десет циклуса. У другом раствору је зависност времена од броја циклуса скоро константна, инсерт а) слика 4.24. док је однос времена пуњења и пражњења такође константан. Цикличном волтаметријом је такође одређена карактеристика филма полианилина слика 4.23. инсерт б) и 4.24. инсерт б). Оба волтамограма показују да долази до деградације полианилина током експлоатације пикови се померају ка позитивнијем потенцијалу (одговара деградационим продуктима). Међутим, као и у случају хлорида и овде се показују занатно боље карактеристике у раствору које садрже амонијум јон (овде је рН вредност идентична у односу на хлоридне растворе). Ова појава би се могла објаснити могућим позитивним деловањем амонијум јона на полианилин са аспекта стабилности резонантне структуре.



Слика 4.23. Криве пуњења и пражњења при густини струје од  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  за први, други, трећи пети и десети циклус.

Инсерт: а) однос времена пуњења и пражњења одброја циклуса  
 б) циклични волтамограми пре циклизације и полсе петог и десетог циклуса

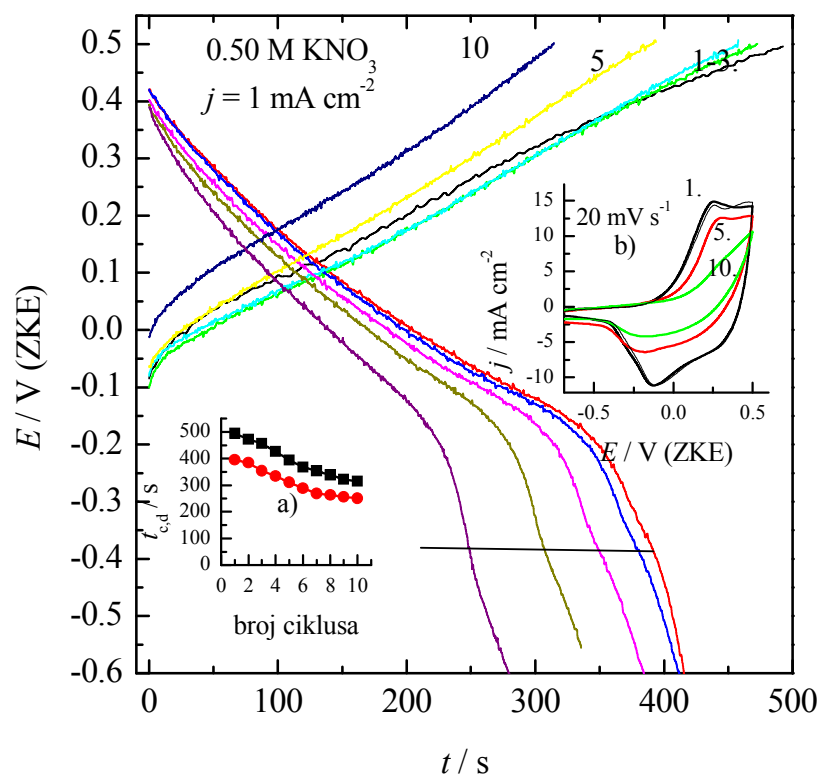


Слика 4.24. Криве пуњења и пражњења при густини струје од  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  за први, други, трећи пети и десети циклус.

Инсерт: а) однос времена пуњења и пражњења одброја циклуса  
 б) циклични волтамограми пре циклизације и полсе петог и десетог циклуса

### 4.3.3. Утицај нитратног јона на карактеристике полианилина

Утицај нитратних јона на синтетисани филм полианилина на графитној електроди испитан је 0.5 М раствору  $\text{KNO}_3$  ( $\text{pH} \sim 5$ ). Слика 4.25. приказује је зависност потенцијала пуњења и пражњења од времена. Потенцијал пуњења почиње око  $-0.1$  V расте споро и достиже прекидни потенцијал од  $0.5$  V за скоро 500 секунди у првом циклусу. Пражњење се одиграва у интервалу потенцијала од  $0.4$  V до  $-0.65$  V. Пражњење има пад потенцијала од  $0.4$  V до  $-0.2$  V, а после ове вредности почињу дифузиона ограничење и нагли пад потенцијала. Време пуњења и пражњења од броја циклуса као и однос времена пражњења и пуњења (слика 4.25. инсерт а) показују тенденцију пада током рада електроде. Карактеризација полианилина слика 4.25. инсерт б) показује да се током експлоатације електроде дешавају деградациони процеси у самом полианилину.



Слика 4.25. Криве пуњења и пражњења при густини струје од  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  за први, други, трећи пети и десети циклус.

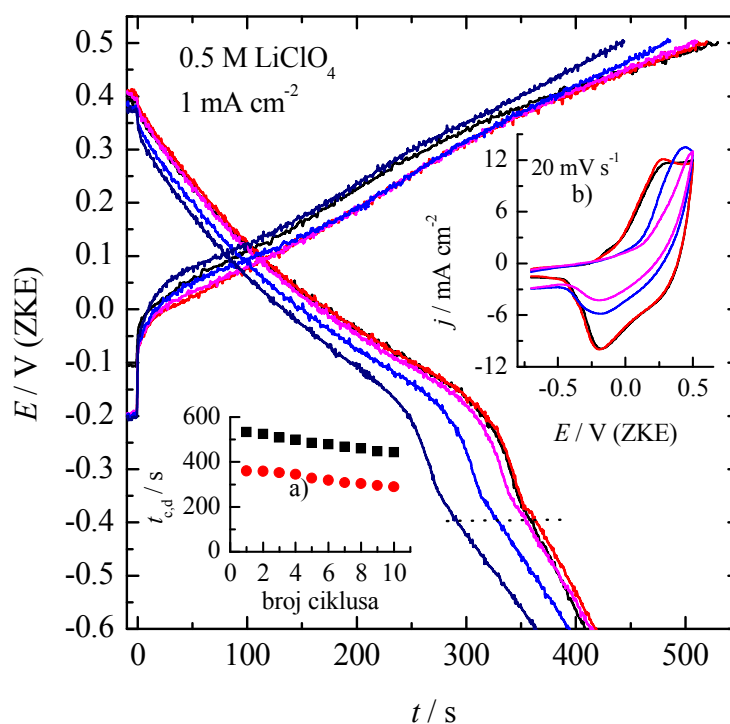
Инсерт: а) однос времена пуњења и пражњења одброја циклуса

б) циклични волтамограми пре циклизације и полсе петог и десетог циклуса



## 4.3.4. Утицај перхлоратног јона на карактеристике полианилина

Утицај перхлоратних јона на синтетисани филм полианилина на графитној електроди испитан је 0.5 М раствору  $\text{LiClO}_4$  (pH~5). Слика 4.26. приказује зависност потенцијала пуњења и пражњења од времена. Пуњење почиње око  $-0.2 \text{ V}$  са наглим скоком до потенцијала од  $-0.05 \text{ V}$ , а затим полако расте и достиже прекидни потенцијал од  $0.5 \text{ V}$  за скоро 525 секунди у првом циклусу. Пражњење се одиграва у интервалу потенцијала од  $0.4 \text{ V}$  до  $-0.65 \text{ V}$ . Пражњење има пад потенцијала од  $0.4 \text{ V}$  до  $-0.25 \text{ V}$ , а после ове вредности почињу дифузиона ограничење и нагли пад потенцијала. Време пуњења и пражњења од броја циклуса као и однос времена пражњења и пуњења (слика и инсерт а) слике 4.26.) показују тенденцију пада током рада електроде, али је однос ова два времена константан па се може рећи да је размењена количина наелектрисања идентична. Карактеризација полианилина слика 4.26. инсерт б) показује да се током експлоатације електроде дешавају деградациони процеси у самом полианилину, па размењена количина наелектрисања опада током времена и превлака губи капацитет.



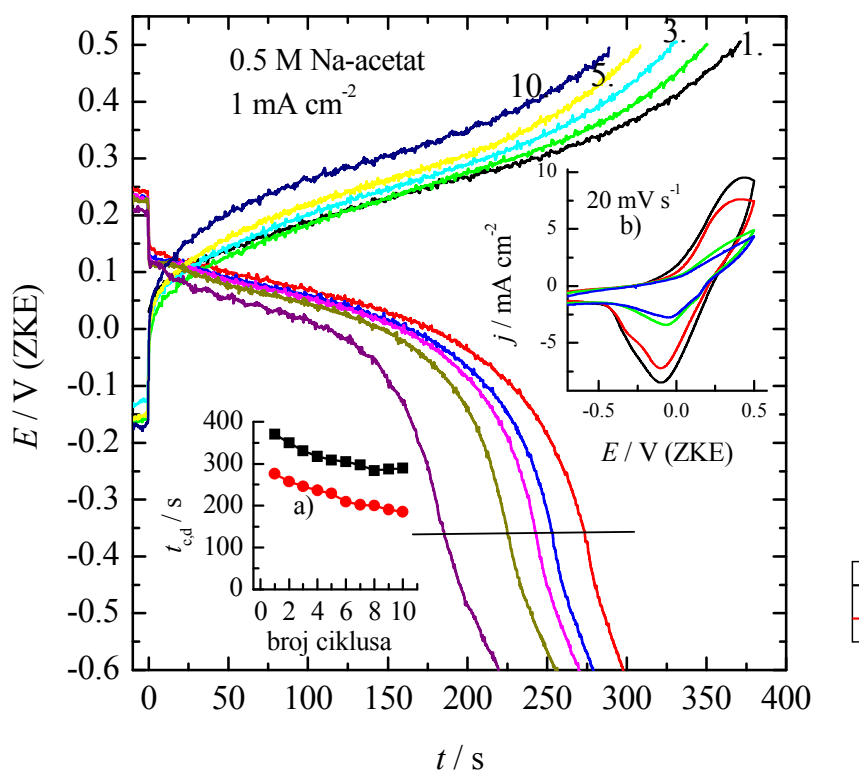
Слика 4.26. Криве пуњења и пражњења при густини струје од  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  за први, други, трећи пети и десети циклус.

Инсерт: а) однос времена пуњења и пражњења одброја циклуса

б) циклични волтамограми пре циклизације и полсе петог и десетог циклуса

#### ***4.3.5. Утицај ацетатног јона на карактеристике полианилина***

Утицај ацетатних јона на синтетисани филм полианилина на графитној електроди испитан је 0.5 М раствору Na-ацетата (pH~5). На слици 4.27. приказана је зависност потенцијала пуњења и пражњења од времена. Пуњење почиње око  $-0.15\text{ V}$  са наглим скоком до  $0.05\text{ V}$ , а затим расте спорије и достиже прекидни потенцијал од  $0.5\text{ V}$  за 370 секунди у првом циклусу. Пражњење се одиграва у интервалу потенцијала од  $0.25\text{ V}$  до  $-0.65\text{ V}$ . На почетку пражњења постоји нагли пад потенцијала до  $0.1\text{ V}$ , а затим до  $-0.25\text{ V}$  веома мали пад напона да би се после ове вредности ушло у дифузиона ограничење и наглог пада потенцијала. Слика 4.27. приказује време пуњења и пражњења од броја циклуса као и однос времена пражњења и пуњења (инсерт а) слике 4.27.). Резултати показују да се први и десети циклус приликом пуњења разликују за скоро 100 секунди, а приликом пражњења приближно исто. Такође је однос времена пражњења и пуњења у сталном паду и разлика првог и десетог циклуса је око 10 %, при чему је ова зависност неправилна. Карактеризација полианилина је урађена методом цикличне волтаметрије слика 4.27. инсерт б). Волтамограми показују да се током експлоатације електроде дешавају у знатној мери деградациони процеси у самом филму и смањује могућност размене анјона приликом преласка једне форме полианилина у другу.



Слика 4.27. Криве пуњења и пражњења при густини струје од  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  за први, други, трећи пети и десети циклус.

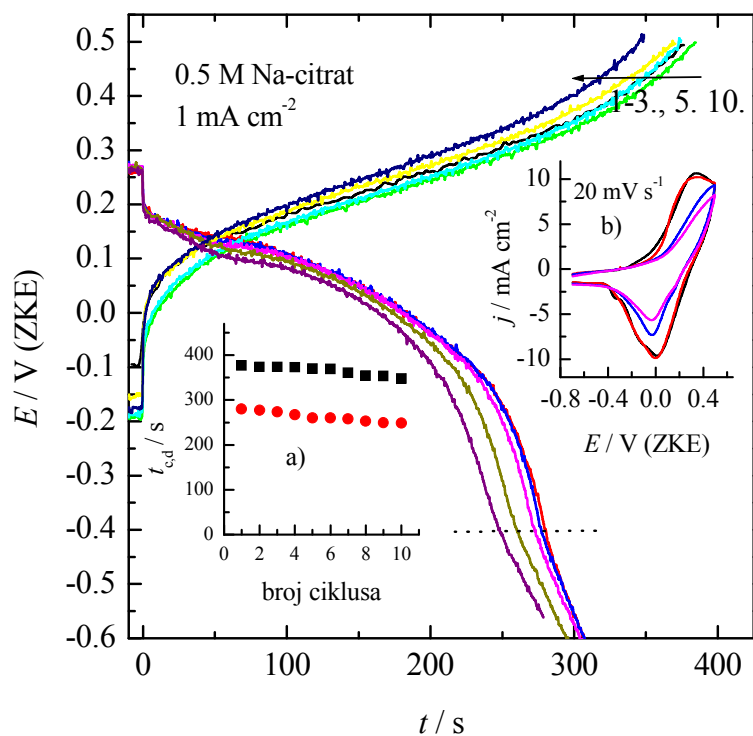
Инсерт: а) однос времена пуњења и пражњења одброја циклуса

б) циклични волтамограми пре циклизације и полсе петог и десетог циклуса

#### 4.3.7. Утицај цитратног јона на карактеристике полианилина

Утицај цитратних јона на синтетисани филм полианилина на графитној електроди испитан је 0.5 М раствору Na-цитрата ( $\text{pH} \sim 5$ ). На слици 4.28. приказана је зависност потенцијала пуњења и пражњења од времена. Пуњење почиње око  $-0.2 \text{ V}$  са наглим скоком до  $0 \text{ V}$ , а затим расте веома споро и достиже прекидни потенцијал од  $0.5 \text{ V}$  за 370 секунди у првом циклусу. Пражњење се одиграва у интервалу потенцијала од  $0.275 \text{ V}$  до  $-0.65 \text{ V}$ . На почетку пражњења постоји нагли пад до потенцијала  $0.2 \text{ V}$ , а затим до  $-0.3 \text{ V}$  веома мали пад напона да би се после ове вредности ушло у дифузиона ограничење и наглог пада потенцијала, али знатно мањег него у другим испитиваним растворима. Однос времена пуњења и пражњења од броја циклуса (слика 4.28. инсерт а) дају готово константну вредност. Резултати показују да се први и десети циклус приликом пуњења скоро не разликују, као и током пражњења. Карактеризација полианилина слика 4.28. инсерт б) показује да се током експлоатације електроде

дешавају деградациони процеси у самом филму, али знатно мање као и то да се пик помера у позитивније области потенцијала.



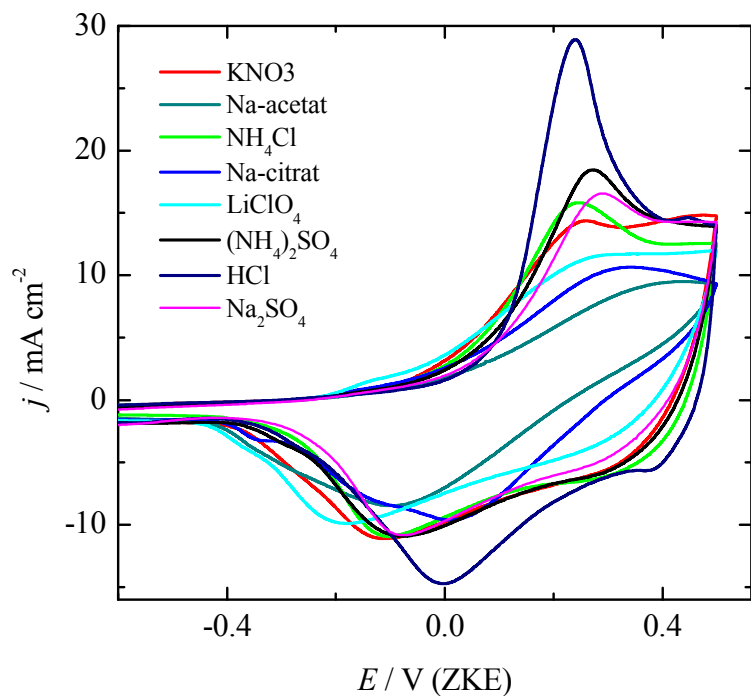
Слика 4.28. Криве пуњења и пражњења при густини струје од 1 mA cm<sup>-2</sup> за први, други, трећи пети и десети циклус.

Инсерт: а) однос времена пуњења и пражњења одброја циклуса

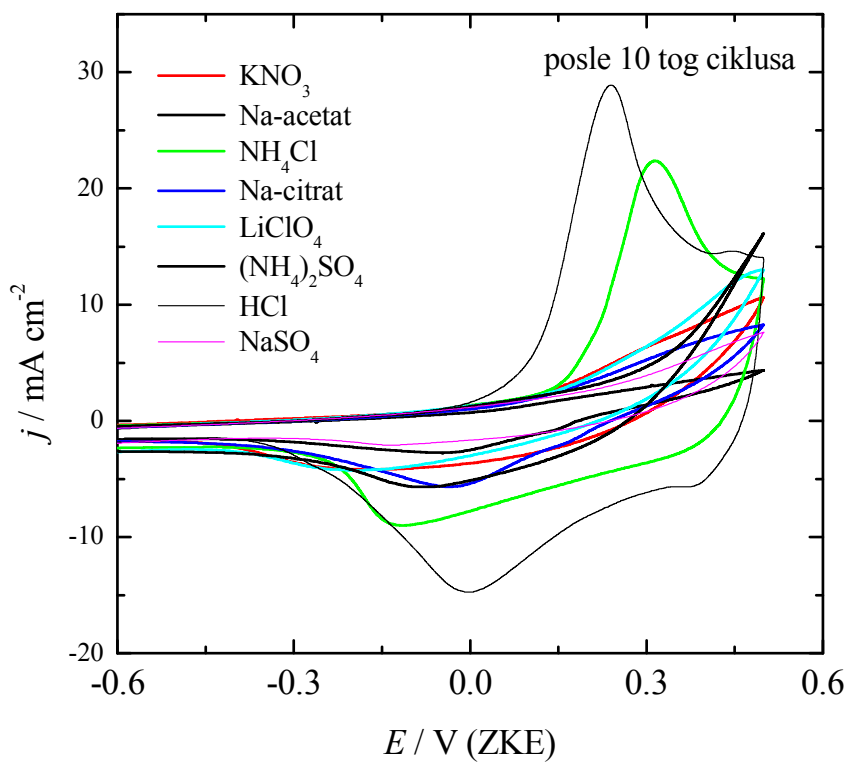
б) циклични волтамограми пре циклизације и полсе петог и десетог циклуса

#### 4.3.8. Упоредни преглед утицаја анјона на карактеристике полианилина

На сликама 4.29. и 4.30. су приказани циклични волтамограми пре и после десетог циклуса пуњења и пражњења у различитим растворим да би се одредио анјон који најмање утиче на деградацију. Ови резултати указују да је практично само раствор HCl и NH<sub>4</sub>Cl без утицаја на деградацију полианилина.

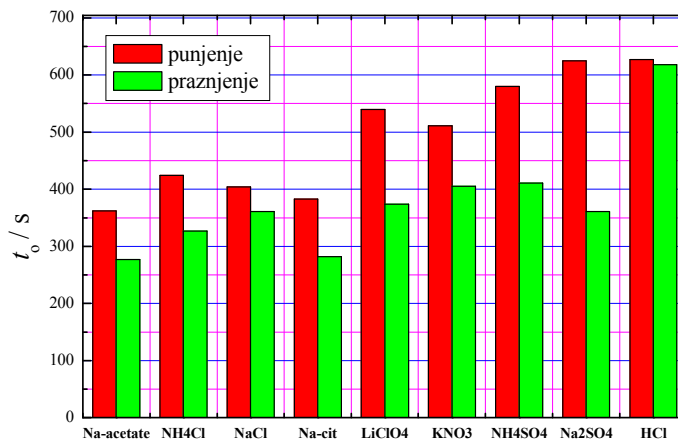


Слика 4.29. Упоредни дијаграми цикличних волтамограма пре циклизације

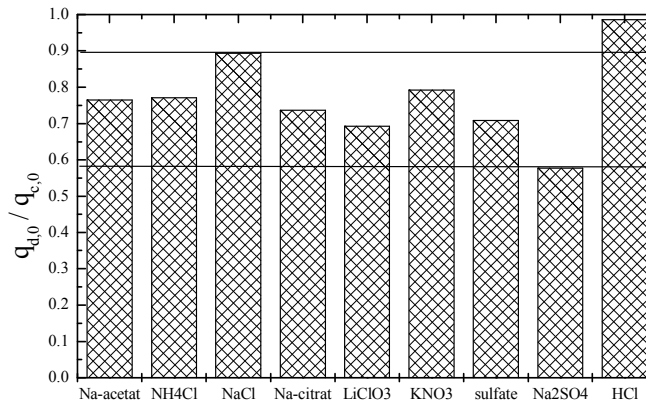


Слика 4.30. Упоредни дијаграми цикличних волтамограма после 10-тог циклуса

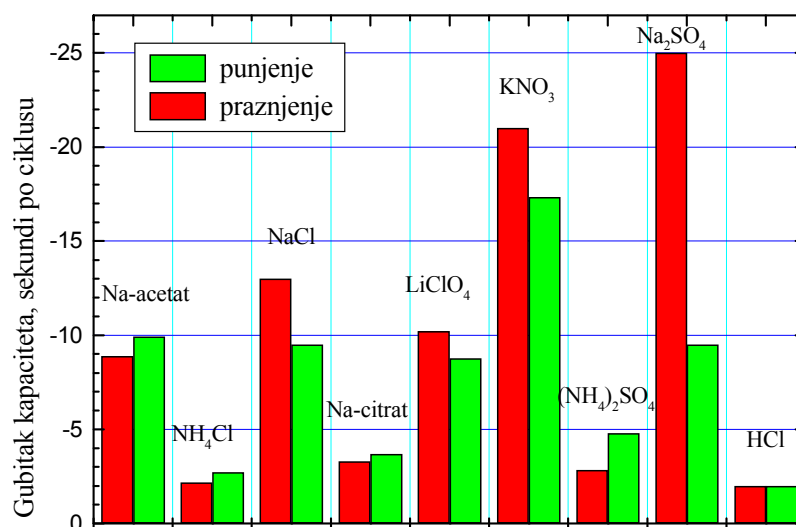
На слици 4.31. приказан је однос времена пуњења и пражњења у првом циклусу за различите растворе при којима је  $pH \sim 5$ . Почетни однос размењене количине наелектрисања за исте растворе је приказан на слици 4.31. Наиме, ови резултати (слике 4.30 и 4.31.) указују на чињеницу да је најбоље понашање у раствору натријум хлорида. Међутим, остали раствори такође имају добре карактеристике изузетак су једино раствор натријум-сулфата. Ови резултати делују прилично збуњујуће, али дилему који анјони се могу користити у секундарном електрохемијском извору отклањају резултати на слици 4.32. Ови резултати показују губитак капацитета по једном циклусу рада електроде. Практичну примену би могао да има раствор натријум-цитрата јер има готово занемарљив губитак капацитета током рада иако има мању пазмену наелектрисања од неких других раствора. Ови резултати су послужили да се изабере електролит који ће се користити у даљим истраживањима, као и чињеницу да су електролити са амонијум јоном имали позитиван утицај на рад електроде.



Слика 4.31. Однос времена пуњења и пражњења у првом циклусу.



Слика 4.32. Однос размењене количине наелектрисања у првом циклусу



Слика 4.33. Губитак капацитета по једном циклусу

Резултати који су изложени до сада јасно иницирају између којих раствора треба изабрати оптимални електролит за експлоатацију у секундарним батеријама на бази полианилина. Наиме, сигурно је да рН вредност мора бити између 4.5 и 5, а као могући електролити са најбољим карактеристикама се издавајају раствор хлорида и цитрата. Дакле у овим растворима потребно је испитати понашање метала Mg, Al и Zn као могућих анодних материјала у ЕИЕ на бази полианилина

#### 4.4. ИЗБОР МЕТАЛА ЗА ЕИЕ

##### 4.4.1. Одређивање брзине корозије метала у растворима електролита као потенцијалних анода примарних електрохемијских извора енергије

Први параметар у одређивању погодног метала за примену као анодног материјала у електрохемијским изворима енергије је брзина корозије метала у датом електролиту. Сходно томе, испитана је брзина корозије магнезијума, алуминијума и цинка у растворима на бази хлорида и цитрата. Средња вредност густине струје корозије је одређивана на основу мерења промене масе електроде,  $\Delta m$ , g, површине  $S$ ,  $\text{cm}^2$ , пре и после излагања деловању раствора електролита у одређеном периоду времена  $t$ , h., а према Фарадејевом закону датом у облику:

$$j_{\text{kor}} = \frac{(\Delta m / S) n F}{t M(\text{Me})} \quad (4.9)$$

У табели 4.2 су сумарно приказани измерени параметри потребни за одређивање средње вредности густине струје корозије Mg, Al и Zn у раствору 0.2 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при pH~5

Табела 4.2. Измерени параметри потребни за одређивање средње вредности густине струја корозије различитих метала у раствору 0.2 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при pH ~ 5.

Метал	$S$ $\text{cm}^2$	$t$ h	$m_1$ g	$m_2$ g	$\Delta m$ g	$\Delta m/S$ $\text{g cm}^{-2}$
Mg	16	1,0	0,5976	0,4998	0,0978	$6,11 \cdot 10^{-3}$
Al	12	22	0,2633	0,2632	0,0001	$8,3 \cdot 10^{-6}$
Zn	16	22	2,4448	2,4404	$4,40 \cdot 10^{-3}$	$2,75 \cdot 10^{-4}$

На основу једначине 4.9, у табели 4.3 су приказане средње вредности густине струје корозије Mg, Al и Zn у раствору 0.2 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  pH~5, и измерене вредности равнотежних потенцијала.



Табела 4.3 Вредности корозионих потенцијала и средње вредности густине струје корозије различитих метала у раствору 0.2 М NH<sub>4</sub>Cl при рН ~ 5.

Метал	$E_{kor}$ V (ЗКЕ)	$E_{kor}$ V (СВЕ)	$S$ cm <sup>-2</sup>	$t$ h	$M(Me)$ g mol <sup>-1</sup>	$\Delta m/S$ g cm <sup>-2</sup>	$j_{kor}$ A cm <sup>-2</sup>
Mg	-2,1301	-1,8891	16	1,0	24,30	$6,11 \cdot 10^{-3}$	0,0135
Al	-0,7051	-0,4641	12	22,0	26,98	$8,29 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
Zn	-1,138	-0,897	16	22,0	65,37	$2,75 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$

Као што се из табеле 4.3 може видети, магнезијум има највећу густину струје корозије, затим следе цинк, па алуминијум.

У табели 4.4 су сумарно приказани измерени параметри потребни за одређивање средње вредности густине струје корозије Mg, Al и Zn у раствору 0.1 М NH<sub>4</sub>Cl + 0,1 М Na-цитрата при рН ~ 5, док су у табели 4.5 приказане израчунате средње вредности густине струје корозије Mg, Al и Zn у истом раствору.

 Табела 4.4 Измерени параметри потребни за одређивање средње вредности густине струје корозије различитих метала у раствору 0.1 М NH<sub>4</sub>Cl + 0,1 М Na-цитрат при рН~5.

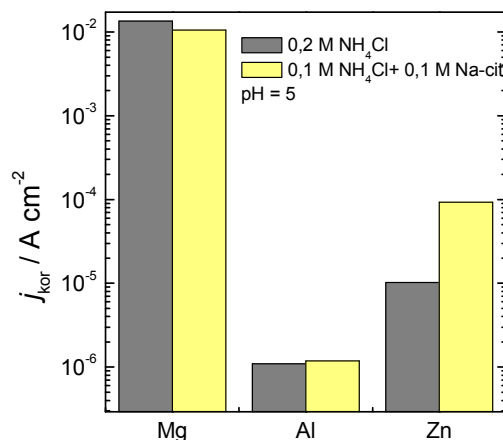
Метал	$S$ cm <sup>-2</sup>	$t$ h	$m_1$ g	$m_2$ g	$\Delta m$ g	$\Delta m/S$ g cm <sup>-2</sup>
Mg	16	1,5	0,6272	0,5125	0,1147	$7,17 \cdot 10^{-3}$
Al	12	21,5	0,2633	0,2632	0,0001	$8,30 \cdot 10^{-6}$
Zn	16	21,5	2,3338	2,2949	0,0389	$2,43 \cdot 10^{-3}$

 Табела 4.5 Вредности корозионих потенцијала и средње вредности густине струје корозије различитих метала у раствору 0.1 М NH<sub>4</sub>Cl + 0,1 М Na-цитрат при рН ~ 5.

Метал	$E_{kor}$ V(ЗКЕ)	$E_{kor}$ V(СВЕ)	$S$ cm <sup>-2</sup>	$t$ h	$M$ g mol <sup>-1</sup>	$\Delta m/S$ g cm <sup>-2</sup>	$j_{kor}$ A cm <sup>-2</sup>
Mg	-1,965	-1,724	16	1,5	24,30	$7,17 \cdot 10^{-3}$	0.0105
Al	-0.688	-0,447	12	21,5	26,98	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$1,19 \cdot 10^{-6}$
Zn	-1,116	-0,875	16	21,5	65,37	$2,43 \cdot 10^{-3}$	$9,27 \cdot 10^{-5}$

Слично, као и у раствору амонијум-хлорида, као што се из табеле 4.5 може видети, магнезијум има највећу густину струје корозије, затим следе цинк, па алуминијум.

На слици 4.37. су приказане и упоређене густине струје корозије у зависности од састава раствора и метала.



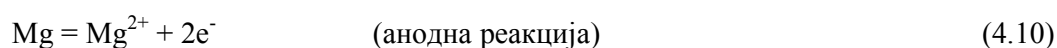
Слика 4.34. Поређене густине струје корозије у зависности од састава раствора и метала.

Са слике се види, да код магнезијума и алуминијума густина струје корозије практично не зависи од састава раствора. Међутим, код цинка је та разлика веома изражена тако да се густине струје корозије разликују за један ред величине, у хлоридном раствору густина струје корозије износи  $10\ \mu A\ cm^{-2}$  а у раствору на бази амонијум-хлорида и натријум-цитрата  $100\ \mu A\ cm^{-2}$ .

Према добијеним резултима и опажањима током експеримената установљено је да код сва три испитана метала долази до појаве корозије.

#### 4.4.1.1. Корозија магнезијума

Код електроде од магнезијума у оба испитивана раствора установљено је интензивно издвајање водоника, а након неких 10 до 15 минута осетио се и слаб мирис на амонијак. Са обзиром на вредности корозионих потенцијала од  $-1,889\ V$  (СВЕ) у раствору на бази амонијум-хлорида и  $-1,724\ V$  (СВЕ) у раствору уз додатак натријум-цитрата, као и поређењем са Пурбеовим дијаграмом за магнезијум [62], могу се дати основне корозионе реакције:





Издвајање амонијака се може објаснити редукцијом амонијум-јона, услед веома негативног потенцијала електроде од магнезијума, а преко реакције:



Повећање рН вредности раствора услед коиздвајања водоника и амонијака мења крајњи продукт корозије магнезијума од  $\text{Mg}^{2+}$  до нерастворног  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

На електроди од магнезијума долази до интензивног издвајања водоника, као и промене рН вредности раствора и нису се могле добити поларизационе криве.

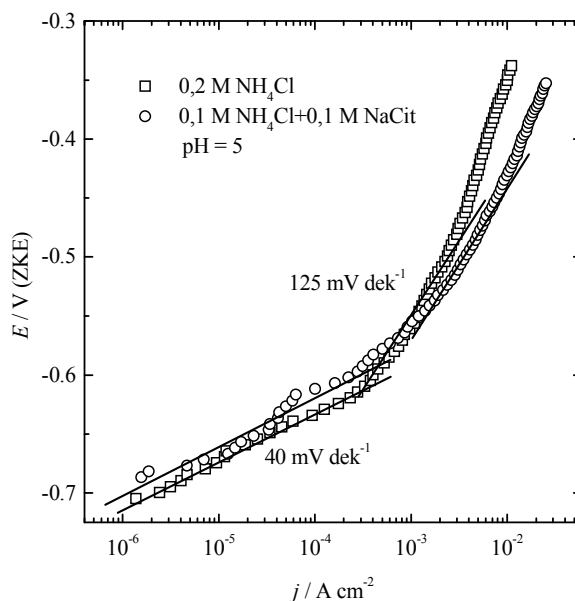
Услед ниског корозионог потенцијала и велике вредности густине струје корозије, магнезијум се може сматрати потенцијалним материјалом активирајућих примарних извора енергије уз примену катода од пресованих допованих прахова електропроводних полимера.

#### 4.4.1.2. Корозија алуминијума

Алуминијум у оба испитивана раствора у поређењу са магнезијумом и цинком има најнижу густину струје корозије, око  $1 \mu\text{A cm}^{-2}$ , као и највишу вредност корозионих поренцијала, око  $-0.45 \text{ V (CBE)}$ . Према Пурбеовом дијаграму [62] и за рН вредност раствора 5, може се закључити да се алуминијум већ на корозионом потенцијалу налази у пасивном стању ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Висок корозиони потенцијал највероватније доводи до катодне реакције редукције раствореног кисеоника.

Мада, алуминијум већ по вредности корозионог потенцијала не представља материјал за аноде примарних извора енергије, на слици 4.35. су дате анодне поларизационе криве растварања. Раствор практично нема утицаја на поларизационе криве, а добијене су две вредности Тафеловог нагиба,  $\sim 40 \text{ mV dek}^{-1}$  при нижим густинама струја и  $\sim 120 \text{ mV dek}^{-1}$  при вишим густинама струја. Потенцијал при густинама струјама од интереса ( $> 1 \text{ mA cm}^{-2}$ ) изнаос више од  $-0,55 \text{ V (ЗКЕ)}$ , односно

око  $-0,3$  V (СВЕ), што га свакако дисквалификује за примену у електрохемијским изворима енергије са електропроводним полимерима.

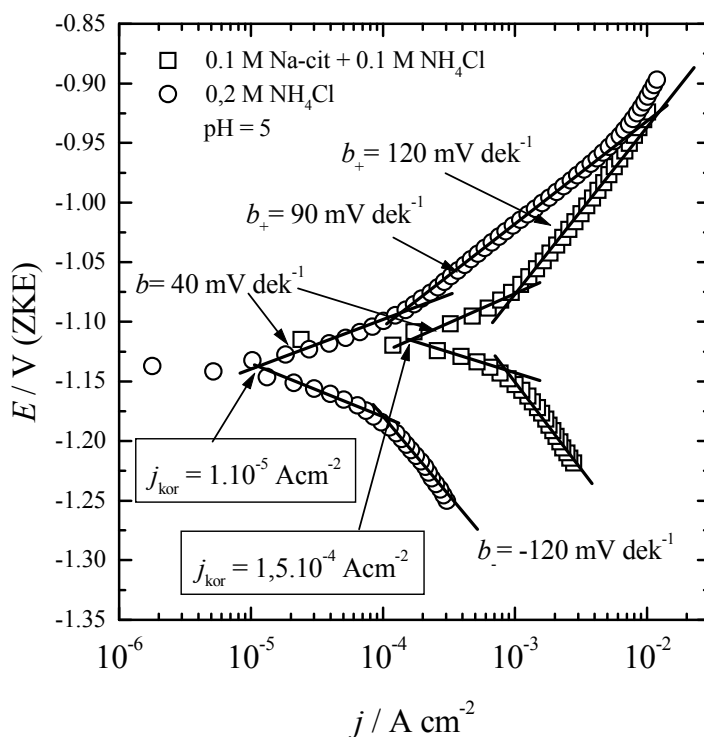


Сика 4.35. Анодне поларизационе криве алуминијума у испитиваним растворима.

#### 4.4.1.3. Корозија цинка

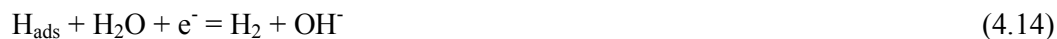
Код електроде од цинка примећено је, за разлику од остала два метала, да састав раствора има утицај на корозионо понашање. Мада су вредности корозионих потенцијала веома сличне,  $\sim -0,88$  V (СВЕ), вредности густина струја корозије се разликују за ред величина. Према Пурбеовом дијаграму [62] и вредности корозионих потенцијала, може се закључити да се електрода од цинка налази на граници између стабилног металног стања и корозије уз формирање  $Zn^{2+}$ . Вероватно је узрок брже корозије цинка у раствору који садржи цитрате њихов утицај у механизму растварања цинка. На слици 4.36. су приказане поларизационе криве цинка у оба испитивана раствора. При мањим густинама струја добијени су слични Тафелови нагиби од  $\sim 40$  mV dek<sup>-1</sup>, док се при већим густинама струја добијају различити Тафелови нагиби 90 mV dek<sup>-1</sup> у 0.2 M NH<sub>4</sub>Cl и 120 mV dek<sup>-1</sup> уз додатак цитрата. Потребно је напоменути, да су густине струја корозије добијене мерењем разлика маса и одређених из поларизационих кривих практично идентичне, што указује на равномерну корозију. При густинама струја растварања од интереса ( $> 1$  mA cm<sup>2</sup>) потенцијали електрода су између  $-1.05$  и  $-1$  V. Ове вредности указују на могућност примене електроде од цинка у

спрегу са полианилином, за примарне изворе електричне енергије. Овакав извор би при благим режимима пражњења могао дати напон пражњења од око 1.2 V.



Слика 4.36. Поларизационе криве за електроду од цинка у испитиваним растворима.

Катодне поларизационе криве имају сличне вредности Тафелових нагиба од  $-40$  и  $-120 \text{ mV dek}^{-1}$ , и са обзиром на низак потенцијал електроде може се закључити да је катодна реакција издвајања водоника из воде, а према механизму Фолмер-Хејровски датим следећим једначинама:



а при ниским степенима покривености електроде адсорбованим водоником ( $\text{H}_{\text{ads}}$ ).

Према резултатима који су добијени приликом испитивања понашања метала (Mg, Al, Zn) и добијених вредности корозионог потенцијала, може се закључити да једино цинк има особине које задовољавају његову потенцијалну примену у ЕИЕ.

Дакле, цинк је одабран као метал који ће се даље испитивати са циљем даље експлоатације у ЕИЕ.

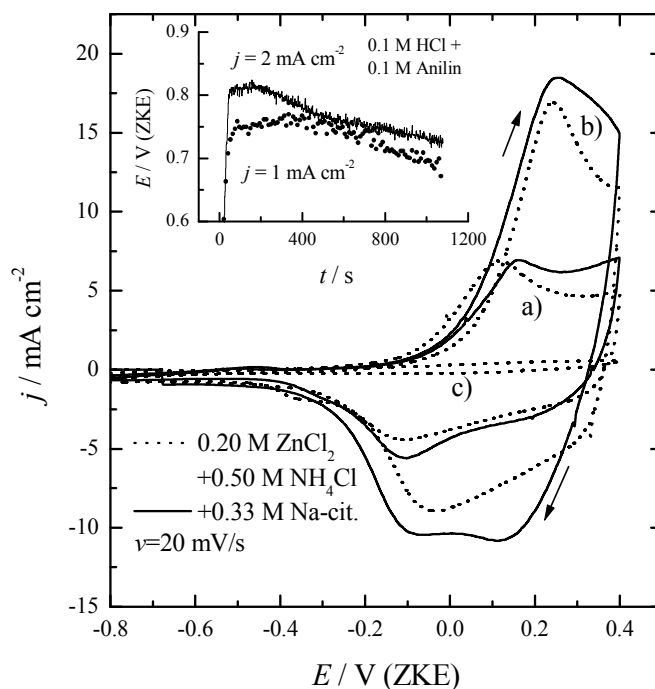
#### *4.4.2. Испитивање понашања електрода у растворима хлорида и хлорид/цитрат за потенцијалну примену у ЕИЕ*

На основу резултата који су до сада добијени изабран је цинк као метал који ће се даље испитивати у примени ЕИЕ, као и електроде од полианилина.

##### 4.4.2.1. Електрода од полианилина

Галваностатска крива полимеризације анилина на графитној електроди при густинама струје од 1 и 2 mA cm<sup>-2</sup> и капацитетом полимеризације од 0.3 и 0.6 mA h cm<sup>-2</sup>, респективно, је приказана на инсерту слике 4.37. При густини струје од 1 mA cm<sup>-2</sup> полимеризација почиње на потенцијалу од 0.75 V и наставља се у области потенцијала од 0.75 до 0.7 V, док је за густину струје од 2 mA cm<sup>-2</sup> потенцијал полимеризације анилина за око 50 mV већи. Претпостављајући искоришћење струје од 100 % током полимеризације анилина и користећи једначину (4.4) за оба оксидациона стања (емералдин со  $y=0.5$  и пернигемералдин  $y=1$ ) при потенцијалу од 0.75 V може се израчунати да је маса полианилина исталоженог на графитној електроди приближно иста  $\sim 0.5$  и  $\sim 1$  mg cm<sup>-2</sup> за примењене густине струја од 1 и 2 mA cm<sup>-2</sup> и за време трајања полимеризације од 1080 секунди. Због високог потенцијала полимеризације може се сматрати да је после полимеризације полианилин у стању пернигемералдина  $y=1$ .

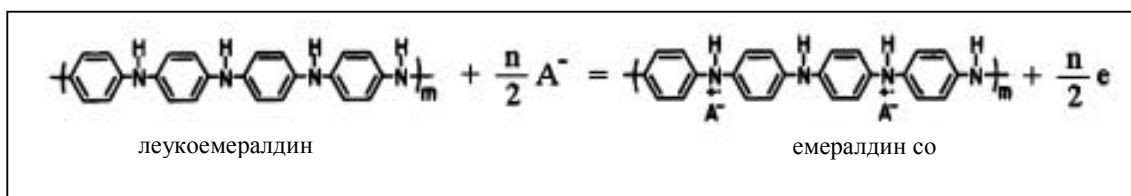
После полимеризације електрода је испитана у електрохемијској ћелији у хлоридном и хлоридно/цитратном раствору што је приказано на слици 4.37. Циклични волтамограми су снимљени у области од -0.8 до 0.4 V где је претходно електрода била на потенцијалу од -0.8 V у току 10 минута због потпуног пражњења.



Слика 4.37. Циклични волтамограми електроде од полианилина у (---) хлоридном и (—) хлоридно/цитратном електролиту ( $v=20 \text{ mV s}^{-1}$ ), капацитет полимеризације а) 0.3, б) 0.6  $\text{mA h cm}^{-2}$  ц) основни волтамограм на графитној електроди у хлоридно/цитратном електролиту

Инсерт: галваностатсак крива полимеризације полианилина из 0.1 М НСl и 0.1 М анилина при 1 и 2  $\text{mA cm}^{-2}$  на графитној електроди.

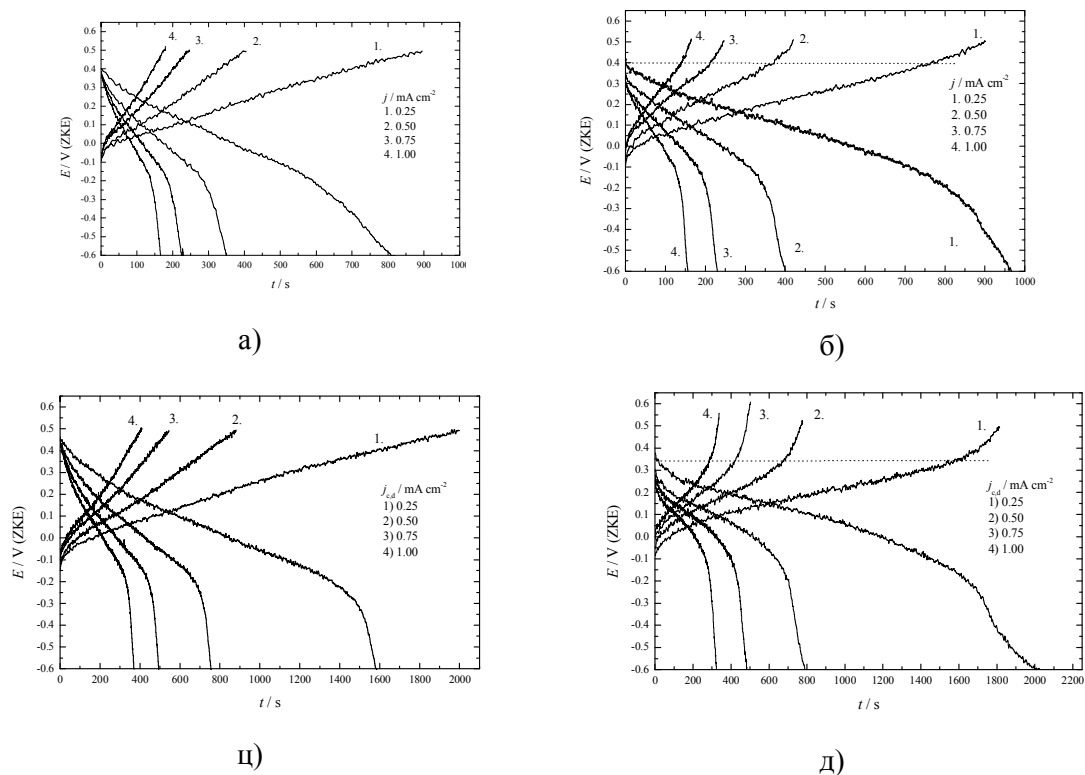
У испитиваној области потенцијала графитна електрода није показала особине које би се могле довести у везу са оксидацијом и редукцијом цитратних јона тако да се редокс процеси могу прописати само доповању/деповању филма полианилина. У анодном смеру доповање јона се јавља на потенцијалу знатно позитивнијем од -0.2 V што одговара преласку леукемералдина у емералдин со [102] и шематски је приказан на слици 4.38:



Слика 4.38. Шема доповања полианилина:  $n$ , број јединица анилина,  $m = 4n$ . [103]

У хлоридном електролиту за обе густине струје полимеризације анодни пик је на  $\sim 0.1$  V што је већ речено, док је у хлоридно/цитратном електролиту пик преклопљен са учесницима неке друге реакције. Појављивање дефинисаног пика на 0.15 V у овом раствору за електроду синтетизовану при  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  може се приписати доповању цитратних јона или редукцији деградационих продуката полианилина [98]. Основни деградациони продукт који настаје је бензохидрон који је растворан и учествује у редокс реакцији бензохинон/хинхидрон. Остали деградациони продукти су нерастворни и сматра се да су на површини електроде.

Први циклус пуњење/пражњење у хлоридном и хлоридно/цитратном електролиту при различитим густинама струје за електроде полианилина полимеризоване при количини наелектрисања од 0.3 и  $0.6 \text{ mA h cm}^{-2}$  су приказане на слици 4.39.



Слика 4.39. Криве пуњење-пражњење за а, ц) хлорид и б, д) хлорид/цитрат електролит на различитим густинама струја, и капацитетом полимеризације од а, б)  $0.3 \text{ mA h cm}^{-2}$  и ц, д)  $0.6 \text{ mA h cm}^{-2}$ .

Пуњење обе електроде полианилина у оба раствора почиње на потенцијалу од 0.1 V. У хлоридном електролиту потенцијал се повећава линеарно до 0.5 V, док је у

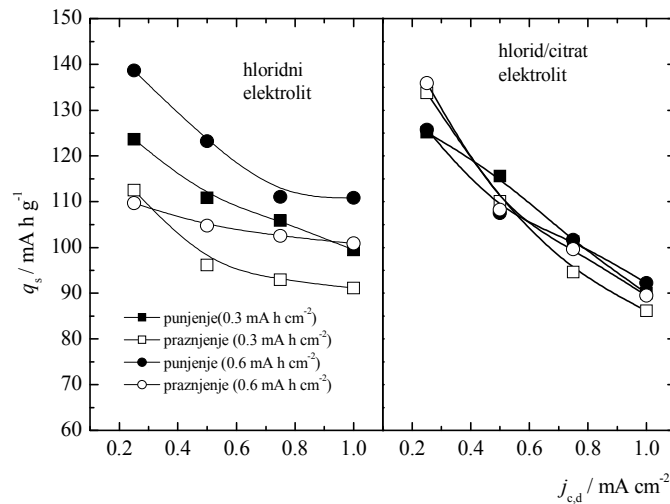


хлоридно/цитратном електролиту на потенцијалу изнад 0.35 V опажа бржи пораст потенцијала (слика 4.39. б и д). Такво понашање електроде полианилина у овом електролиту може се објаснити са препуњавањем електроде, тј формирањем деградационих продуката. Пражњење електроде у области потенцијала између 0.45 и – 0.2 V са средњим потенцијалом пражњења око 0.1 V. На потенцијалима негативнијим од 0.1 V дифузиона ограничења изазивају нагли пад потенцијала.

На слици 4.40. је приказана зависност специфичног капацитета која је дата као:

$$q_s = \frac{jt}{m} \quad (4.15)$$

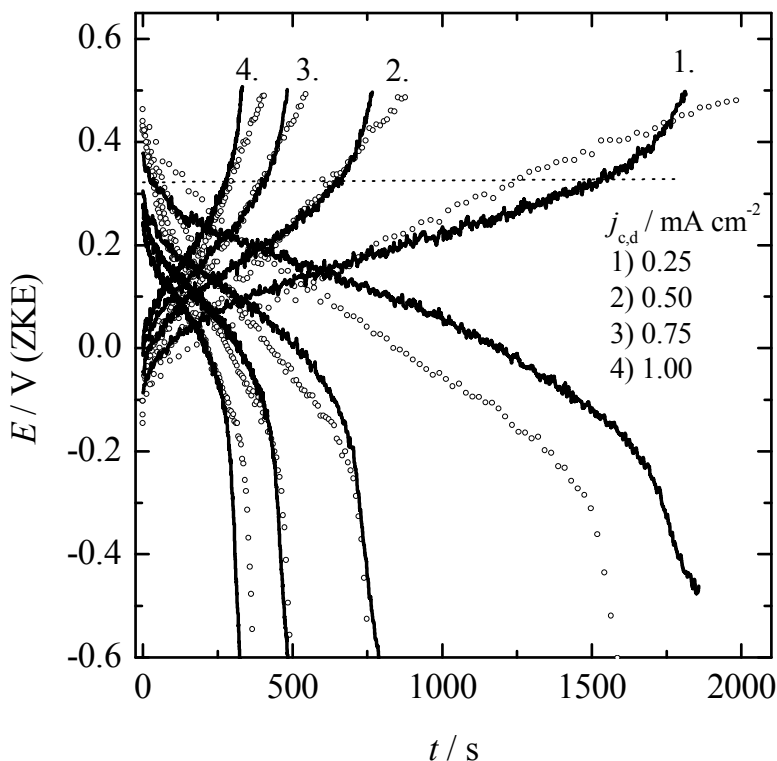
где је  $m$  рачуната из једначине (4.4) током пуњења и пражњења при различитим густинама струја. На карактеристике пуњење/пражњење полианилинске електроде у оба раствора има утицај густина струје, због ограничавајућих фактора дифузије анјона кроз филм полианилина. Искоришћење струје је знатно веће у хлоридно/цитратном електролиту него у хлоридном. У области испитиваних густина струје од 0.25 до 1 mA cm<sup>-2</sup>, специфични капацитет је у области од 140 до 85 mA h g<sup>-1</sup> респективно.



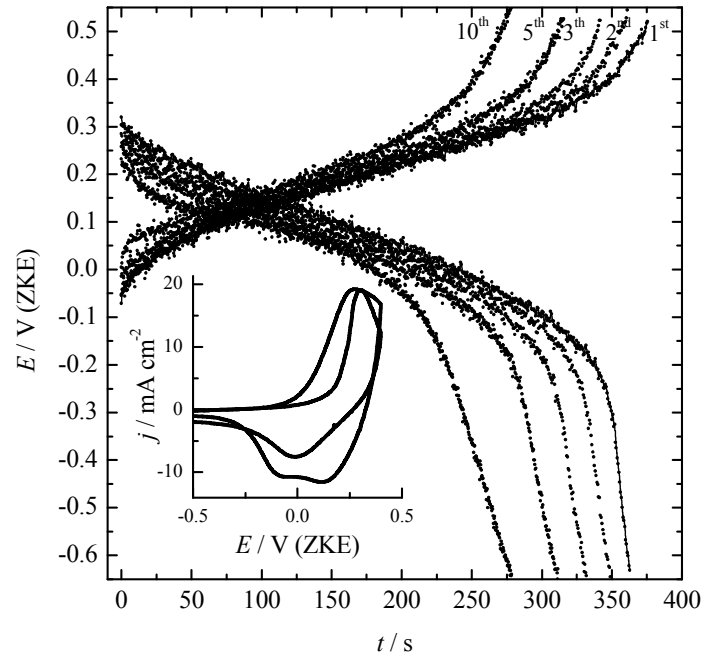
Слика 4.40. Зависност почетног специфичног капацитета пуњења/пражњења за различите густине струја електрода од полианилина полимеризоване са капацитетом од 0.3 и 0.6 mA h cm<sup>-2</sup> у хлоридном и хлоридно/цитратном електролиту

Криве пуњења/пражњења за электроду полианилина у (о) хлоридном и (—) хлоридно/цитратном електролиту при различитим густинама струје су да те на слици 4.41. Са слике се види да су карактеристике електроде полианилина за ова два електролита приближно исте, али је при пуњењу до 0.5 V у хлоридно цитратном електролиту почиње друга реакција.

На слици 4.42. је приказана заисност кривих пуњења и пражњења при константној густини струје од  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  од броја циклуса у хлоридно/цитратном електролиту при анодном ограничењу од 0.5 V, а на инсерту слике 4.42 циклични волтамограм ( $v=20 \text{ mV s}^{-1}$ ) електроде полианилина током циклизације. Резултати указују да током рада електроде полианилина долази до смањења капацитета електроде и појаве деградационих процеса. У складу са овим резултатима је извршено испитивање електроде од полианилина са анодним ограничењем приликом пуњења до 0.32 V, а резултати су приказани на слици 4.43. Ови резултати указују на боље карактеристике електроде полианилина у хлоридно/цитратном раствору, имају већи капацитет а нема појаве деградационих процеса.

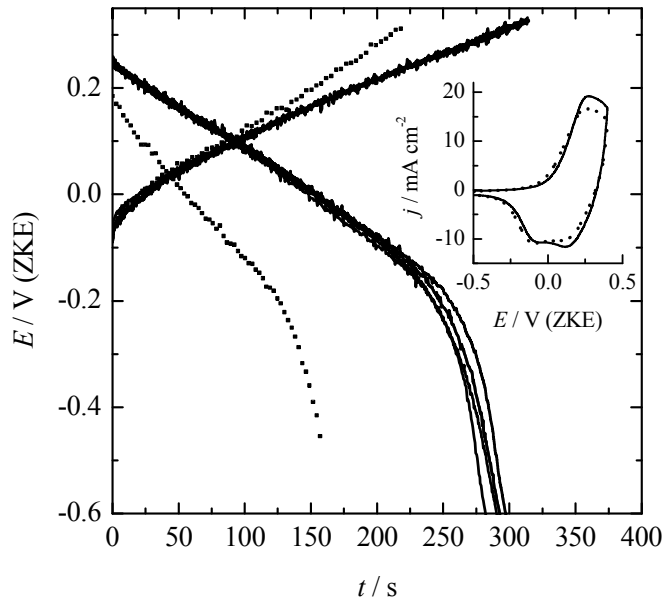


Слика 4.41. Криве пуњења/пражњења за электроду полианилина у (о) хлоридном и (—) хлоридно/цитратном електролиту при различитим густинама струје



Слика 4.42. Криве пуњења и пражњења при константној густини струје од  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  од броја циклуса у хлоридно/цитратном електролиту при анодном ограничењу од 0.5 V.

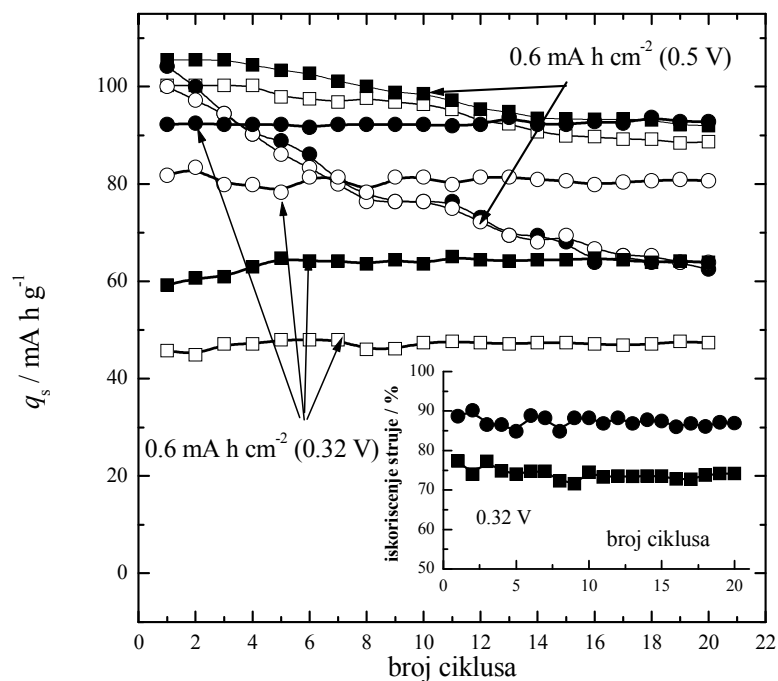
Инсерт: циклични волтамограм ( $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ) електроде полианилина током циклизације.



Слика 4.43. Криве пуњења/пражњења при константној густини струје од  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  од броја циклуса у хлоридно/цитратном електролиту и анодном лимиту од 0.32 V (испрекидане линије хлоридни електролит).

Инсерт: циклични волтамограми ( $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ) електроде полианилина током циклизације.

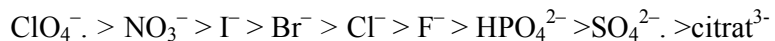
У складу са наведеним резултатима зависност специфичног капацитета електроде од броја циклуса при густини струје од  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  је приказана на слици 4.44. Потенцијали пуњења су у једном случају ограничени на 0.5, а у другом на 0.32 V према (ЗКЕ) док су потенцијали пражњења били -0.65 V (ЗКЕ). Почетни капацитет за оба електролита при пуњењу до 0.5 V је био  $105 \text{ mA h g}^{-1}$ . Смањење капацитета је присутно у оба електролита али је израженије у хлоридно/цитратном електролиту где је капацитет после 20 циклуса био 40 % од почетног капацитета. За електроде које су пуњене до 0.32 V(ЗКЕ) хлоридно/цитратни електролит је показао много боље карактеристике циклизације од хлоридног електролита. Иако је специфични капацитет за оба електролита мањи него за електроде које су пуњене до 0.5 V, није дошло до смањења капацитета ни после 20 циклуса и у том тренутку је њен капацитет износио као и код електроде која је пуњена до 0.5 V у хлоридном раствору. Искоришћење струје при потенцијалу пуњења од 0.32 V у хлоридно/цитратном електролиту је близу 90 % док је у хлоридном раствору око 75 % (инсерт слике 4.44.)



Слика 4.44. Зависност специфичног капацитета електроде од броја циклуса при константној густини струје од  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  за различите потенцијале пуњења ( $\square$ ) хлоридни електролит ( $\circ$ ) хлоридно/цитратни електролит, пуни симболи пуњење, празни симболи пражњење.

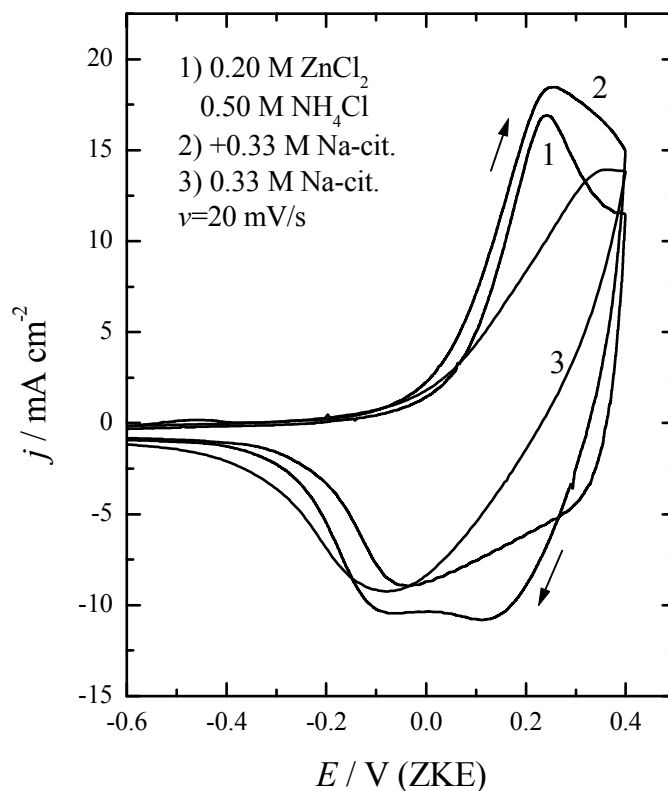
Инсерт: искоришћење струје за потенцијал пуњења од 0.32 V

Пошто је полимеризација електрода урађена на истим условима, смањење капацитета при пуњењу до потенцијала од 0.5 V се може објаснити присуством цитратних јона. Супротни ефекат анјона [104] је својство хидрофобности анјона дато следећим низом [105]:



Перхлоратни јон је најхидрофобнији, а цитратни најхидрофилнији, док је хлоридни јон негде у средни, тако да хлоридни јон формира релативно стабилне јонске парове у оксидованом филму полианилина, и деградација овог филма је ограничена степеном дисоцијације јонског пара, дајући спорију деградацију полианилина у хлоридном него у хлоридно/цитратном електролиту.

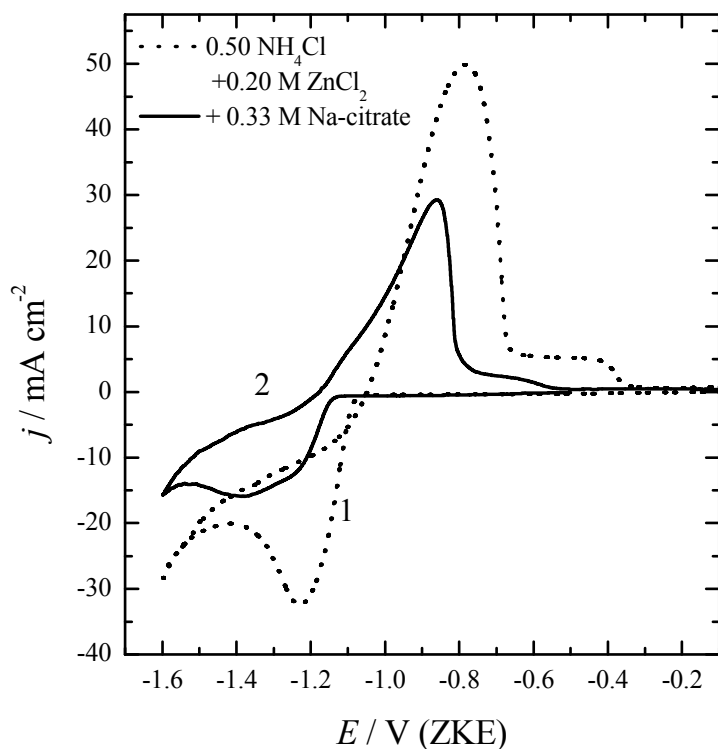
У складу са овом идејом на слици 4.45. дато је поређење цикличних волтамограма претходно испражњене електроде полианилина у хлоридном и хлоридно/цитратном електролиту. Са слике се може видети да доповање анјона почиње на истом потенцијалу од око -0.15 V, али је у чистом цитратном електролиту пик померен за више од 100 mV у позитивном смеру у поређењу са хлоридним и хлоридно/цитратним електролитом. Такође се може закључити да је у хлоридно/цитратном електролиту доповање филма полианилина се врши са оба ајнјона што даје један широки пик. Дакле, може се рећи да на нижим потенцијалима доповање се врши хлоридним анјонима, а на вишим потенцијалима анјонима цитрата, али и смањује деградацију полианилина. Са слике 4.45. се види да цитратни анјони при истој густини струје помера реакцију доповања за око 30 mV у негативном смеру, што има за последицу повећања количине наелектрисања у филму полианилина за раствор хлорид/цитрат при потенцијалу пуњења полианилина од 0.32 V. Да би се умањила деградација полианилина и смањење циклизационих карактеристика у хлорид/цитрат електролиту потенцијал пуњења не би требало да буде већи од 0.35 V.



Слика 4.45. Циклични волтамограми ( $20 \text{ mV s}^{-1}$ ) електроде полианилина синтетисан са ( $0.6 \text{ mAh cm}^{-2}$ ) у 1) хлоридном, 2) хлоридно/цитратном и 3) цитратном електрлиту

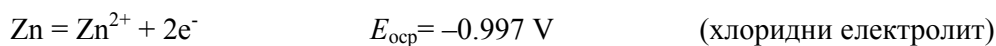
#### 4.4.2.2. Електрода од цинка

Циклични волтамограм таложења и растварања цинка на графитној електроди у хлоридном и хлоридно/цитратном електролиту приказана је на слици 4.46. Таложење цинка у хлоридном електролиту почиње на потенцијалу од око  $-1 \text{ V}$  кроз један јасно дефинисан пик на  $-1.17 \text{ V}$ . На потенцијалима негативнијим од  $-1.4 \text{ V}$  почиње симултано таложење цинка и издвајање водоника. У анодном смеру, растварање цинка се почиње на потенцијалу позитивнијем од  $-1 \text{ V}$  кроз један пик и један талас. У хлоридно/цитратном електролиту таложење и растварање је померена за око  $0.15 \text{ V}$  у негативном смеру и пик је два пута мањи него у хлоридном електролиту. Овакво понашање се може објаснити формирањем комплексних јона цинка и смањењем концентрације слободног цинка, као и дифузије комплекса цинк цитрата.



Слика 4.46. Циклични волтамограми на графитној електроди у  
 1) 0.50 M NH<sub>4</sub>Cl + 0.20 M ZnCl<sub>2</sub> и 2) са додатком 0.33 M Na-цитрата  
 $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

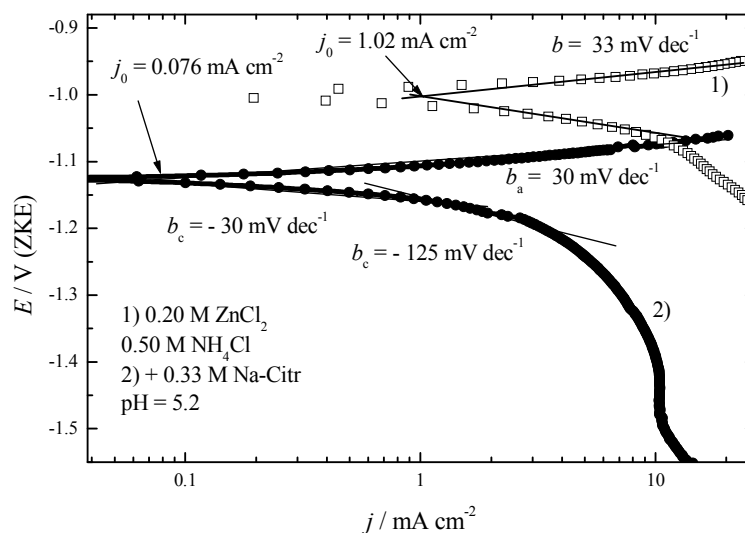
Спора потенциодинамичка мерења ( $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$ ) у хлоридном и хлоридно/цитратном електролиту на чврстој електроди од цинка су дата на слици 4.47. Потенцијали отвореног кола ове електроде предпостављајући следеће реакције за различите електролита су:



У идеалном случају без корозије потенцијал отвореног кола би се могао изједначити са реверзibilним електродним потенцијалом.

Тафелов нагиб за хлоридни електролит је  $\pm 33 \text{ mV dec}^{-1}$ , и густина струје измене добијена екстраполацијом Тафелових кривих на потенцијал отвореног кола је  $1.02 \text{ mA cm}^{-2}$ . На основу кинетичких параметара може се закључити да је реакција таложења и растварања дифузионо контролисана. У хлоридно/цитратно електролиту анодни

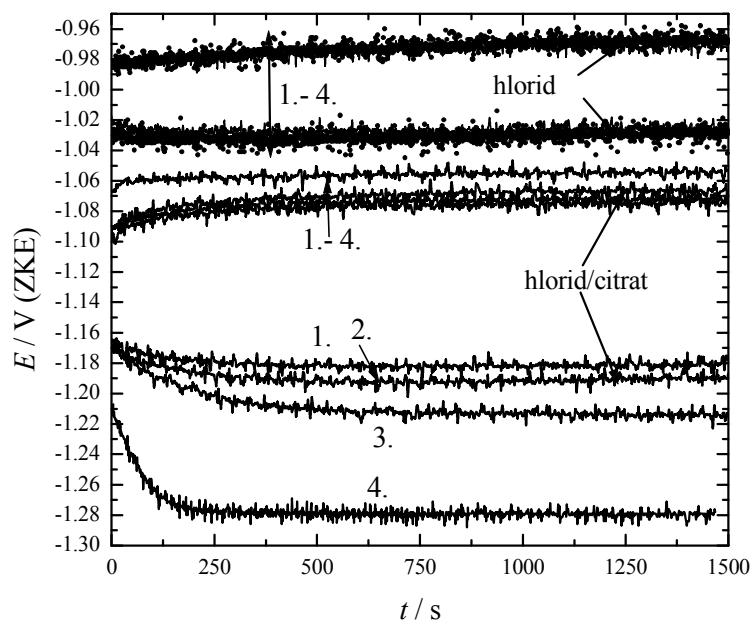
Тафелов нагиб је  $-33 \text{ mV dec}^{-1}$ , док је катодни Тафелов нагиб  $-30 \text{ mV dec}^{-1}$ , на нижим густинама струје и не добро дефинисан нагиб од  $-125 \text{ mV dec}^{-1}$  при већим густинама струје. Густина струје измене је  $0.076 \text{ mA cm}^{-2}$ , је за више од једног реда величине мања него у хлоридном електролиту. Дакле, може се очекивати да у хлоридно/цитратном електролиту корозија цинка буде мања него у хлоридном електролиту.



Слика 4.47. Спора потенциодинамичка мерења поларизационих кривих ( $v=1 \text{ mV s}^{-1}$ ) у хлоридном (1) и хлоридно/цитратном (2) електролиту на електроди од цинка

Криве пуњења/пражњења на електроди од цинка за различите густине струја у хлоридном и хлоридно/цитратном електролиту су дате на слици 4.48. У хлоридном електролиту практично нема разлике између циклизационих кривих за различите густине струје, јер је реакција веома брза и са малом вредношћу Тафелових нагиба. У хлоридно/цитратном електролиту криве пражњења су зависне од примењене густине струје, услед већих Тафелових нагиба у овој области густина струја и дифузионим ограничењима које се јављају при густинама струја већим од  $8 \text{ mA cm}^{-2}$ . Релативно мала густина струје за реакцију пуњења на електроди цинка у електролиту који садржи цитрат може се повећати са повећањем концентрације цинк-хлорида и натријум-цитрата.

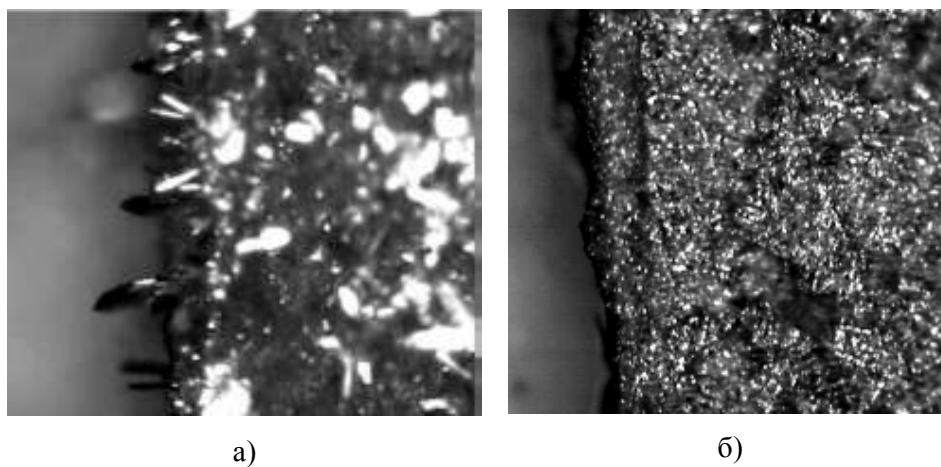


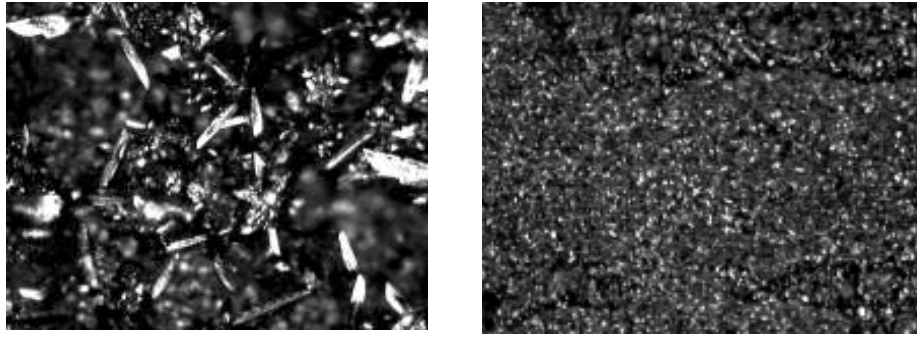


Слика 4.48. Карактеристике пуњења/пражњења електроде цинка у хлоридном и хлоридно/цитратном електролиту при густини струје од:

1) 2.25, 2) 3.0, 3) 5,0 и 4) 8.0  $\text{mA cm}^{-2}$ .

Морфологија цинка таложеног на бакру из хлоридног и хлоридно/цитратног електролита при константној густини струје од  $3.5 \text{ mA cm}^{-2}$  и капацитету талочења од  $10.5 \text{ mA h cm}^{-2}$  дата је на слици 4.49.





ц)

д)

Слика 4.49. Морфологија цинка таложеног из а, ц)  $0.20 \text{ M ZnCl}_2 + 0.50 \text{ M NH}_4\text{Cl}$  и б, д) са додатком  $0.33 \text{ M Na}$ -цитрата. Густина струје таложења  $3.5 \text{ mA cm}^{-2}$ , време таложења  $3 \text{ h}$ , увећање  $200 \times$ .

У хлоридном електролиту (слика 4.49. а и ц) добијен је талог дендритне структуре, чак и при малој густини струје од  $3.5 \text{ mA cm}^{-2}$  којој одговарају средња вредност Тафеловог нагиба. Потенцијалин ризик од брзог раста дендрита кроз сепратор током дугих времена пуњења и формирања кратког споја са катодом је стално присутан. Са друге стране, у раствору који садржи цитрате (слика 4.49. б и д) талог је раван без дендрита чак и на самој ивици електроде (слика 4.49. б) где је локална густина струје услед ефекта расподеле већа него у осталом делу површине. Ове разлике се могу објаснити на следећи начин.

Класична једначина брзине нуклеације у стању равнотеже  $J$ , је дата једначином [103]:

$$J = K_1 \exp\left(\frac{K_2}{\eta^2}\right)$$

где су  $K_1$  и  $K_2$  константе које не зависе од пренапетости  $\eta$ , ( $\eta = E - E_{\text{ocp}}$ ). Ова једначина је валидна за велики број система без обзира на вредности густине струје измене у процесу таложења. На једној истој густини струје  $j$ , смањење густине струје измене  $j_0$  доводи до повећања брзине нуклеације и смањења зоне нуклеације.

Закон нуклеације је дат изразом (4.17):

$$N = N_0 [1 - \exp(-At)] \quad (4.16)$$

где је:

$$A = K_1 j_0 \exp\left(-\frac{K_2}{\eta^2}\right) \quad (4.17)$$

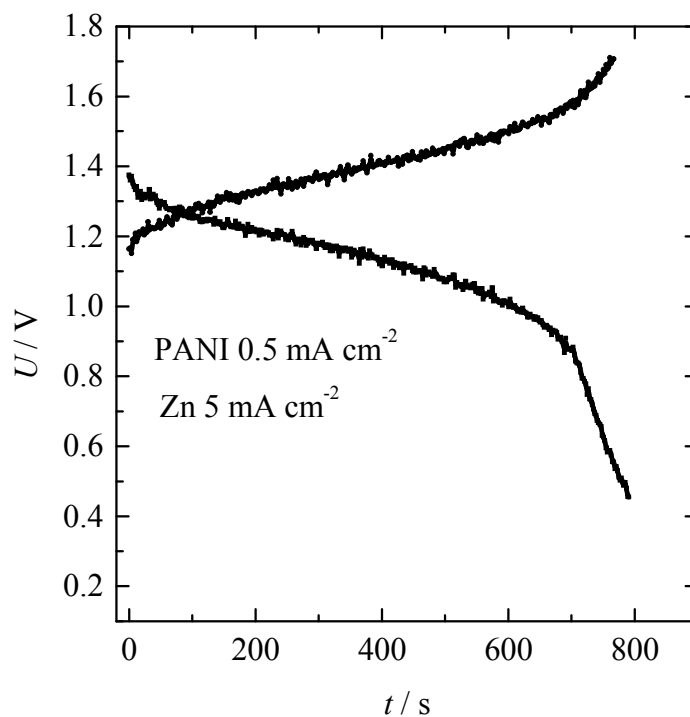
и  $N_0$  број нуклеуса по површини (нуклеус  $\text{cm}^{-2}$ ), која је зависна од густине струје измене процеса таложења и примењене пренапетости. Пренапетост и густина струје при активационо контролисаном таложењу дати су једначином:

$$\eta = \frac{b_c}{2.3} \ln \frac{j}{j_0} \quad (4.18)$$

Повећање катодног нагиба,  $b_c$  и смањење густине струје измене  $j_0$ , доводи до повећања пренапетости при константној густини струје. У складу са једначином (4.17) вредност  $A$  расте са порастом пренапетости и смањује се са смањењем густине струје измене. Из свега произилази да фино дефинисана величина зрна талоба настају са смањењем вредности густине струје измене.

Ова анализа објашњава разлике у морфологији талоба насталог из хлоридног и хлоридно/цитратног електролита. Вредности Тафелових нагиба за реакцију таложења од -33 и -125 mV dec<sup>-1</sup> и густину струја измене од 1.02 и 0.078 mA cm<sup>-2</sup>, респективно. У хлоридном електролиту при густини струје од 3.5 mA cm<sup>-2</sup> пренапетост је свега 25 mV, док је у хлоридно/цитратном електролиту већа од 80 mV.

На основу изложених резултата потенцијална струјно-напонска карактеристика акумулатора на бази полианилина и цинка (Zn|PANI) у хлоридно-цитратном раствору при константној анодној густини струје од 5 mA cm<sup>-2</sup> и катодној густини струје од 0.5 mA cm<sup>-2</sup> дата је на слици 4.50. Електрода полианилина на равној површини ради са густином струје 0.5 mA cm<sup>-2</sup>, док је на развијеној површини одговарајућа густина струје од 5 mA cm<sup>-2</sup>.



Слика 4. 50. Могуће карактеристике Zn|PANI у хлоридно/цитратном електролиту

- Напон отвореног кола напуњеног извора би износио око 1.5 V;
- Гранична вредност напона пуњења би износила око 1.55 V;
- Средњи напон пражњења би износио 1.15 V, што је блиско системима метал-хидрид|никал-оксид
- Остварена вредност капацитета пуњења и пражњења, рачунато на електроду од полианилина би износила око 80 mA h g<sup>-1</sup>.

Са обзиром на то да је у испитиваном раствору максимална густина струје таложења цинка свега 8 mA cm<sup>-2</sup>, извршена је оптимизација електролита на бази амонијум хлорида и цитрата.

#### 4.5. ИЗБОР САСТАВА ЕЛЕКТРОЛИТА

##### 4.5.1. Одређивање брзине корозије цинка у различитим растворима електролита као потенцијалних анода секундарних ЕИЕ

Додатком јона цинка у електролит могу се остварити услови за примену цинка као материјала секундарних ЕИЕ, и у овом делу рада испитана је брзина корозије цинка у раствору састава 0.3 М NH<sub>4</sub>Cl + 0.8 М Na-цитрат уз додатак 0.1; 0.3 и 0.5 М ZnCl<sub>2</sub>, при рН ~ 5. У табели 4.6 су сумарно приказани измерени параметри потребни за одређивање средње вредности густине струје корозије цинка док су у табели 4.7 приказане израчунате средње вредности густине струје корозије у испитиваним растворима.

Табела 4.6 Измерени параметри потребни за одређивање средње вредности густине струје корозије у растворима састава 0.3 М NH<sub>4</sub>Cl + 0.8 М Na-цитрат + x М ZnCl<sub>2</sub>, рН~5

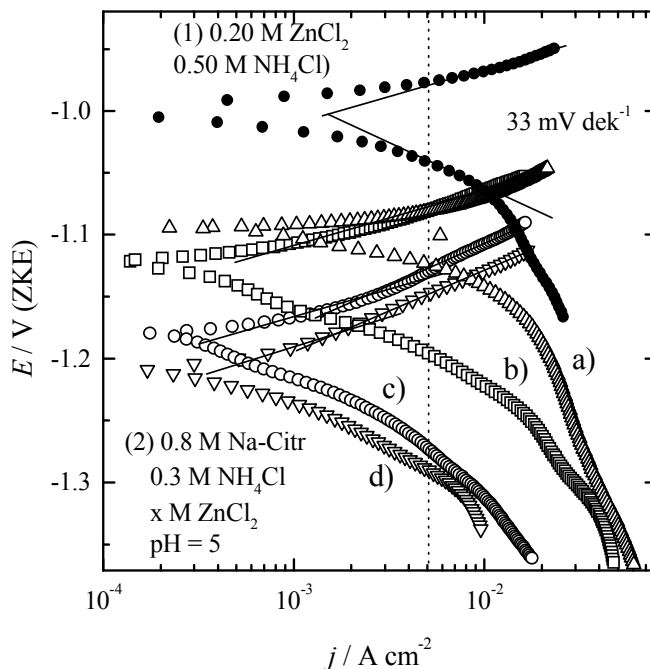
$c(\text{ZnCl}_2)$ М	$S$ cm <sup>2</sup>	$t$ h	$m_1$ G	$m_2$ g	$\Delta m$ g	$\Delta m / S$ g cm <sup>-2</sup>
0.1	16	21.5	2.5163	2.5131	0.0032	$2.01 \cdot 10^{-4}$
0.3	16	21.5	2.4315	2.3925	0.0039	$2.41 \cdot 10^{-4}$
0.5	16	21.5	2.4664	2.4456	0.0208	$1.30 \cdot 10^{-3}$

Табела 4.7 Брзина корозије цинка у раствору 0.3 М NH<sub>4</sub>Cl + 0.8 М Na-цитрат + 0.5 М ZnCl<sub>2</sub>, рН~5

$c(\text{ZnCl}_2)$ М	$S$ cm <sup>2</sup>	$t$ h	$\Delta m / S$ g cm <sup>-2</sup>	$j_{\text{kor}}$ A cm <sup>-2</sup>
0.1	16	21.5	$2.01 \cdot 10^{-4}$	$7.66 \cdot 10^{-6}$
0.3	16	21.5	$2.41 \cdot 10^{-4}$	$1.03 \cdot 10^{-5}$
0.5	16	21.5	$1.30 \cdot 10^{-3}$	$4.96 \cdot 10^{-5}$

##### 4.5.2. Таложјење и растварање цинка у растворима на бази хлорида и цитрата

На слици 4.51. приказане су поларизационе криве таложјења и растварања цинка у раствору састава 0.8 М Na-цитрата, 0.3 М амонијум-хлорида уз додатак 0.05, 0.10, 0.30 и 0.50 М ZnCl<sub>2</sub> у поређењу са раствором састава 0.20 М ZnCl<sub>2</sub> + 0.50 М NH<sub>4</sub>Cl.



Слика 4.51. Поларизационе криве таложења и растварања цинка из раствора састава (1) 0.8 M Na-цитрат, 0.3 M NH<sub>4</sub>Cl уз додатак а) 0.5; б) 0.3; в) 0.1 и д) 0.05 M ZnCl<sub>2</sub> и (2) 0.5 M NH<sub>4</sub>Cl и 0.2 M ZnCl<sub>2</sub>.

Таложење и растварање цинка из хлоридних раствора је окарактерисано Тафеловим нагибима од 33 mV dek<sup>-1</sup> и за катодни и за анодни смер, вредношћу равнотежног потенцијала од -1 V и густином струје измене од 1.5 mA cm<sup>-2</sup>.

На основу поларизационих кривих таложења и растварања цинка из раствора са додатим цитратом, се могу извести следећи општи закључци:

- негативирање потенцијала при додатку цитрата, у односу на хлоридни раствор, указује да долази до комплексирања слободних јона цинка;
- са повећањем концентрације цинк-хлорида, долази до позитивирања равнотежног потенцијала;
- кинетика растварања цинка зависи од односа концентрација укупног цинка и слободних цитрата, пошто се при нижим односима добија вредност анодног Тафеловог нагиба од 33 и 60 mV/dek, при вишим само нагиб од 33 mV dek<sup>-1</sup>;
- таложење цинка се не може једнозначно приписати одређеној реакцији, пошто се добија више полуталаса на катодној поларизационој криви.

Одређене вредности густине струја измена добијених из пресека анодне Тафелове линије са нагибом од  $33 \text{ mV dek}^{-1}$  са равнотежним потенцијалом дате су у табели 4.8.

Табела 4.8 Зависност равнотежног потенцијала, густине струје измене, потенцијала пражњења ( $E_d$ ) и пуњења ( $E_c$ ) при густини струје од  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  од концентрације цинк-хлорида у електролитима.

$c(\text{ZnCl}_2) / \text{M}$	$E_r / \text{V (ZKE)}$	$j_o / \text{A cm}^{-2}$	$j_{\text{kor}} / \text{A cm}^{-2}$	$E_c / \text{V (ZKE)}$	$E_d / \text{V (ZKE)}$
0.20*	-1.000	$1.5 \cdot 10^{-3}$	–	-1.040	-0.977
0.50	-1.094	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$4.96 \cdot 10^{-5}$	-1.123	-1.078
0.30	-1.122	$5 \cdot 10^{-4}$	$1.03 \cdot 10^{-5}$	-1.194	-1.078
0.10	-1.180	$4 \cdot 10^{-4}$	$0.92 \cdot 10^{-5}$	-1.271	-1.128
0.05	-1.209	$3 \cdot 10^{-4}$	–	-1.289	-1.148

\* односи се на раствор (2)

У овој табели су дате вредности потенцијала пуњења и пражњења за радну электроду од цинка при густини струје од  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  (означене испрекиданом линијом на слици 4.51.). Са обзиром на то, да електрода од полианилина показује боље карактеристике при нижим густинама струја пуњења и пражњења, парцијална густина струје за электроду од цинка од  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  је одабрана сматрајући да би се у реалним условима користила електрода од полианилина развијене површине. Сходно томе, реалној густини струје од  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ , уз фактор развијености електроде од полианилина од минимум 20, одговарала би густина струје од  $0.25 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Поређењем вредности густина струје измене одређених из поларизационих кривих, са густинама струје корозије одређеним мерењем разлика маса, табела 4.7, може се закључити да је доминантна реакција на корозионом потенцијалу таложње и растварање цинка, а да се реакција корозије уз издвајање водоника одиграва брзином која је мања за више од реда величине.

Као што се са слике 4.51. и табеле 4.8 може видети, са становишта вредности потенцијала ниже концентрације цинк-хлорида су повољније. Међутим, при концентрацијама цинк-хлорида од 0.05 и 0.1 М, граничне густине струје дифузије су веома блиске радној густини струје, па је за очекивати појаву дендрита након дужих

времена таложења. Са друге стране, при вишим концентрацијама цинк-хлорида потенцијали су нешто виши, што би негативно утицало на напон спрега са полианилином, али би се избегла могућност формирања дендрита. Поређењем потенцијала пуњења и пражњења, вредности густина струје измене и густине струје корозије за растворе концентрација 0.3 и 0.5 М  $ZnCl_2$ , може се закључити да је концентрација од око 0.3 М оптимална.

Такође, се са слике 4.40 и табеле 4.8 може се видети да повећањем концентрације цинк-хлорида, долази до позитивирања равнотежног потенцијала. Из зависности равнотежног потенцијала од активности јона цинка у раствору дате једначином:

$$E_r(Zn^{2+}|Zn) = E_r^\theta(Zn^{2+} | Zn) + \frac{2,303RT}{2F} \log a(Zn^{2+}) \quad (4.19)$$

може се израчунати активност слободних јона цинка, преуређивањем једначине (4.19) у облику:

$$a(Zn^{2+}) = 10^{\frac{2F}{2,303RT} [E_r(Zn^{2+}|Zn) - E_r^\theta]} \quad (4.20)$$

а добијени резултати су дати у табели 4.9.

Табела 4.9 Зависност равнотежног потенцијала и активности јона цинка у раствору састава 0.3 М  $NH_4Cl$  + 0.8 М Na-цитрат + x М  $ZnCl_2$ , при pH ~ 5.

$c(ZnCl_2) / M$	$E_r / V (ZKE)$	$E_r / V (SVE)$	$a(Zn^{2+}) / M$
0.50	-1.094	-0.853	0.00102
0.30	-1.122	-0.881	$1.11 \cdot 10^{-4}$
0.10	-1.180	-0.939	$1.12 \cdot 10^{-6}$
0.05	-1.209	-0.968	$1.12 \cdot 10^{-7}$

На основу израчунатих концентрација, може се закључити да је концентрација слободних јона цинка, осим у случају концентрације од 0.50 М занемарљива.



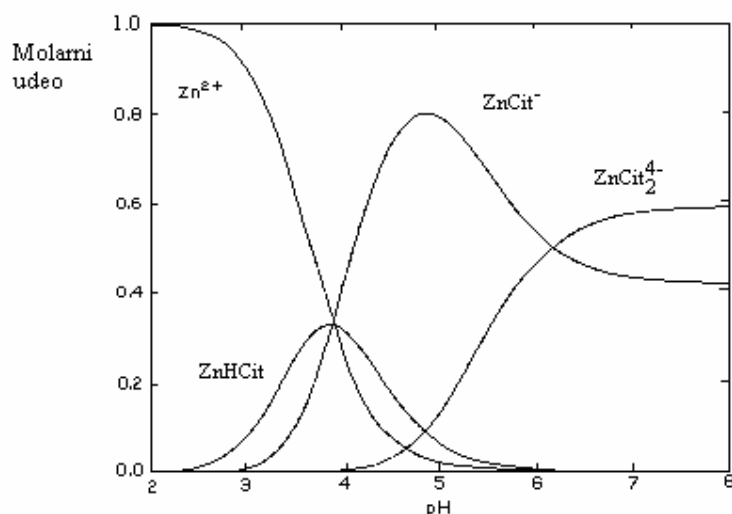
У растворима цитрата цинк формира различите форме комплекса чије су равнотеже дате следећим основним реакцијама [74]:



Посматрајући дате хемијске равнотеже, укупна концентрација цинка у раствору се може дати као збир концентрација слободних јона цинка и различитих форми комплекса, а према једначини:

$$c(\text{Zn}^{2+})_T = c(\text{Zn}^{2+})_s + c(\text{ZnHCit}) + c(\text{ZnCit}^-) + c(\text{ZnCit}_2^{4-}) \quad (4.24)$$

На слици 4.52. приказана је зависност моларних удела различитих форми комплекса цинка у зависности од рН вредности раствора. Однос концентрација укупног цинка и цитрата је износио 0.78 (цитрати су додати у вишку). Као што се са слике може видети при рН вредности раствора од 5, поред доминантне форме комплекса  $\text{ZnCit}^-$ , коегзистирају мале количине слободних јона цинка, протонизовани комплекс типа  $\text{ZnHCit}$  и комплекс  $\text{ZnCit}_2^{4-}$ .



Слика 4.52. Зависност моларних удела различитих форми комплекса цинка у зависности од рН вредности раствора при концентрацији  $\text{Zn}^{2+}$  од 18 mM и концентрацији цитрата од 25 mM.

Са друге стране, зависност равнотежног потенцијала у растворима комплекса се може апроксимативно (услед поистовећивања активности са концентрацијом) дати према следећој једначини:

$$E_r(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = E_r^\theta(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) - \frac{2,303RT}{2F} \log K_{f,s} + \frac{2,303RT}{2F} \log \frac{c(\text{ZnCit})}{c_s(\text{Cit})} =$$

$$E_r^\theta(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) - \frac{2,303RT}{2F} \log K_{f,s} + \frac{2,303RT}{2F} \log \frac{c_T(\text{Na} - \text{Cit}) - c(\text{ZnCl}_2)}{c_s(\text{Na} - \text{Cit})} \quad (4.25)$$

при чему је:  $K_{f,s}$  формална константа стабилности комплекса,  $c_T(\text{Na}-\text{Cit})$ , а  $c(\text{ZnCit}) \approx c(\text{Na}-\text{Cit}) - c(\text{ZnCl}_2)$ . (напомена:  $(\text{ZnCit})$  се односи на све присутне врсте).

Уколико се графички прикаже зависност преуређене једначине (4.25) у облику:

$$E_r(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) - E_r^\theta(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = \frac{2,303RT}{2F} \log K_{f,s} + \frac{2,303RT}{2F} \log \frac{a(\text{ZnCit})}{a(\text{Cit})} \quad (4.26)$$

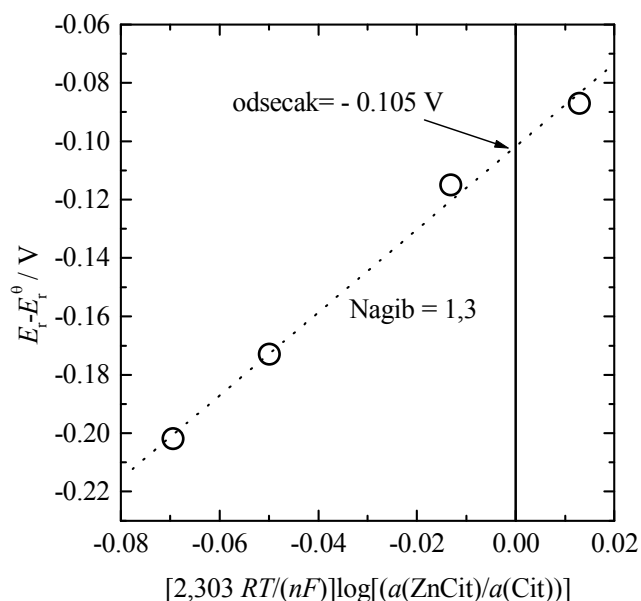
одсечак при вредности

$$\frac{2,303RT}{2F} \log \frac{a(\text{ZnCit})}{a(\text{Cit})} = 0 \quad (4.27)$$

износи:

$$E_r(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) - E_r^\theta(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = \frac{2,303RT}{2F} \log K_{f,s} \quad (4.28)$$

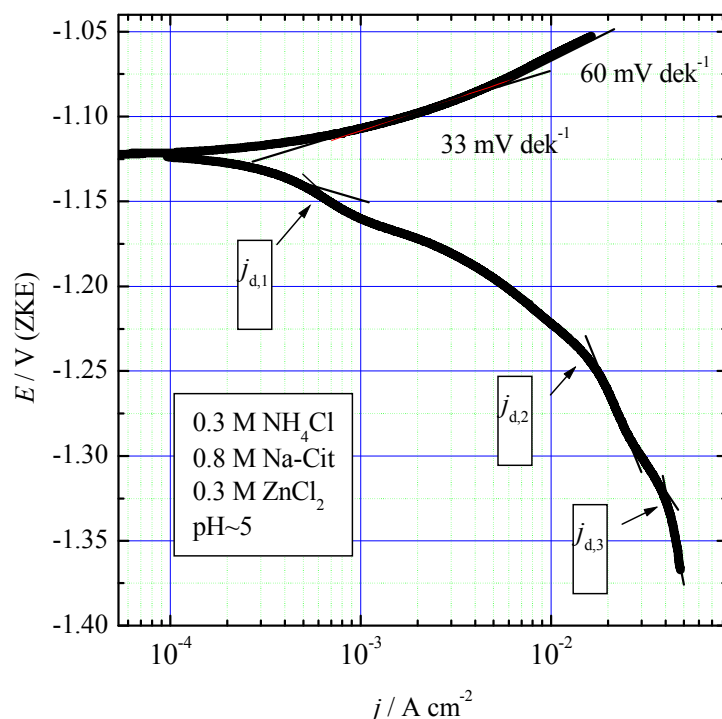
Према томе, вредност одсечка се може искористити за израчунавање укупне формалне константе стабилности комплекса цинка са цитратом. На слици 4.53. графички је приказана једначина (4.28), при чему је одсечак износио  $-0.115 \text{ V}$ .



Слика 4.53. Графички приказ једначине (4.29)

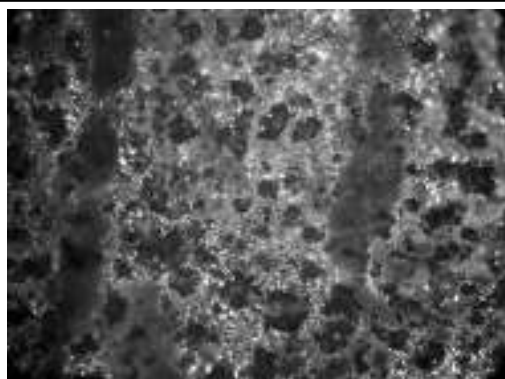
Из вредности одсека, израчуната је вредност за  $pK_{f,s} = 3.5$ . Према стварним вредностима  $pK_{f,s}$  одређена вредност указује да у растворима на бази цинк-хлорида и натријум-цитрата егзистира више врсти комплекса цинка, а одређена вредност представља средњу вредност формалних константи стабилности комплекса.

На основу ових разматрања, може се објаснити и катодна поларизациона крива таложења цинка на којој се појављује више таласа слика 4.54. за раствор који садржи  $0.3 \text{ M ZnCl}_2$  и  $0.8 \text{ M Na-цитрата}$ . У овом раствору, концентрација слободних јона цинка износи  $0.1 \text{ mM}$ , видети табелу 4.9, што одговара граничној густини струје дифузије од око  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Нешто мањој вредности експериментално одређене граничне густине струје означеној са  $j_{d,1}$  могао би се приписати и утицај таложења цинка из комплекса  $\text{ZnCit}_2^{4-}$  са обзиром на релативно малу вредност константе стабилности од  $pK_s = 1.7$ . Други јасније изражен талас при густини струја од око  $15 \text{ mA cm}^{-2}$  означен са  $j_{d,2}$  се може приписати таложењу цинка из протонизованог комплекса састава  $\text{ZnHCit}$ , чија је константа стабилности  $pK_s = 3.0$ . Трећи талас, означен са  $j_{d,3}$  са вредношћу густине струје од  $\sim 40 \text{ mA cm}^{-2}$  би се могао приписати са обзиром на највећу константу стабилности таложењу цинка из комплекса састава  $\text{ZnCit}^-$ .

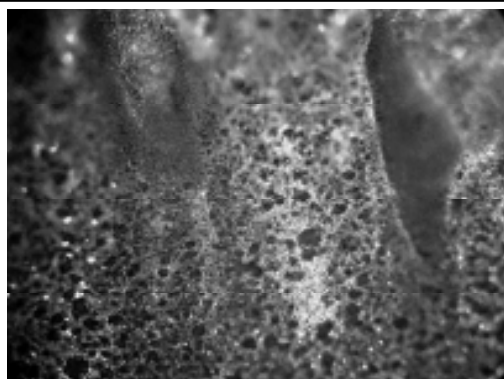


Слика 4.54. Поларизациона крива таложења и растварања цинка за састав раствора 0.3 M ZnCl<sub>2</sub>, 0.8 M Na-цитрата и 0.3 M NH<sub>4</sub>Cl.

Да би се утврдила зависност морфологије и искоришћења густине струје таложења извршено је таложење са различитим густинама струје али са константним наелектрисањем од 50 mA h cm<sup>-2</sup> у раствору 0.3 M ZnCl<sub>2</sub>, 0.8 M Na-цитрата и 0.3 M NH<sub>4</sub>Cl. На слици 4.55. су дати кристалографски снимци добијених талоба на различитим густинама струје. При густини струје од 2 mA cm<sup>-2</sup> је талог неравномерно распоређен са појавом рупа које настају услед издвајања водоника (вероватно из протонизованог цитратног ањона) па је искоришћење струје мање од 80 % слика 4.56. При струјама већим од 5 mA cm<sup>-2</sup> искоришћење струје је веће од 90 %. На основу ових резултата потребно је и испитати електроду од полианилина у раствору 0.3 M ZnCl<sub>2</sub>, 0.8 M Na-цитрата и 0.3 M NH<sub>4</sub>Cl.



2 mA cm<sup>-2</sup>



5 mA cm<sup>-2</sup>

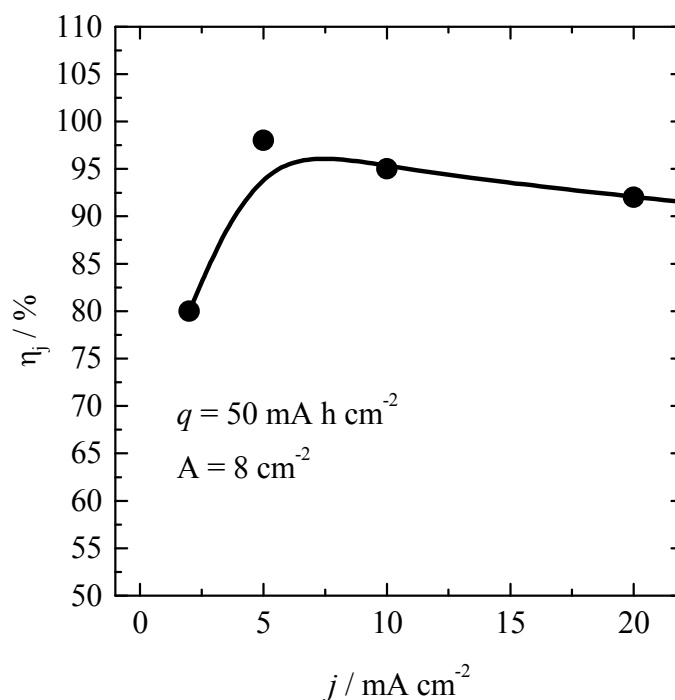


10 mA cm<sup>-2</sup>



20 mA cm<sup>-2</sup>

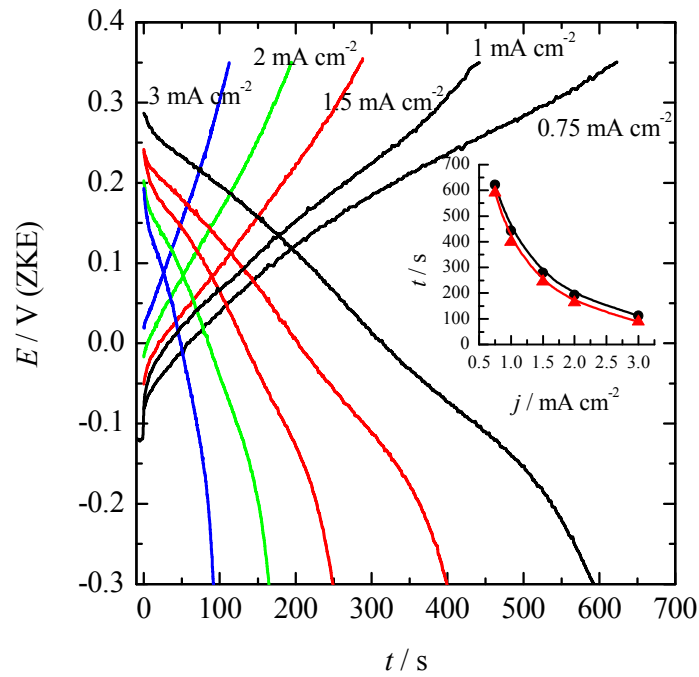
Слика 4.55. Морфологија исталоженог цинка при различитим густинама струја и константној количини наелектрисања од 50 mA h cm<sup>-2</sup> у раствору 0.3 M ZnCl<sub>2</sub>, 0.8 M Na-цитрата и 0.3 M NH<sub>4</sub>Cl.



Слика 4.56. Искоришћење струје при различитим густинама струје и константној количини наелектрисања од  $50 \text{ mA h cm}^{-2}$  у раствору  $0.3 \text{ M ZnCl}_2$ ,  $0.8 \text{ M Na}$ -цитрата и  $0.3 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ .

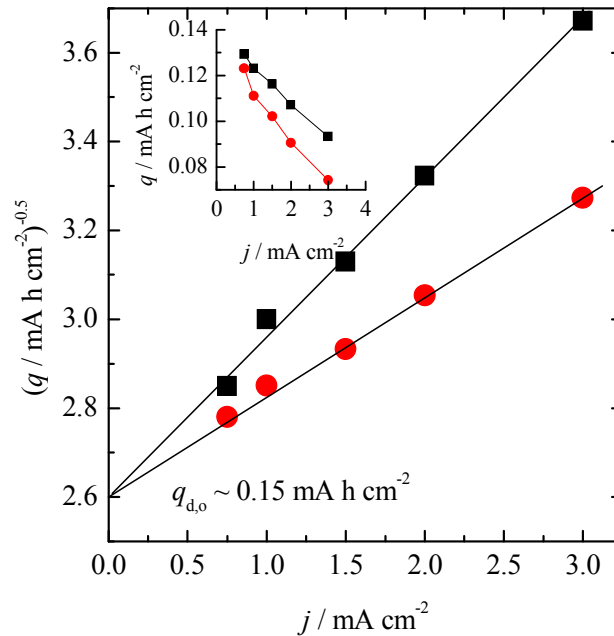
#### 4.5.3. Понашање полианилина у оптималном електролиту

На слици 4.57. приказана је зависност потенцијала од времена пуњења /пражњења при капацитету полимеризације од  $0.6 \text{ mA h cm}^{-2}$  при различитим густинама струја, а на инсерту је дата зависност времена пуњења/пражњења од густине струје. На основу ових резултата добијен је дијаграм приказан на слици 4.58. На основу ових резултата се може закључити да је при већим густинама струје однос капацитета пуњења и пражњења знатно већи. Екстраполацијом је добијен теоријски капацитет од  $0.15 \text{ mA h cm}^{-2}$ .



Слика 4.57. Зависност потенцијала од времена пуњења/пражњења при капацитету полимеризације од  $0.6 \text{ mA h cm}^{-2}$  при различитим густинама струја у раствору  $0.3 \text{ M ZnCl}_2$ ,  $0.8 \text{ M Na}$ -цитрата и  $0.3 \text{ M NH}_4\text{Cl}$

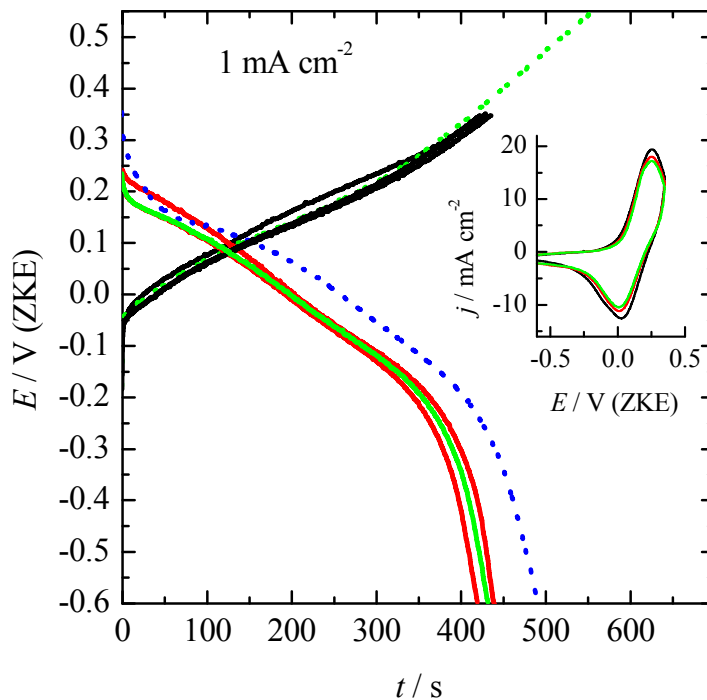
Инсерт: зависност времена пуњења/пражњења од густине струје



Слика 4.58. Зависност реципрочног корена капацитета од густине струје

Инсерт: зависност капацитета од густине струје.

На основу изложених резултата извршена је циклизација електроде од полианилина у раствору 0.3 М  $\text{ZnCl}_2$ , 0.8 М Na-цитрата и 0.3 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при густини струје од  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  слика 4.59. Са слике се види да практично нема смањења капацитета током рада 20 циклуса и пуњењу до 0.32 V. У 21 циклусу се пуњење прекинуло на 0.5 V и на основу криве се може закључити да није дошло до деградације, што потврђују и циклични волтамограми који су приказани на инсерту слике 4.59.



Слика 4.59. Криве пуњења/пражњења при константној густини струје од  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  за 1, 10, 20 и 21 први циклус у раствору 0.3 М  $\text{ZnCl}_2$ , 0.8 М Na-цитрата и 0.3 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Инсерт: циклични волтамограми после 1, 10, 20 и 21 циклуса.



## 4.6. СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ПОЛИПИРОЛА

## 4.6.1. Синтеза полипирила

На инсерту слике 4.60. је приказана галваностатска крива електрополимеризације полипирила (PPy) у раствору 0,1 М HCl са додатком 0,2 М мономера пирила (Py) на графитној електроди при густини струје од  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  у трајању од 1080 s. Као што се са слике 4.46. може видети полимеризација се одиграва при потенцијалу од  $\sim 0,6 \text{ V}$  уз учешће хлоридних-јона према једначини:



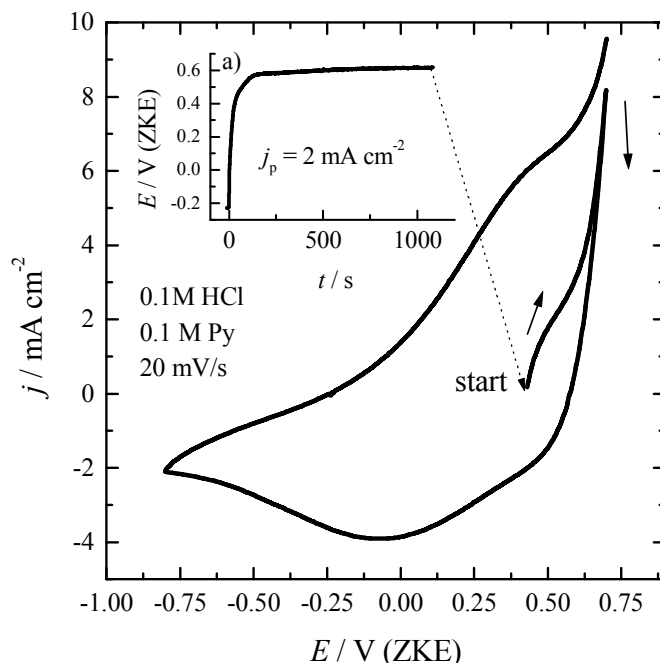
При овим условима количина наелектрисања износила је  $0,6 \text{ mA h cm}^{-2}$ .

Након, електрополимеризације и успостављања стационарне вредности потенцијала отвореног кола од  $0.4 \text{ V}$ , снимљен је циклични волтамограм при брзини промене потенцијала од  $20 \text{ mV s}^{-1}$  у области потенцијала  $0.7 \text{ V}$  до  $-0.8 \text{ V}$ , полазећи ка позитивнијим вредностима. Као што се са слике може видети, веома брзи пораст потенцијала указује да је електрода након галваностатске електрополимеризације практично у потпуно допованом стању. У катодном смеру примећује се један струјни талас у широкој области потенцијала, са максимумом струјног врха при потенцијалу од  $-0.05 \text{ V}$ . Ово се може приписати реакцији дедоповања хлоридних јона из јединице полипирила, а према реакцији:



где је  $y$  степен доповања.

У анодном делу волтамограма поред реакције доповања одиграва се и реакција електрохемијске полимеризације.



Слика 4.60. Циклични волтамограм ( $v=20 \text{ mV s}^{-1}$ ) након галваностатске електрополимеризације.

Инсерт: Галваностатска крива електрополимеризације полипирола у раствору 0.1 М HCl са додатком 0.2 М мономера пирола на графитној електроди при густини струје од  $2 \text{ mA cm}^2$ .

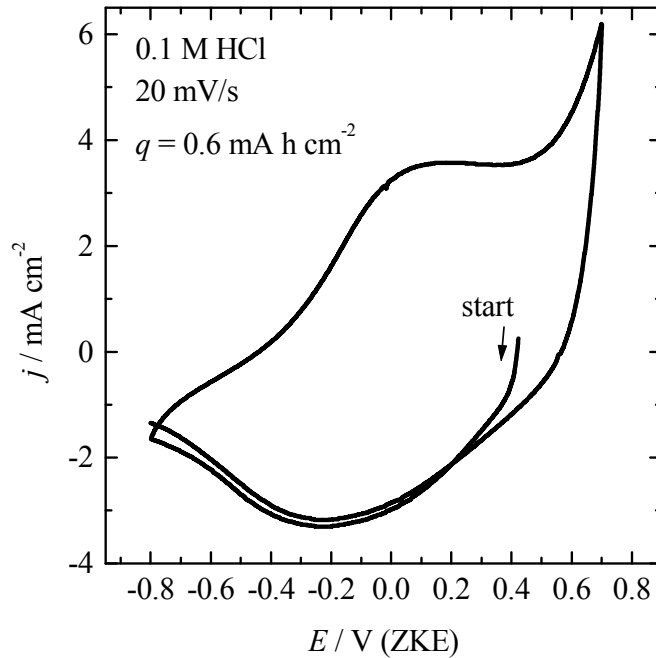
У свим следећим случајевима, примењивана је само галваностатска електрополимеризација, након чега је електрода обично пражњена у истом раствору, да би се полипирол превео у дедоповани облик.

#### 4.6.2. Електрохемијска карактеризација полипирола

Електрохемијска карактеризација полипирола извршена је у 0.1 М раствору HCl. Потенцијал отвореног кола свеже припремљеног полипирола и у раствору чисте 0.1 М HCl је износио  $\sim 0.4 \text{ V}$  што може указати да мономер пирола нема утицаја на потенцијал отвореног кола полипирола.

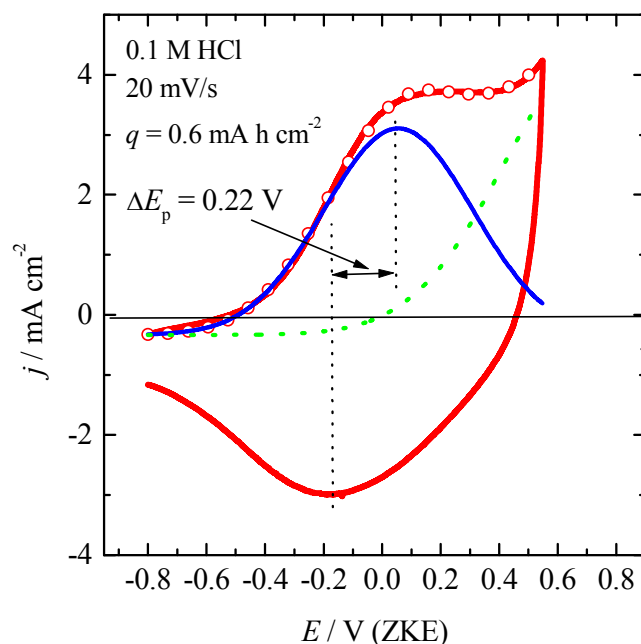
На слици 4.61. приказан је циклични волтамограм електроде полипирола у раствору 0.1 М HCl. Први циклични волтамограм снимљен је од потенцијала отвореног кола ка негативнијим потенцијалима. Катодни део цикличног волтамограма је окарактерисан широким таласом, у целокупној области потенцијала, са максимумом на

потенцијалу од  $\sim -0.2$  V. Анодни део цикличног волтамограма нема јасно дефинисан пик, па се може сматрати да се одигравају две паралелне реакције, од којих је једна деградација полипирола на потенцијалима позитивнијим од 0,55 V уз формирање растворних/нерастворних олигомера, мада ова деградација није толико изражена као код полианилина. У литератури није најјасније дефинисан утицај стања олигомера на циклизационе карактеристике полипирола.



Слика 4.61. Први циклични волтамограм ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ) електроде полипирола у раствору 0.1 M HCl

Пошто се при потенцијалима позитивнијим од 0.55 V одиграва и нека друга реакција, на слици 4.62. је приказан типични циклични волтамограм електроде до анодног потенцијала од 0.55 V при чему је извршена деконволуција анодног дела волтамограма.



Слика 4.62. Типични циклични волтамограм ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ) електроде полипиурола у раствору  $0.1 \text{ M HCl}$ .

Разлика потенцијала анодног и катодног пика која износи  $0.22 \text{ V}$ , може се приказати следећом једначином:

$$E_{p,a} - E_{p,c} = \Delta E_p = 2,303 \frac{RT}{nF} \quad (4.31)$$

која се може искористити за одређивање просечног броја размењених електрона по молу полипиурола, односно степена доповања/дедоповања:

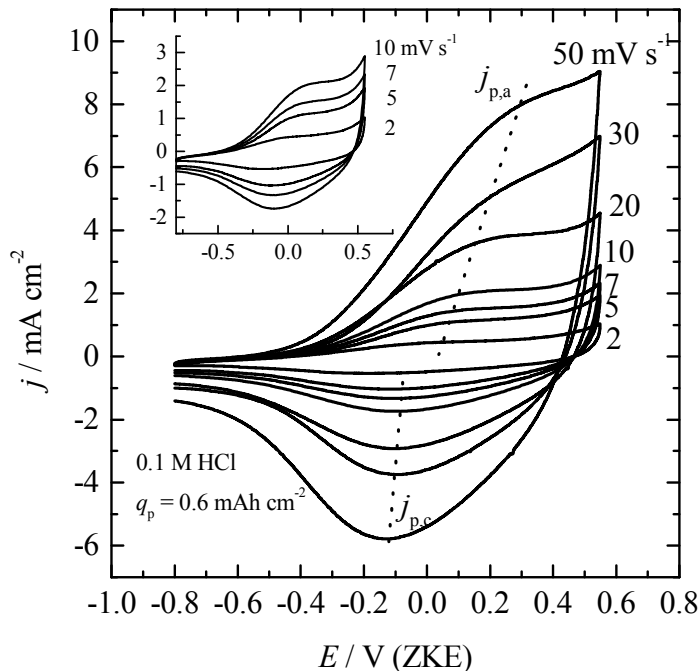
$$n = y = \frac{2,303RT}{\Delta E_p F} \sim 0,25 \quad (4.32)$$

Сходно томе може се сматрати да је максимални степен доповања полипиурола  $\sim 0.25$ . Пошто је количина наелектрисања електрополимеризације  $q_p = 0,6 \text{ mA h cm}^{-2}$ , максимална расположива количина наелектрисања овако добијеног филма полипиурола у хлоридним растворима би износила:

$$yq_p = 0.25 \times 0.6 = 0.15 \text{ mA h cm}^{-2} \quad (4.33)$$

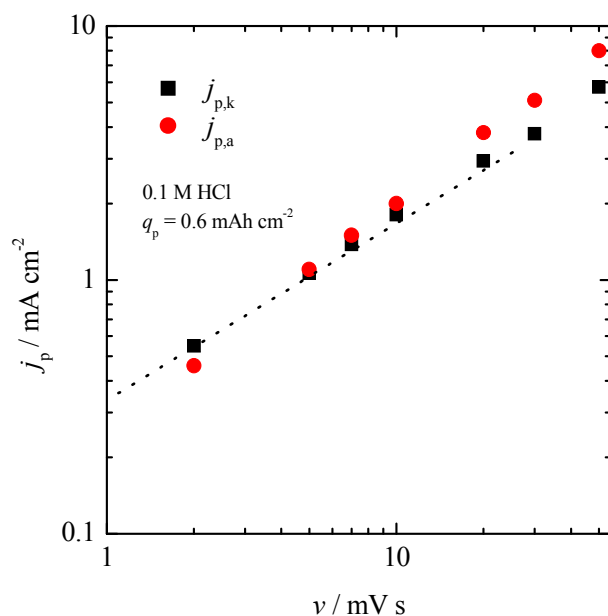
Уз претпоставку да је искоришћење струје током полимеризације пиурола  $100\%$  и уз коришћење једначине (4.4) може се израчунати маса полипиурола при густини струје од  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  и за време електрополимеризације од  $1080 \text{ s}$  и износи  $0.75 \text{ mg}$ .

На слици 4.63. приказани су циклични волтамограми при различитим брзинама промене потенцијала. Као што се са слике може видети анодни пик, нарочито при већим брзинама промене потенцијала, није јасно дефинисан. Са друге стране, катодни талас има јасно дефинисан потенцијал пика. Са слике 4.63. одређена је зависност густине струје пика и приказана на слици 4.64. као логаритамска зависност од логаритма брзине промене потенцијала. Са ове слике може се видети, да са повећањем брзине промене потенцијала (нестационарни услови) расту густине струја анодног и катодног пика. Густина струје у стационарном стању, за коју се може сматрати да се успоставља при брзинама промене потенцијала мањим од  $1 \text{ mV s}^{-1}$ , износи  $\sim 0.35 \text{ mA cm}^{-2}$ .



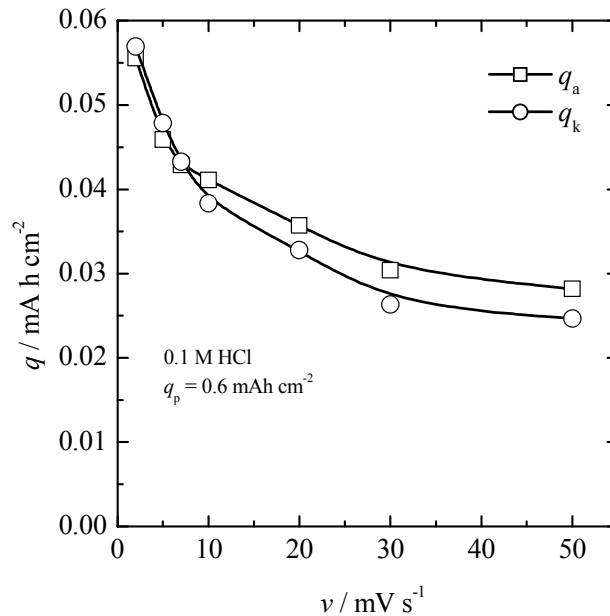
Слика 4.63. Циклични волтамограми при различитим брзинама промене потенцијала електроде полипирола у раствору  $0.1 \text{ M HCl}$

Инсерт: Циклични волтамограми при малим брзинама промене потенцијала електроде полипирола у раствору  $0.1 \text{ M HCl}$



Слика 4.64. Зависност густине струје потенцијала пика за различите вредности промене брзине потенцијала

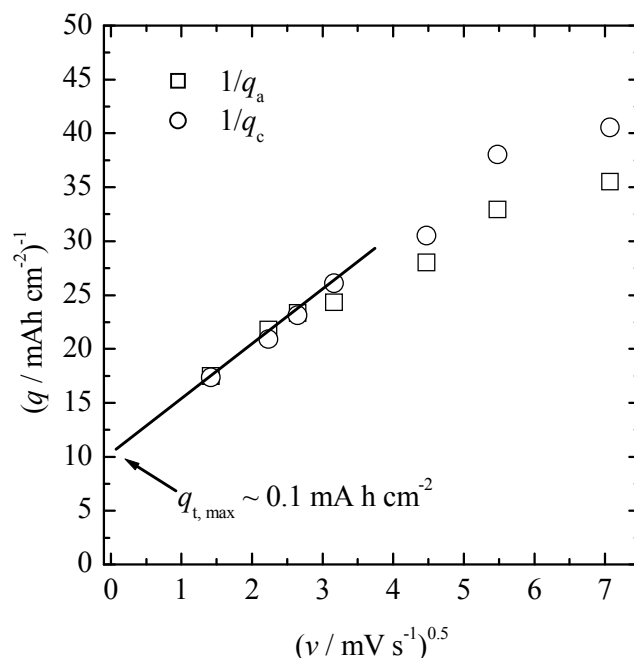
Са слике 4.63. интеграцијом су израчунате вредности количине наелектрисања анодног и катодног дела волтамограма у зависности од брзине промене потенцијала и приказане на слици 4.65. Количина наелектрисања нелинеарно опада са повећањем брзине промене потенцијала. То указује на дифузиона ограничења реакције током доповања/дедоповања. Такође, из одступања зависности количине наелектрисања при брзинама промене потенцијала већим од  $7 \text{ mV s}^{-1}$  може се закључити да се систем понаша реверзибилно само за мање брзине промене потенцијала.



Слика 4.65. Вредности количине наелектрисања анодног и катодног дела волтамограма у зависности од брзине промене потенцијала.

Ова зависност се може искористити, ако се прикаже у дијаграму реципрочне зависности количине наелектрисања од квадратног корена брзине промене потенцијала, приказано на слици 4.66. за одређивање количине наелектрисања коју реално овакав систем може реверзибилно разменити.

Екстраполацијом зависности реципрочне вредности количине наелектрисања анодног и катодног дела волтамограма са слике 4.49. при мањим брзинама промене потенцијала, за које се може сматрати да се систем понаша реверзибилно, на вредност када  $v^{0,5} \rightarrow 0$ , одређено је да максимална количина наелектрисања износи  $0.1 \text{ mA h cm}^{-2}$ . Овој вредности наелектрисања одговара степен доповања од  $\sim 0.17$ . Ово је нижа вредност него што је добијена применом једначине 4.34., али је вероватнија са обзиром на то да се реакција доповања/дедоповања одиграва и у маси полимера, а не само на површини која је одговорна за појаву анодног и катодног пика.

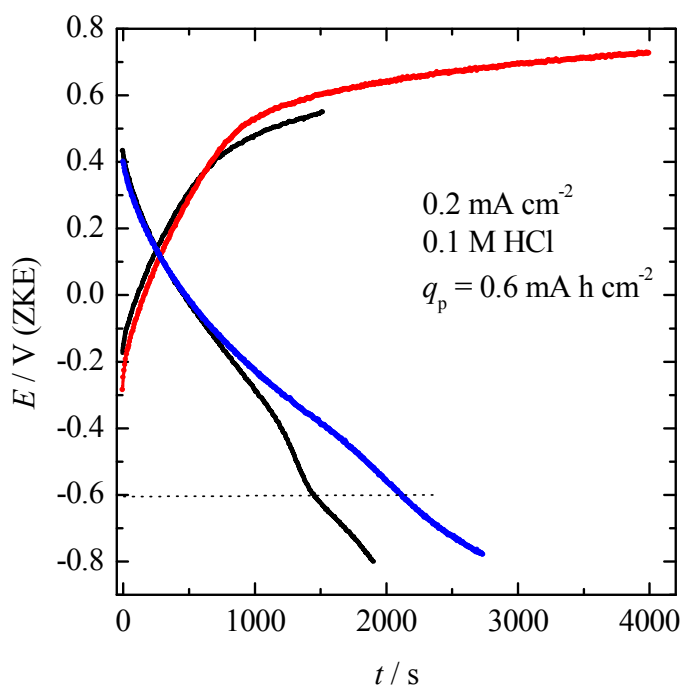


Слика 4.66. Зависност реципрочне количине наелектрисања од квадратног корена брзине промене потенцијала

Одређена густина струје за приближно стационарне услове од  $0.35 \text{ mA cm}^{-2}$  са слике 4.64., а на слици 4.67. су приказане криве пуњења и пражњења електроде при густини струје од  $0.2 \text{ mA cm}^{-2}$  за вредности прекидног потенцијала пуњења од 0.55 и 0.72 V. Као што се са слике може видети потенцијал електроде веома брзо расте, при чему се уочава плато при потенцијалима позитивнијим од  $\sim 0.5 \text{ V}$ . Пражњење се одиграва у широкој области потенцијала од 0.4 до  $-0.4 \text{ V}$ . Након тога, при потенцијалима негативнијим од  $-0.4 \text{ V}$ , уочава се стрмо опадање потенцијала, што одговара дифузионим ограничењима реакције дедоповања. Поновни застој при потенцијалима негативнијим од  $-0.6 \text{ V}$  се може приписати реакцији издвајања водоника. За аноди потенцијал од 0.55 V време пуњења је износило 1530 s, што одговара количини наелектрисања од  $0.085 \text{ mA cm}^{-2}$ . За исти прекидни потенцијал пуњења, пражњење електроде је трајало 1450 s, односно  $0.805 \text{ mA cm}^{-2}$ . Ово су врло блиске вредности оној одређеној са слике 4.51. од  $\sim 0.1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Сходно томе, може се сматрати да електрода практично реверзибилно размењује хлоридне-јоне у области потенцијала 0.55 до  $\sim -0.6 \text{ V}$ . Са друге стране, време пуњења електроде до анодног потенцијала од 0.72 V је износило 4000 s, односно  $0.22 \text{ mA cm}^{-2}$ , док је време пражњења износило 2080 s, односно  $0.11 \text{ mA cm}^{-2}$ . Ово указује да при потенцијалима позитивнијим од  $\sim 0.55 \text{ V}$  долази до иреверзибилне оксидације матрице полипирила уз



вероватно формирање олигомера и да потенцијал пуњења не би требало да буде већи до 0.55 V.

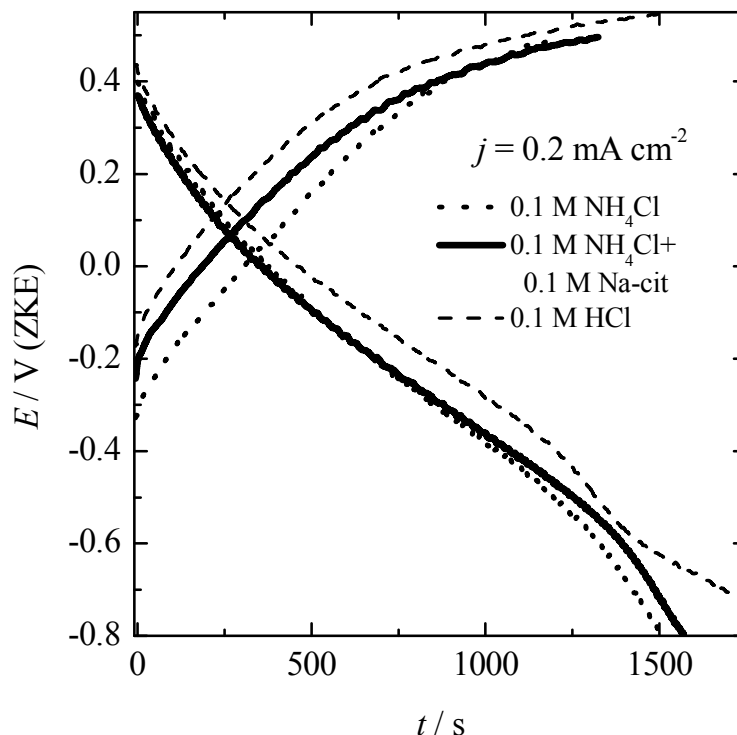


Слика 4.67. Криве пуњења и пражњења електроде при густини струје од  $0.2 \text{ mA cm}^{-2}$  за вредности прекидног потенцијала пуњења од 0.55 и 0.72 V

Полипирол синтетисан у хлороводоничној киселини при количини наелектрисања полимеризације од  $0.6 \text{ mA h cm}^{-2}$  може реверзибилно разменити хлоридне јоне у раствору хлороводоничне киселине уз количину наелектрисања до  $0.1 \text{ mA h cm}^{-2}$ . Други закључак је да се електрода не би требала пунити при потенцијалима вишим од 0.55 V.

Електрода од полипирила је предвиђена за примену као катодни материјал у примарним и секундарним изворима електричне енергије, где би се као анодни материјали примењивали цинк, магнезијум или алуминијум, а који подлежу веома брзој корозији у оваквом раствору, даље испитивање је вршено у растворима на бази хлорида и цитрата при рН вредности од 5.

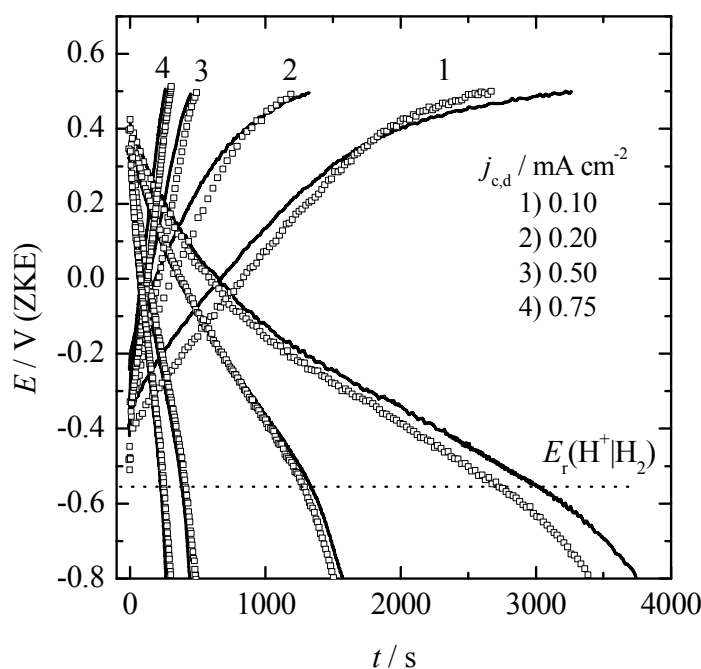
На слици 4.68. приказане су криве пуњења/пражњења електроде од полипирила у различитим електролитима при густини струје од  $0.2 \text{ mA cm}^{-2}$ .



Слика 4.68. Криве пуњења/пражњења електроде од полипирола у различитим електролитима при густини струје од  $0.2 \text{ mA cm}^{-2}$ .

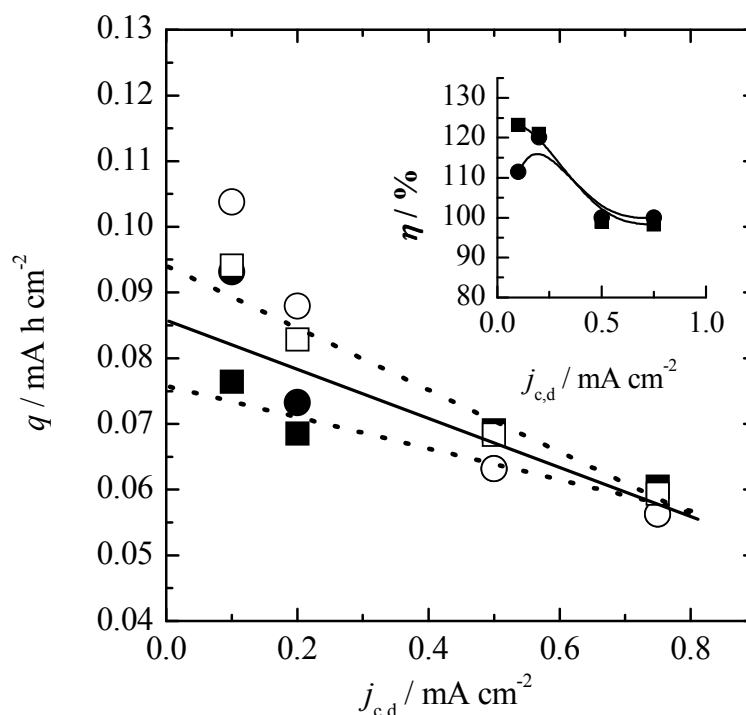
Криве пуњења/пражњења и добијени капацитет електроде у свим примењеним електролитима су веома сличне. Са додатком цитратног анјона у електролит амонијум хлорида практично нема никакав важан утицај на карактеристике пуњења/пражњења. Ово се може објаснити стерним ефектом услед величине цитратног анјона и вероватноћом да је већина хлоридних анјона укључена у процес доповања/дедоповања. Поређењем кривих пуњења/пражњења у амонијум цитрату на  $\text{pH} = 5$  и хлороводоничне киселине  $\text{pH} \sim 1$ , може се закључити да  $\text{pH}$  има утицаја, али релативно мали ефекат на понашање електроде од полипирола.

Криве пуњења/пражњења електроде од полипирола при различитим густинама струје у раствору који садржи  $0.1 \text{ M}$  амонијум-хлорида и са додатком  $0.1 \text{ M}$  натријум-цитрата при  $\text{pH}$  око 5 су приказане на слици 4.69. Пуњење електроде у оба електролита почиње на потенцијалу  $\sim -0.5 \text{ V}$ , док се пражњење појављује у области потенцијала од  $0.4$  до  $-0.8 \text{ V}$ , без стабилног платоа потенцијала и са средњом вредношћу потенцијала пражњења од  $\sim -0.2 \text{ V}$ .



Слика 4.69. Криве пуњења/пражњења електроде од полипирола у (o) хлоридном и у (—) хлоридно/цитратном електролиту

Зависност капацитета електроде, током пуњења/пражњења при различитим густинама струје је приказан на слици 4.70. Карактеристике пуњење/пражњење електроде полипирола у оба електролита зависи од примењене густине струје, највероватније проузроковано дифузијом хлоридног анјона кроз филм полипирола. При малим вредностима густине струје од 0.1 и 0.2 mA cm<sup>-2</sup> искоришћење струје је веће од 100% (инсерт слике 4.70.). Ово се може објаснити могућношћу издвајања водоника ( $E_r = -0.538$  V), редукцијом раствореног кисеоника, или уметањем катјона натријума или амонијума при малој густини струје на негативним потенцијалима [106]. Такво допунско наелектрисање може бити брзо испражњено при потенцијалу отвореног кола полипирола на потенцијалу од -0.4 до -0.5 V после искључења струје. Дакле, у области примењених густина струја од 0.1 до 0.75 mA cm<sup>-2</sup>, капацитет пражњења електроде је повезан са депоновањем хлоридних анјона и налази се у области од 0.08 до 0.055 mA h cm<sup>-2</sup>, респективно слика 4.70. Екстраполацијом праве на  $j_{c,d}=0$ , максимални капацитет електроде полипирола у хлоридном и хлоридно/цитратном електролиту је  $(0.085 \pm 0.01)$  mA h cm<sup>-2</sup>.

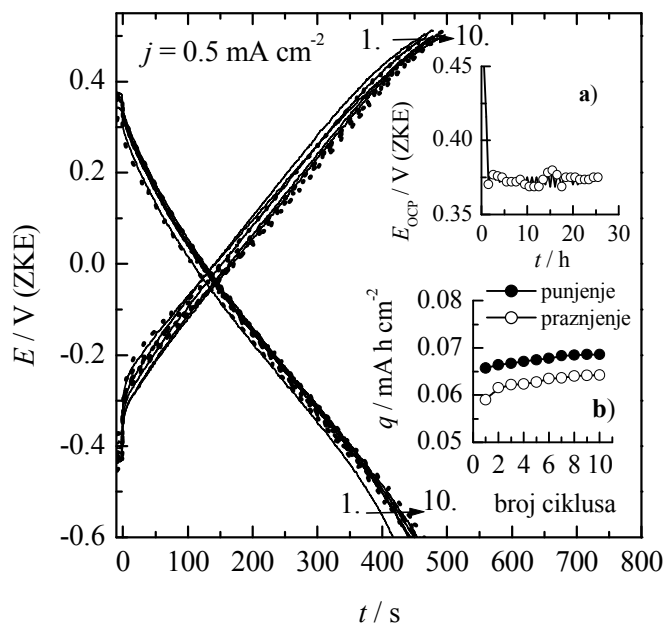


Слика 4.70. Зависност капацитета пуњења/пражњења електроде полипирила при различитим густинама струја у (○) хлоридно/цитратном и (□) хлоридном електролиту, пуни симболи пуњење, празни симболи пражњење.  
Инсерт: искоришћење струје за пуњење/пражњење

Степен доповања полипирила теоретски може бити 0.25 или 0.33 (један хлоридни анјон на четири или три мономера пирила у јединици полипирила [103]. Дакле, теоретски максимални капацитет електроде (за дате услове полимеризације у  $q_{\text{пол}}$ ) су  $0.15$  или  $0.2 \text{ mA h cm}^{-2}$ , респективно. Максимум капацитета електроде од полипирила у хлоридно/цитратном електролиту износи  $0.085 \pm 0.01 \text{ mA h cm}^{-2}$ , слика 4.70. Може се израчунати искоришћење густине струје полимеризације базирина на максималној теоретској и доступном капацитету електроде је у области  $\sim 0.56 \pm 0.06$  и  $\sim 0.44 \pm 0.06$  за степен доповања од 0.25 и 0.33, респективно. Релативно мало искоришћење густине струје полимеризације је вероватно повезано са формирањем неактивног и нерастворног олигомера полипирила мале молекулске масе, или уградње мономера пирила током полимеризације.

Понашање електроде полипирила у хлоридно/цитратном електролиту при константној густини струје од  $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$  током циклизације је приказано на слици 4.71. Потенцијал пуњења је ограничен на  $0.5 \text{ V}$ , а за пражњење  $-0.6 \text{ V}$ , да би се избегла

реакција издвајања водоника. На инсерту а) слике 4.71. после пуњења, потенцијал отвореног кола електроде полипирола је стабилан током времена.

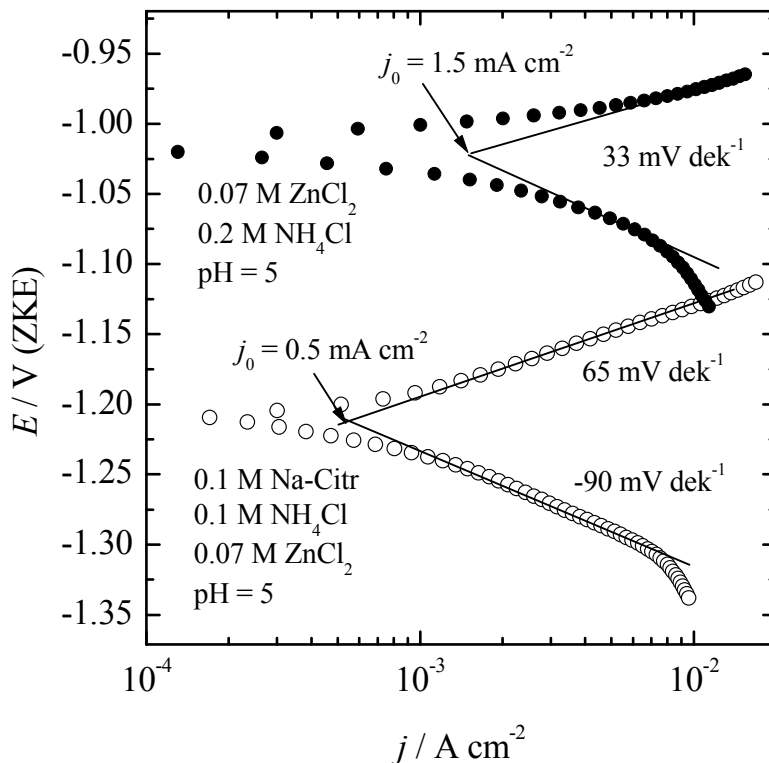


Слика 4.71. Криве пуњења/прежњења електроде полипирола при константној густини струје од  $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$  од броја циклуса у хлоридно/цитратном електролиту Инсерт а) Зависност потенцијала отвореног кола после пуњења; б) капацитет електроде током циклизације

Са инсерта б) слике 4.71. може се видети да у испитиваној области потенцијала током циклизације капацитет електроде лагано расте. Капацитет електроде током пуњења расте од  $\sim 0.066$  до  $\sim 0.069 \text{ mA h cm}^{-2}$ , а током пражњења од  $\sim 0.059$  до  $\sim 0.065 \text{ mA h cm}^{-2}$  са средњом вредношћу искоришћења струје између 0.9 и 0.94. Овакви резултати се могу објаснити оксидациом или спорим растварањем некативних мономера и олигомера уграђених у полимерну матрицу полипирола формирану током полимеризације. Током пуњења, спора оксидација мономера или растварање неактивних олигомера се јавља и због развијања веће површине, више активних места су доступна за хлоридне јоне. Ови резултати такође показују да у истраживаном опсегу потенцијала нема деградације полипирола. Електрода полипирола показује сличне карактеристике у хлоридном и хлоридно/цитратном електролиту.

Спора потенциодинамичка мерења ( $v=1 \text{ mV s}^{-1}$ ) поларизационе криве електроде од цинка у раствору амонијум-хлорида и у хлоридно/цитратном електролиту су приказана на слици 4.72. Потенцијал отвореног кола електроде од цинка у амонијум-хлориду је  $-1.02 \text{ V}$ , док је у хлоридно/цитратном електролиту  $-1.21 \text{ V}$ . Померање

потенцијала од 0.2 V у негативном смеру, може се објаснити комплексацијом јона цинка са цитратним анјонима и то углавном у облику  $[\text{ZnCit}]^-$  комплекса.



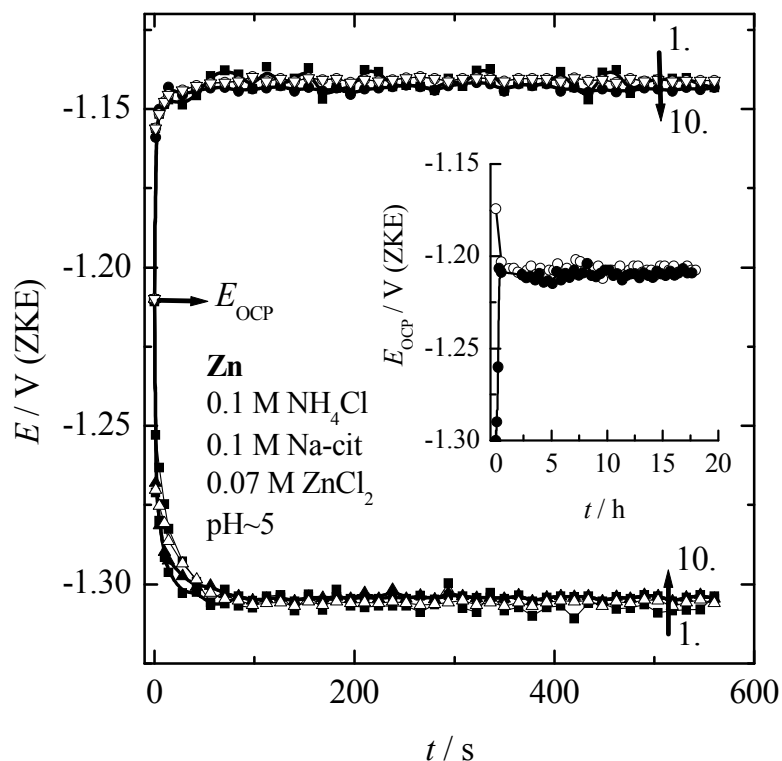
Слика 4.72. Спора потенциодинамичка мерења поларизационих кривих ( $v=1 \text{ mV s}^{-1}$ ) у хлоридном (○) и хлоридно/цитратном (●) електролиту на електроди од цинка

Тафелови нагиби у хлоридном електролиту износе  $\pm 33 \text{ mV dec}^{-1}$ , а густина струје измене добијена екстраполацијом Тафелових кривих на потенцијалу отвореног кола је  $1.5 \text{ mA cm}^{-2}$ . У хлоридно/цитратном електролиту анодни Тафелов нагиб је  $65 \text{ mV dec}^{-1}$ , док је катодни Тафелов нагиб  $-90 \text{ mV dec}^{-1}$ , наговештава промену у механизму растварања/таложења цинка у електролиту који садржи цитратне анјоне. Густина струје измене од  $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ , је за пола реда мања него у чистом хлоридном електролиту. Треба напоменути да је за раствор хлорид/цитрат, цинк могуће таложити у области густина струја од  $\sim 1$  до  $8 \text{ mA cm}^{-2}$  [107].

У складу са одређеним кинетичким параметрима електроде цинка, може се очекивати да ће  $\text{Zn|PPy}$  ћелија имати високе потенцијале отвореног кола и боље морфолошке карактеристике цинка него у чистом раствору амонијум-хлорида.

Галваностатске криве пуњења/пражњења за электроду од цинка при густини струје од  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  у хлоридно/цитратном електролиту су приказане на слици 4.73. Густина струје од  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  је изабрана у сагласности са поларизационим кривама, где

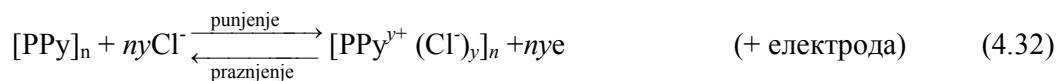
су добијене добре карактеристике исталоженог цинка. За ову густину струје, добијен је релативно стабилан потенцијал пуњења од  $-1.3$  V, односно  $-1.14$  V за пражњење. После пуњења и пражњења електроде од цинка, добијен је стабилан потенцијал отвореног кола током дугог временског интервала (инсерт слике 4.73.).



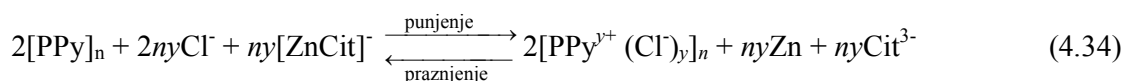
Слика 4.73. Галваностатске криве пуњења/пражњења електроде цинка при густини струје од  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  у хлоридно/цитратном електролиту током циклизације Инсерт: Зависност потенцијала отвореног кола од времена после: (●) пуњења, (○) пражњења.

Узимајућу у обзир горе наведене резултате за електроде од полипирола и цинка, могућност примене ових електрода у електрохемијској ћелији, потребно је изабрати услове рада ћелије.

Електрохемијски систем Zn | хлорид, цитрат,цинк-хлорид | PPy је заснован на следећим полуреакцијама:

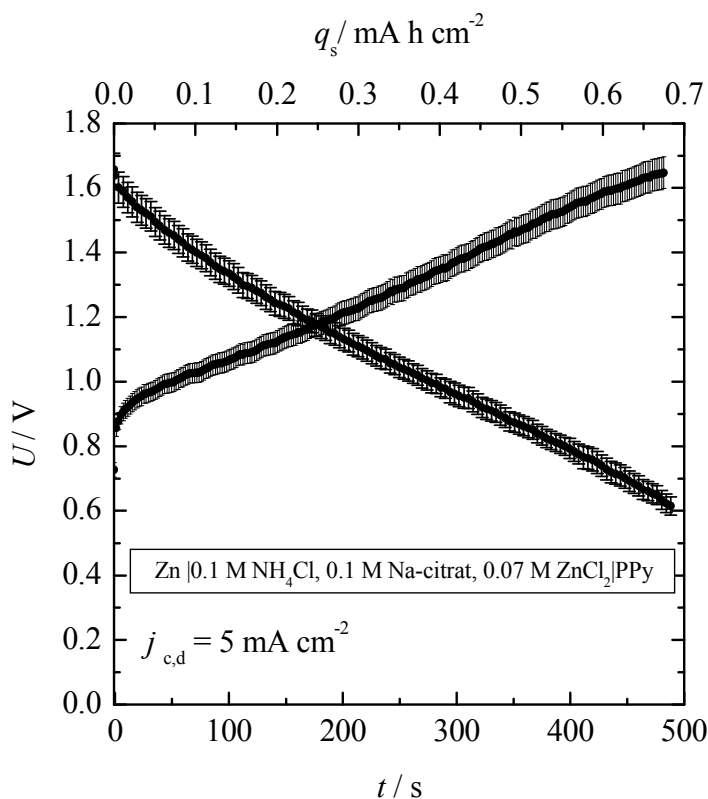


Реакција током пуњења/пражњења комплетне ћелије је:



За дати електролит, радна густина струје за овај систем је у области од  $\sim 0.1$  до  $0.75 \text{ mA cm}^{-2}$  за электроду од полипирола и  $\sim 1$  to  $8 \text{ mA cm}^{-2}$  за электроду цинка. Због разлике у анодној и катодној густини струје, електрода од полипирола треба да се синтетиче на носачима као што је угљеник са већим површинама (са храпавошћу површине од 10). У том случају  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  на равnoj графинoj површини ће одговарати густина струје од  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Са овако синтетисаном електродом полипирола ће густине струје бити у области од  $0.8$  до  $0.55 \text{ mA h cm}^{-2}$ .

Обе електроде показују потенцијало добре карактеристике и релативно стабилне потенцијале отвореног кола током времена. На слици 4.74. приказана се симулација могуће циклизације за ћелију Zn|PPy у хлоридно/цитратном електролиту при густини струје од  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ , засновано на досада изнетим резултатима.



Слика 4.74. Симулација циклизационих карактеристика за ћелију Zn|PPy у хлоридно/цитратном електролиту



Са слике 4.74. се види да пуњење ћелије почиње у области напона од  $\sim 0.8$  и  $\sim 1.65$  V. После пуњења стабилан потенцијал отвореног кола је око 1.65 V. Пажњење почиње у области напона од 1.6 до 0.6 V, где се највећи део капацитета (око  $0.55 \text{ mA h cm}^{-2}$ ) преда изнад 0.8 V.

У поређењу са класичним Cd|NiOOH или Mn|NiOOH системима према горе презентованим резултатима Zn|хлорид/цитрат|PPy систем има потенцијално обећавајуће електрохемијске карактеристике као: већи потенцијал отвореног кола и средњи напон пражњења. Ограничавајући фактор је мали капацитет електроде полипирила. Због тог разлога даљи радови треба да се базирају на отклањању ових недостатака и карактеризацији оваквих система. Потребно је пронаћи праве услове полимеризације полипирила на носачима веома развијеном површином који би довели до повећања специфичне активне масе полипирила, а самим тим и густине струја пуњења и пражњења.

Међутим велики проблем настаје током стајања електроде јер долази до деградације полипирила. Ова особина полипирила нажалост и поред обећавајућих резултата знатно умањује примену полипирила у добијању доброг ЕИЕ.

## 4.7. КАРАКТЕРИСТИКЕ РЕАЛНОГ АКУМУЛАТОРА

На основу свих до сада приказаних резултата, може се сматрати да се реалан систем секундарног електрохемиског извора енергије може формирати од цинка као анодног материјала, полианилина као катодног материјала при саставу електролита 0.8 М натријум-цитрата, 0.3 М амонијум-хлорида, 0.3 М цинк-хлорида и при рН вредности раствора  $\sim 5$ .

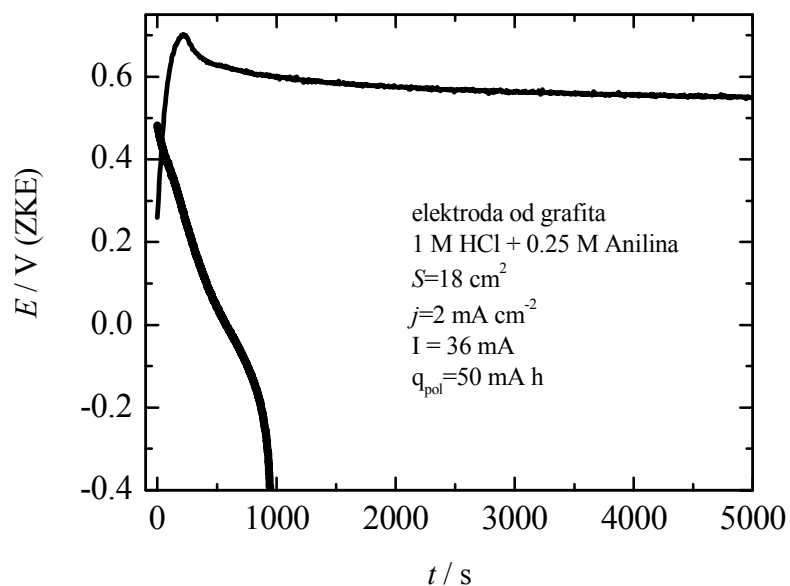
Различите вредности густина струја при којима су се добили резултати за електроду од цинка и полианилина, формиран је спрег који се заснивао на приближно пет пута мањој површини електроде од цинка ( $S = 3.24 \text{ cm}^2$ ) у односу на електроду од полианилина ( $S = 18 \text{ cm}^2$ ). Електрода од цинка је била залепљена на носач од плексигласа, а струјни колектор је изолован епоксидном смолом.

Реалан систем је испитиван у систему приказаном на слици 3.3



Слика 4.75. Електроде од полианилина и цинка које су коришћене у ћелији

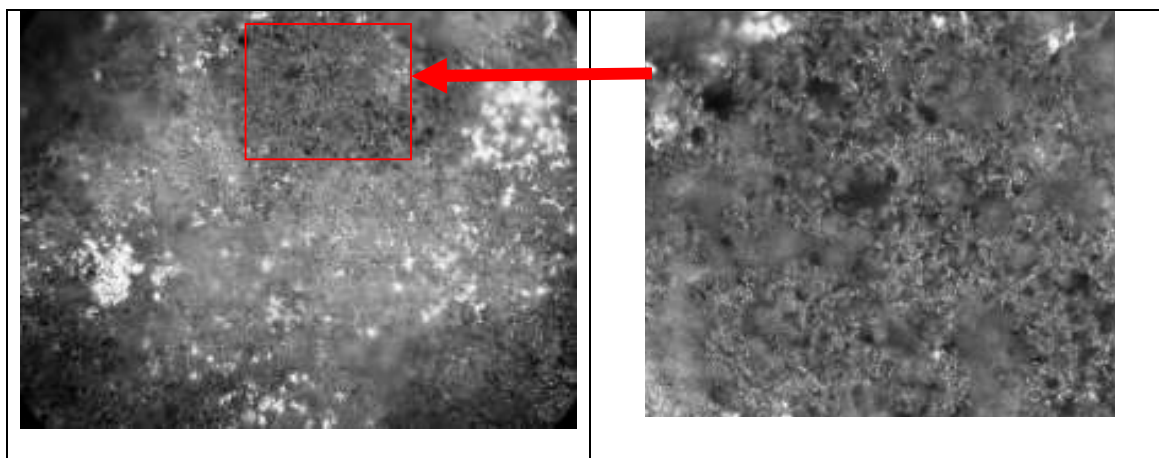
На слици 4.76. је приказана синтеза полианилина из раствора 1 М НСI уз додатак 0.25 М мономера анилина при струји од 36 mA, односно при густини струје од  $2 \text{ mA cm}^{-2}$ . Укупно време полимеризације је износило 5000 s, што даје количину наелектрисања полимеризације од 50 mA h, односно  $2.78 \text{ mA h cm}^{-2}$ . Поредићи изглед галваностатске криве са сликом 4.1, може се закључити да је потенцијал полимеризације од  $\sim 0.6 \text{ V}$  веома близак као и за раније испитиване електроде. Након полимеризације, електрода је испражњена при истој струји, испрана у дестилованој води, осушена и измерена.



Слика 4.76. Синтеза полианилина у реалном систему

Маса исталоженог полианилина је износила приближно 0.11 g.

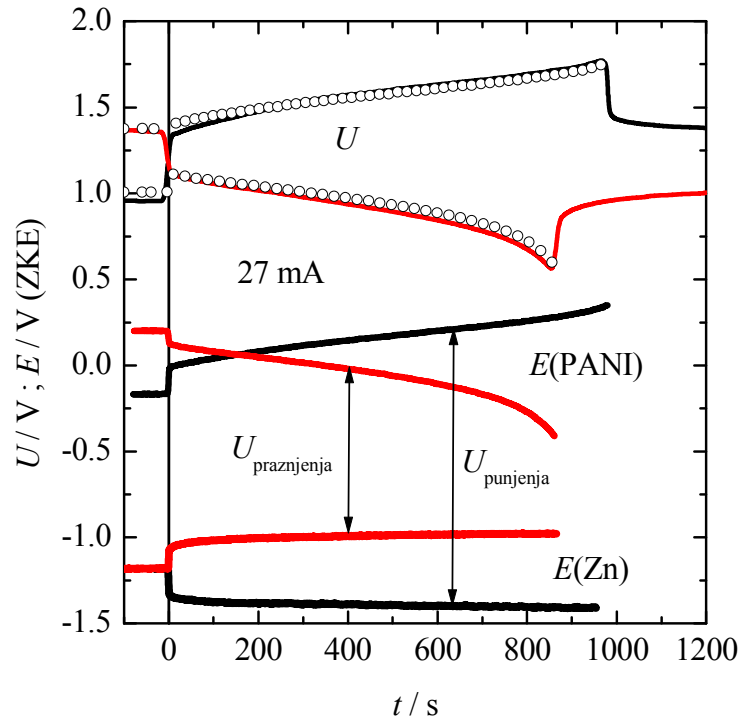
На слици 4.77. приказана је морфологија дедопованог полианилина при увећању од 500 x. Са слике се може видети да је добијена порозна превлака без неке изражајније морфолошке структуре.



Слика 4.77. Микрографска фотографија полианилина при увећању од 500x

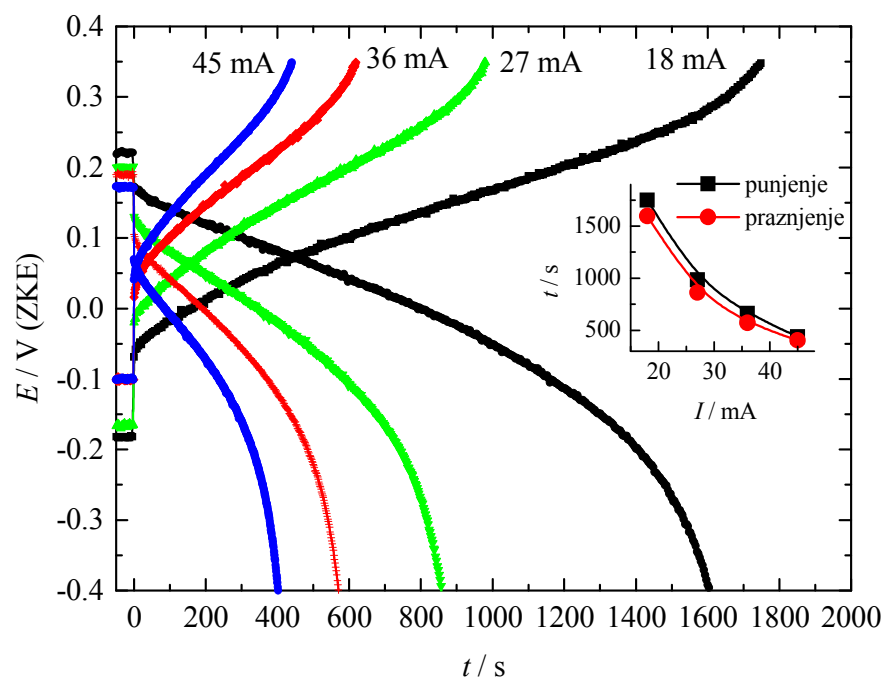
На слици 4.78 приказане су измерене вредности потенцијала, за електроду од цинка, полианилина током пуњења и пражњења, као и напон укупне ћелије за струју од 27 mA. Сабирањем вредности потенцијала током пуњења и пражњења, добијена је практично идентична крива за напон (приказана отвореним кружићима) као и што је

измерена. Ово указује да у ћелији нису присутни значајнији омски падови напона. Такође, може се закључити да облик криве напон – време диктира електрода од полианилина.



Слика 4.78. Зависност потенцијала за електроде од цинка и полианилина и напон ћелије при струји од 27 mA

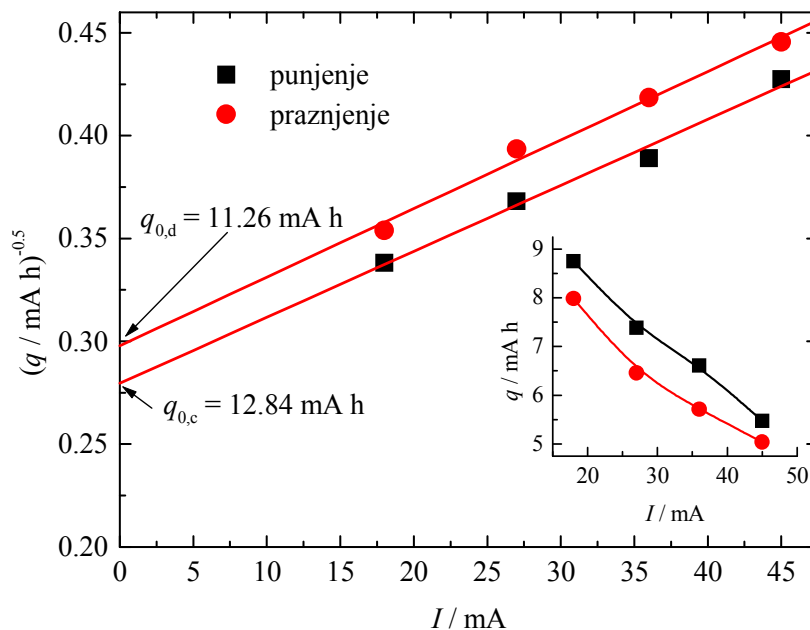
На слици 4.79. приказана је зависност потенцијала електроде од полианилина током времена за различите струје пуњења и пражњења. У исто време је бележен и напон ћелије, приказан на слици 4.81.



Слика 4.79. Зависност потенцијала електроде од полианилина током времена за различите струје пуњења и пражњења

Инсерт: Зависност времена пуњења/пражњења од струје

Као што се из инсерта слике 4.79. може видети времена пуњења су нешто дужа од времена пражњења, а оба времена нелинеарно зависе од струје, што указује на дифузију допанта. Да би се потврдила ова претпоставка на слици 4.80. је приказана зависност реципрочне вредности квадратног корена количине наелектрисања пуњења и пражњења (приказаних у инсерту слике 4.80) од вредности јачине струје. Пошто је добијена линеарна зависност, потврђена је претпоставка о дифузији допанта.

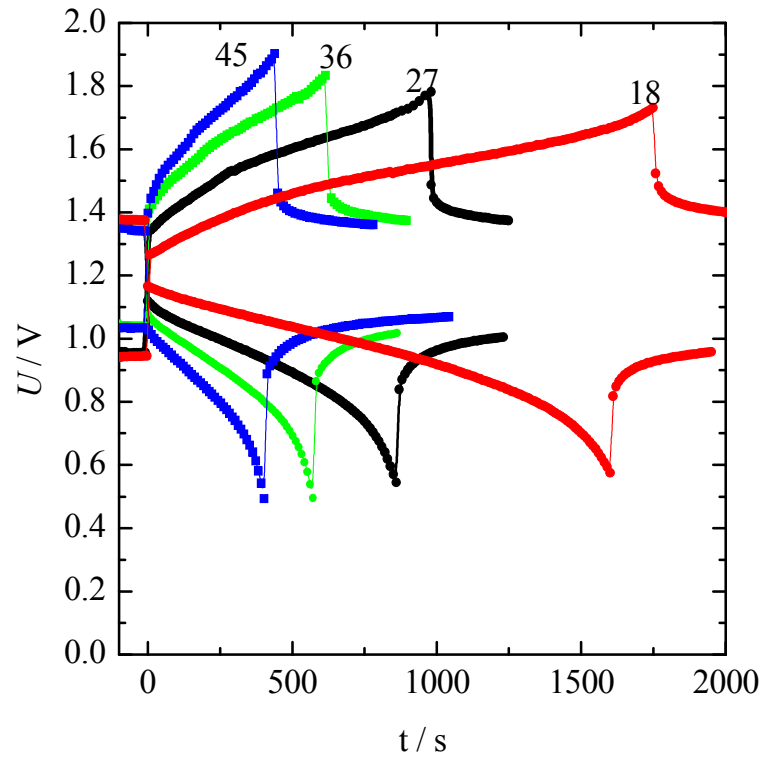


Слика 4.80. Зависност реципрочне вредности квадратвог корена количине наелектрисања пуњења и пражњења од вредности јачине струје.

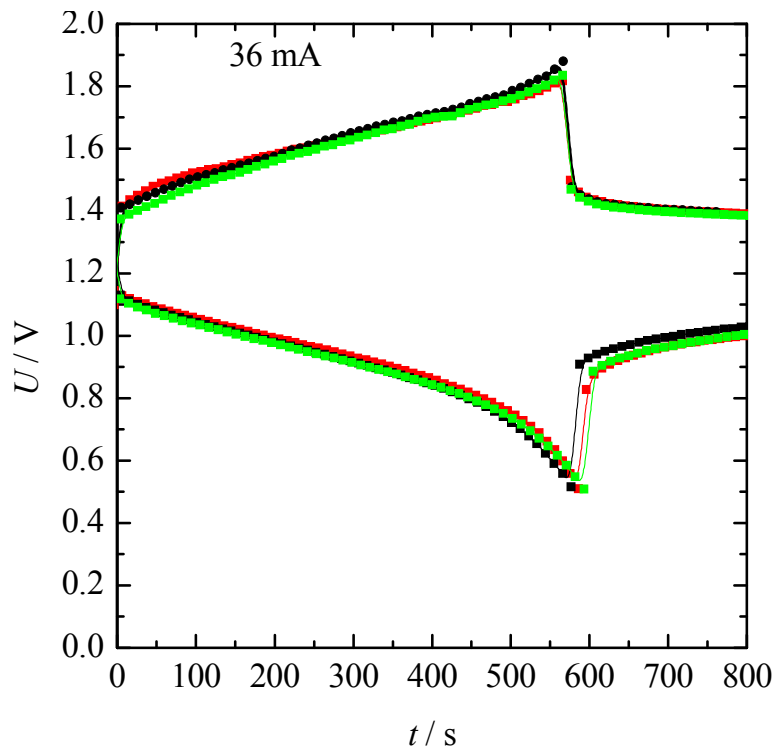
Инсерт: Зависност вредности количине наелектрисања пуњења и пражњења од вредности јачине струје.

Средња вредност количине наелектрисања од  $\sim 12$  mA h добијене екстраполацијом праволинијских зависности на вредност јачине струје једнакој нули, приказаних на слици 4.80., активна маса полианилина се може израчунати применом једначине 4.4 и изниси 0.0223 g.

На слици 4.81 приказана је зависност напона ћелије при различитим јачинама струје.



Слика 4.81. Зависност напона ћелије при различитим јачинама струје.



Слика 4.82. Зависност напона ћелије при јачини струје од 36 mA за 1. 5. 10. 15. и 20. циклус.

На основу резултата на слици 4.82. види се да нема промена електрохемијских карактеристика током 25 циклуса рада овог система, односно да је напон стабилан током овог рада ЕИЕ. Напон отвореног кола је измерен после пет дана стајања и такође је стабилан и износи око 1.375 V. Самопражњење електроде од полианилина је 1.5-2 % дневно што је у складу са теоријом да се ћелије са електродом од полианолина празне 1 % дневно.



## ЗАКЉУЧЦИ

---

---

На основу изложених резултата у овој дисертацији се могу изложити следећи закључци:

- Полианилин је синтетисан галваностатски у раствору HCl и окарактерисан цикличном волтаметријом. Први анодни пик полианилина се појављује на  $\sim 0.2$  V и може се повезати са променом стања леукоемералдина (потпуно редукован облик,  $y=0$ ) у емералдин со (полуоксидиван облик,  $y=0.5$ ). Повећање потенцијала изнад 0.5 V означава прелаз из емералдин соли (полуоксидиван облик,  $y=0.5$ ) у пернигранилин (оксидивиан облик,  $y=1$ ). Између ова два прелаза на потенцијалу од  $\sim 0.5$  V се може уочити мали пик који се може приписати деградацији формираног полианилина. Приликом пуњења електроде од полианилина потенцијал не сме бити већи од 0.5 V, а да би се избегала деградација полианилина готово употпуности ограничење анодног потенцијала би требало

да буде око 0.35 V. При полимеризацији полианилина се добија активна маса од око 25 % од укупне исталожене масе.

- У растворима HCl различитих pH вредности је испитан утицај на електроду од полианилина. pH вредност раствора има веома велики утицај на времена пуњења и пражњења, односно на капацитет електроде полианилина при вишим pH вредностима, што је последица деградације полианилина. Услед корозије цинка вредност pH мора бити око 5.
- Утицај анијона на електроду полианилина је испитан у растворима хлорида, KNO<sub>3</sub>, Na-ацетата, LiClO<sub>4</sub>, Na-цитрата, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при pH ~ 5. Резултати указују на чињеницу да је најбоље понашање у раствору натријум хлорида. Остали раствори такође имају добре карактеристике изузетак су једино раствор натријум-сулфата. Практичну примену би могао да има раствор натријум-цитрата јер има готово занемарљив губитак капацитета током рада иако има мању размену наелектрисања од неких других раствора. Ови резултати су послужили да се изабере електролит који ће се користити у даљим истраживањима, као и чињеницу да су електролити са амонијум јоном имали позитиван утицај на рад електроде. pH вредност мора бити између 4.5 и 5, а као могући електролити са најбољим карактеристикама се издавајају раствор хлорида и цитрата.
- Према резултатима који су добијени приликом испитивања понашања метала (Mg, Al, Zn) и добијених вредности корозионог потенцијала, може се закључити да једино цинк има особине које задовољавају његову потенцијалну примену у ЕИЕ.
- Испитивањем електроде полианилина у раствору хлорида и хлорид/цитрат при pH ~ 5 дошло се до закључка да се на нижим потенцијалима доповање врши хлоридним анијонима, а на вишим потенцијалима анијонима цитрата. Цитратни анијон смањује деградацију полианилина при истој густини струје и помера реакцију доповања за око 30 mV у негативном смеру. Ово има за последицу повећање количине наелектрисања у филму полианилина у раствору хлорид/цитрата до потенцијала пуњења електроде од полианилина од 0.32 V. Да би се смањила брза деградација полианилина и смањење циклизационих карактеристика у хлорид/цитратном електролиту потенцијал пуњења не би требало да буде већи од 0.35 V.

- Резултати испитивања цинка у раствору хлорида и хлорид/цитрат при рН~5 указују на чињеницу да се цинк може користити као електрода у секундарним ЕИЕ у комбинацији са електродом полианилина при чему је површина електроде цинка пет пута мања од површине на коју је синтетисан полианилин. Такође у раствору хлорид/цитрат нема појаве дендрита а искоришћење струје по цинку за вредности густине струје веће од  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  је преко 95 %.
- При испитивању карактеристика полипирила у комбинацији са цинком добијени су већи потенцијал отвореног кола и средњи напон пражњења. Ограничавајући фактор је мали капацитет електроде полипирила. Због тог разлога даљи радови треба да се базирају на оптимизацији и карактеризацији оваквих система. Потребно је пронаћи праве услове полимеризације полипирила на носачима веома развијеном површином који би довели до повећања специфичне активне масе полипирила, а самим тим и густине струја пуњења и пражњења. Велики проблем настаје током стајања електроде јер долази до деградације полипирила. Ова особина полипирила нажалост и поред обећавајућих резултата знатно умањује примену полипирила у добијању доброг ЕИЕ.
- Реални секундарни ЕИЕ је направљен са електродама од цинка и полианилина (површине електрода  $3.24 \text{ cm}^2$  цинк и  $18 \text{ cm}^2$  полианилин) и испитан је у раствору 0.8 М натријум-цитрата, 0.3 М амонијум-хлорида, 0.3 М цинк-хлорида и при рН вредности раствора ~5. Резултати указују да је систем стабилан и после 20 циклуса пуњења и пражњења. Напон је стабилан, а напон отвореног кола је после пет дана био стабилан и износио 1.375 V. Самопражњење електроде од полианилина је 1.5-2 % дневно што је у складу са теоријом да се ћелије са електродом од полианолина празне 1 % дневно.

## ЛИТЕРАТУРА

---

---

1. P. Rüetschi, *J. Power Sources* 42 (1993) 1.
2. M. Winter, R.J. Brodd, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4245
3. И. Мечишевић, М. Бековић, *Хемијски извори електричне енергије*, Војно издавачки завод, 1993.
4. С. Зечевић, С. Гојковић, Б. Николић, *Електрохемијско инжењерство*, Технолошко-металуршки факултет, Београд, 2001.
5. С. Ђорђевић, В. Дражић, *Физичка хемија*, Технолошко-металуршки факултет, Београд, 1994.
6. L.F. Trueb, P. Ruetschi, *Batterien und Akkumulatoren*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998.
7. D. Linden (Ed.) *Handbook of Batteries*, second ed., McGraw Hill, New York, 1995.
8. F.Beck, K.J. Euler, *Elektrochemische Energiespeicher*, VDE-Verlag, Berlin and Offenbach, 1984.

9. F. Beck, Ber. Bunsenges. *Phys. Chem.* 92 (1988) 1283.
10. S.c. Levy, M. E. Fiorino, *Electrochem. Soc. Interface Winter*, (1995) 26-45.
11. G. Kortum, *Lehrbuch der Electrochemie*, fifth edition, Verlag Chemie, Weinheim, (1972) 551.
12. W. A. Little, *Phys. Rev. A.*, **134** (1964) 1416
13. [www.raritanval.edu](http://www.raritanval.edu)
14. J. Kankare, *Electrical and optical Polymer Systems*, Ed. by D. Wise, G. E. Wnek, D. J. Trantolo, T. M. Cooper, J. D. Gresser, Marcel Dekker, Inc. New York, 1997.
15. M. M. Labes, P. Love, L. F. Nichols, *Chem. Rev.*, **79** (1979) 1
16. Nobel Prize in Chemistry, 2000, [www.nobelprize.org](http://www.nobelprize.org)
17. Nobel Prize in Chemistry, 1963, [www.nobelprize.org](http://www.nobelprize.org)
18. T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeida, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 12 (1974) 11
19. C. K. Chiang, C. R. Fischer, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Letters* 39 (1977) 1098
20. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 5 (1977) 579
21. C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park and H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1013
22. A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* 1 (1979) 101
23. Gary P. Evans, *Adv. in Electrochem. Sci. and Engineering*, Ed. by H. Gerischer and C. W. Tobias, vol. 1. 1990.
24. W.R. Salaneck, I. Lundström, B. Rånby, *Nobel Symposium in Chemistry: Conjugated Polymers and Related Materials: The interconnection of Chemical and Electronic Structures*, Oxford Sci., Oxford, 1993.
25. J. Kankare, in: D. Wise, G.E. Wnek, D.J. Trantolo, T.M. Cooper, J.D. Gresser (Eds.), *Electrical and Optical Polymer Systems: Fundamentals, Methods, and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1998 (Chapter 6).
26. T.A. Skotheim (Ed.), *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, Heidelberg, New York, 1986.
27. <http://www.mpg.de>
28. J. Kankare, E.-L. Kupila, *J. Electroanal. Chem.* 322 (1992) 167.
29. E.-L. Kupila, J. Lukkari and J. Kankare, *Synth. Met.* **74** (1995) 207.
30. <http://www.infochembio.ethz.ch>
31. H. Latherby, *J. Chem. Soc.* **15** (1862) 161.

32. A. Malinauskas, J. Malinauskienė, A. Ramanavičius, Conducting polymer-based nanostructured materials: electrochemical aspects, *Nanotechnology* 16 (2005).
33. Wei-Chih Chen, Ten-Chin Wen, *J. Pow. Sourc.* 117 (2003) 273.
34. D.E. Tallman, G. Spinks, A. Dominis, G.G. Wallace, *J. Solid State Electrochem.* 6 (2002) 73.
35. D.E. Tallman, G. Spinks, A. Dominis, G.G. Wallace, *J. Solid State Electrochem.* 6 (2002) 96.
36. A. J. Epstein, M. E. Jozefowicz and A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **59** (1993) 123
37. J. M. Ginder and A. J. Epstein, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 674
38. A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **88** (1989) 317
39. A. J. Epstein, J. M. Ginder, F. Zuo, R. W. Bigelow, H.-S. Woo, D. B. Tanner, W. S. Huang and A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **18** (1987) 82
40. E. T. Kang, K.G. Neoh, K. L. Tan, *Prog. Pol. Sci.* **23** (1998) 277
41. P. Zarras, N. Anderson, C. Webber, D. J. Irvin, A. J. Irvin, A. Guenther, J. d. Stenger-Smith, *Rad. Phys. and Chem.* **68** (2003) 387
42. M. Claude Bernard, S. Joiret, A. Hugot-Le Goff and P. Viet Phong, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) B-12
43. J. Stejskal, R. G. Gilbert, (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, **74** (2002) 857.
44. D.M. Mohilner, R.N. Adams and W.J. Argersinger, *J. Am. Chem. Soc.* **84**(1962)3618.
45. W. Di, *Electropolymerization of N-substituted Aniline Derivatives in Organic Media and Their Spectroscopic Characterization*, Magistarska teza, Åbo Akademi University International Master's Program of Chemical Engineering Process Chemistry Center, c/o Laboratory of Analytical Chemistry, 2001.
46. W. Huang, B.D. Humphrey, A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1** (1986) 2385.
47. C. Barbero, M.C. Miras, O. Hass, R. Kotz, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 669.
48. B.S. Ritchards, A. Shalay, *Synthetic Metals* 154 (2005) 61.
49. F. Beck, P. Rüetschi, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 2467.
50. A.D. MacDiarmid, L.S. Yang, W.S. Huang, B.D. Humphrey, *Synth. Met.* **18** (1987) 393.
51. S. Sarkar, I.N. Basumallick, *Trans. SAEST.* **23(4)** (1988) 351.
52. E. Genies, P. Hany, C. Santier, *Synth. Met.* **28** (1989) C647.
53. A. Kitani, M. Kaya, K. Sasaki, *J. Electrochem. Soc.* **133(6)** (1986) 1069.
54. M. Purbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, *Pergamon Pres*, Oxford, 1966.

55. G. Kumar, A. Sivashanmugam, N. Muniyandi, S. K. Dhawan, D. C. Trivedi, *Synthetic Metals*, 80 (1996) 279-282.
56. H. Munstedt, G. Kohler, H. Mohwald, D. Naegele, R. Bitthin, G. Ely, *Synth Met* **18** (1987) 259.
57. T. Osaka, K. Naoi, S. Ogano, *J. Electrochem. Soc.*; **185(5)** (1988)1071.
58. M. Kaya, A. Kitani, K. Sasaki, *Denki Kagaku* 52 (1984) 847.
59. A. Kitani, M. Kaya, K. Sasaki, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 1069.
60. N.L.D. Somasiri, A.G. Macdiarmid, *J. Appl. Electrochem.* 18 (1988) 92.
61. S. Mu, J. Ye, Y. Wang, *J. Power Sources* 45 (1993) 153.
62. M.S. Rahmanifar, M.F. Mousavi, M. Shamsipur, *J. Power Sources* 110 (2002) 229.
63. M.S. Rahmanifar, M.F. Mousavi, M. Shamsipur, M. Ghaemi, *J. Power Sources* 132 (2004) 296.
64. H. Karami, M.F. Mousavi, M. Shamsipur, *J. Power Sources* 117 (2003) 255.
65. H. Karami, M.F. Mousavi, M. Shamsipur, *J. Power Sources* 124 (2003) 303.
66. Mirmohseni, R. Solhjo, *Eur. Polym. J.* 39 (2003) 219.
67. M.S. Rahmanifar, M.F. Mousavi M. Shamsipur, H. Heli, *Synthetic Metals* 155 (2005) 480–484
68. P. Novak, K. Muller, K.S.V. Santhanam, O. Hass, *Chem. Rev.* 97 (1997)
69. G. Mengoli, M.M. Musiani, D. Pletcher, S. Valcher, *J. Appl. Electrochem.* 17 (1987) 515.
70. F. Trinidad, M.C. Montemayor, E. Fatas, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 3186.
71. W.E. Rudzinski, L. Lazano and M. Walker, *J. Electrochem. Soc.*, 137(1990) 3132.
72. J.Y. Lee, L.H. Ong, G.K. Chuah, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 1031.
73. M. Sima, T. Visan, M. Buda, *J. Power Sources* 56 (1995) 133.
74. Khadijeh Ghanbari, Mir Fazlollah Mousavi, Mojtaba Shamsipur, Hassan Karami, *J. Power Sources* 170 (2007) 513.
75. Wang Xinsheng, Jin Xin, Gu Dawei, Shen Linjiang, *Rare metals*, 26 (2006) 67.
76. Shaolin Mu, *Synthetic Metals* 143 (2004) 269.
77. D. Shan, S.L. Mu, *Synth. Met.* 126 (2002) 225.
78. R. Shivkumar, G. Paruthimal, T. Vasudevan, *J. Power Sources* 75 (1998) 90.
79. M.S. Rahmanifar, M.F. Mousavi, M. Shamsipur, *J. Power Sources*, 110 (2002) 229.
80. Jinqing Kan, Huaiguo Xue, Shaolin Mu, *J. Power Sources*, 74 (1998) 113
81. H. Chang, C. Lim, *J. Power Sources* 66 (1997) 115.

82. B. Wang, G. Li, F. Wang, *J. Power Sources* 24 (1988) 115.
83. W. Boachen, L. Gi, L. Changzhi, W. Fosong, *J. Power Sources* 24 (1988) 115.
84. A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, M. Halpern, W.S. Huang, J.R. Krawczyk, R.J.
85. Mammone, S.L. Mu, N.L.D. Somasiri, W. Wu, *Polym. Prep. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 25 (1984) 248.
86. A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter and A.J. Epstein, *Synrh.Met.*, 18 (1987) 285.
87. W.S. Huang, B.D. Humphrey and A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Sot.Faraday Trans.*, 82 (1986) 2356.
88. R. de Surville, M. Josefowicz, L.T. Yu, J. Perichon and R. Buvet. *Elektrochem. Acta*, 13 (1968) 145.
89. A.G. MacDiarmid, S.L. Mu, N.L.D. Somasiri and W. Wu. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121 (1985) 187.
90. A.G. Mermilliod, J. Tanguy, M. Hoclet and A.A. Syed, *Synth. Met.*, 18 (1987) 359.
91. M. Shaolin, Y. Jindai, W. Yuhua, *J. Power Sources* 45 (1993) 153.
92. L.D. Arsov, W. Plieth, G. Kossmehl, *J Solid State Electrochem.*, 2 (1998) 355.
93. Q. Li, N. J. Bjerrum, *J. Power Sources*, 110 (2002) 1–10
94. M. Sima, T. Visan, M. Buda, *Journal of Power Sources* 56 ( 1995) 133.
95. M.S. Rahmanifar , M.F. Mousavi , M. Shamsipur , M. Ghaemia, *Journal of Power Sources* 132 (2004) 296.
96. N.L.D. Somasiri, A.G. Macdiarmid, *J. Appl. Electrochem.* 18 (1988) 92.
97. S. Mu, J. Ye, Y. Wang, *J. Power Sources* 45 (1993) 153.
98. H. N. Dinh, J. Ding, S.J. Xia, V. I. Birss, *J. Electroanal. Chem.*, 459(1998)45.
99. D.E. Stilwell, S-M Park, *J. Electrochem. Soc.*, 135(1988)2491.
100. E.Smela, W. Lu, B. Maters, *Sintetic Metals*, 151 (2005) 25
101. M.M. Popović, B.N.Grgur, *Sinth. Met.*, 143 (2004) 191
102. N. Gospodinova, L. Terlemezyan, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 1443
103. K. I. Popov, S.S. Đokić, B. N. Grgur, *Fundamental aspects of electrometallurgy*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York 2002.
104. X. Yang, Q. Xie, S. Yao, *Sinth. Met.*, 143 (2004) 119
105. W. Kunz, J. Henle, B. W. Ninham, *Curr. Opin. Coll. Interface Sci.* 9 (2004)
106. C. Weidlich, K. M. Mangold, K. Juttner, *Eletrochim. Acta*, 50 (2005) 1547.
107. P.M. Carrasco, M. Cortazar, E. Ochoteco, E. calahorra, J. A. Pomposo, *Surf. Intreface Anal.* 39 (2007) 26.