

Superkapabaterija na bazi polipirola i cinka sa vodenim rastvorom elektrolita

Marija Janačković^{1,2}, Milica Gvozdenović², Branimir Grgur²

¹Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Prištini, Kosovska Mitrovica, Srbija

²Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

Izvod

Elektroda na bazi polipirola (PPY) dobijena je na grafitu elektrohemijomskom polimerizacijom pirola iz vodenog rastvora koji je sadržavao 0,1 mol dm⁻³ pirola i 1,0 mol dm⁻³ HCl. Polimerizacija je ostvarena u galvanostatskim uslovima, gustinom struje od 2 mA cm⁻² u trajanju od 1 h. Aktivna masa polipirola je procenjana na 14 mg. Na osnovu galvanostatskih krivih punjenja i pražnjenja (dopovanja i dedopovanja) elektrode na bazi PPY u vodenom rastvoru koji je sadržavao 2,0 mol dm⁻³ NH₄Cl i 1,1 mol dm⁻³ ZnCl₂, dobijenih različitim strujama, odeđena je efikasnost iskorišćenja kapaciteta ove elektrode. Formirana je ćelija u kojoj je elektroda na bazi PPY korišćena kao katoda u kombinaciji sa anodom od cinka i vodenim rastvorom 2,0 mol dm⁻³ NH₄Cl i 1,1 mol dm⁻³ ZnCl₂. Praćen je napon punjenja/pražnjenja Zn|PPY ćelije različitim strujama, na osnovu čega su procenjeni relevantni električni parametri Zn|PPY ćelije. Na osnovu proračunatih električnih parametara, specifične kapacitivnosti, specifične snage i specifične energije, ispitivana Zn|PPY ćelija se može klasifikovati u kategoriju „superkapabaterija“.

Ključne reči: polipirol, elektrohemijomska polimerizacija, specifična snaga, Ragonov dijagram, superkapabaterija.

Available online at the Journal website: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Odlučujući faktori prilikom razmatranja materijala za primenu u akumulatorskim sistemima se baziraju na tzv. tri E kriterijumima, predloženih od strane Riečija (Rüetschi) i Beka (Beck). Tri E kriterijumi podrazumevaju: energiju (visok sadržaj energije po jedinici mase i zapremine), ekonomičnost (mala proizvodna cena, lako održavanje, dugotrajnost) i ekološku prihvatljivost (upotreba netoskičnih materijala, bezbednost pri radu, mala potrošnja energije za proizvodnju i korišćenje, mogućnost recikliranja) [1,2]. Akumulatorski sistemi formirani od elektrodnih materijala na bazi elektroprovodnih polimera (EPP) i metala ili oksida metala u vodenim rastvorima elektrolita skoro da u potpunosti mogu da zadovolje predložene kriterijume. U ovakvim sistemima, zahvaljujući sposobnosti reverzibilne oksidacije (dopovanje) i redukcije (dedopovanje), EPP mogu da se koriste i kao katodni i kao anodni materijali.

Najintenzivnije proučavan sistem zasniva se na primeni polianilina (PANI) kao katodnog materijala spregnutog sa anodama od elektronegativnih materijala (najčešće cink) [3,4]. Iako poseduju zadovoljavajuće elektrohemijske karakteristike, ovi sistemi nisu komercijalizovani zbog degradacije katode na bazi PANI na potencijalima većim od 0,5 V, kao i zbog gubitka aktivnosti

Autor za prepisku: M. Gvozdenović, Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, Beograd, Srbija.

E-pošta: popovic@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 22. marta 2017.

Rad prihvaćen: 22. maja 2017.

<https://doi.org/10.2298/HEMIND170322010J>

NAUČNI RAD

UDK 544.6:678.7:66.095.26

Hem. Ind. 71 (6) 479–485 (2017)

PANI na pH > 3. Pored PANI, polipirol (PPY), zahvaljujući elektrohemijomskoj aktivnosti i stabilnosti u širokom opsegu pH, kao i visokim vrednostima specifičnog kapaciteta punjenja i pražnjenja od ~140 A h g⁻¹, odnosno ~90 A h cm⁻³, razmatran je kao potencijalni elektrodni materijal superkondenzatora [5], katoda biokompatibilnih izvora električne energije [6,7], anoda u sistemima na bazi interkalacije litijuma u vodenim rastvorima [8,9] i polimer–polimer sistema [10]. Mada je PPY u teorijskom smislu intenzivno proučavan materijal, malo radova je posvećeno njegovom razmatranju u klasičnim baterijskim sistemima sa vodenim rastvorima elektrolita. Na osnovu ranijih iskustava vezanih za ispitivanje elektrohemijomskih karakteristika PPY [11] cilj ovog rada je ispitivanje elektrohemijomskih i električnih karakteristika sekundarnih elektrohemijomskih sistema na bazi katode od elektrohemijomski formiranog PPY i anode od cinka u vodenom rastvoru elektrolita.

EKSPERIMENTALNI DEO

Elektroda na bazi PPY formirana je elektrohemijomskom sintezom na elektrodi od grafita u obliku pločice, ukupne površine od 6 cm². Elektrohemijomska polimerizacija pirola je ostvarena u galvanostatskim uslovima, gustinom struje od 2 mA cm⁻² iz vodenog rastvora 0,1 mol dm⁻³ pirola (p.a., Sigma-Aldrich, SAD) i 1,0 mol dm⁻³ HCl (p.a., Merck, SAD) u trajanju od 1 h. Pre elektrohemijomske polimerizacije pirol je destilovan u struji Ar, a grafitna elektroda je mehanički polirana brusnim papi-

rom finoće 2/0, 3/0 i 4/0, redom, a potom polirnom aluminom (Banner Scientific Ltd.) na polirnim tkaninama (Buehler Ltd. SAD), nakon čega je elektroda odmašćena etanolom i isprana u ultrazvučnom kupatilu. Kao anoda korišćena je elektroda od čistog cinka (>99,9%, Alfa Aesar GmbH & Co KG, Nemačka), ukupne površine od 6 cm². Pre eksperimenata, površina elektroda je mehanički polirana pomoću brusnog papira finoće 2/0, 3/0 i 4/0, redom, a potom odmašćena i isprana u ultrazvučnom kupatilu.

Kao elektrolit u ćeliji korišćen je vodeni rastvor 2,0 mol dm⁻³ NH₄Cl i 1,1 mol dm⁻³ ZnCl₂ (p.a., Merck). Svi eksperimenti su obavljani u standardnoj trodelnoj elektrohemijskoj ćeliji u kojoj je kao referentna elektroda korišćena zasićena kalomelova elektroda (ZKE) prema kojoj su dati svi potencijali u ovom radu, dok je odgovarajuća metalna elektroda korišćena kao kontra elektroda.

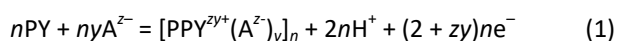
Eksperimenti su obavljani na sobnoj temperaturi, korišćenjem potenciostata/galvanostata Gamry PC3 (Gamry Instruments, SAD) dok je za merenje napona ćelije Zn|PPY korišćen digitalni voltmetar ISO-Tech IDM 73, RS-232 (ISO-Tech, Velika Britanija) povezan sa računarom.

REZULTATI I DISKUSIJA

Elektrohemijaska sinteza i karakterizacija elektrode na bazi polipirola

Na slici 1 data je hronopotenciometrijska kriva polimerizacije pirola na grafitnoj elektrodi iz 0,1 mol dm⁻³ pirola i 1,0 mol dm⁻³ HCl, dobijena gustinom struje od 2 mA cm⁻² u trajanju od 1 h, dok je na dodatku slike prikazan ciklični voltamogram formirane elektrode na bazi PPY u vodenom elektrolitu 2,0 mol dm⁻³ NH₄Cl i 1,1 mol dm⁻³ ZnCl₂, korišćenom u Zn|PPY ćeliji.

Na osnovu slike 1 se može videti da nakon brzog rasta potencijala, tokom koga dolazi do pokrivanja elektrode filmom PPY i uspostavljanja platoa potencijala na oko 0,75 V na kome se odigrava polimerizacija na već formiranom filmu PPY u skladu sa opštom stehiometrijskom jednačinom [12,13]:

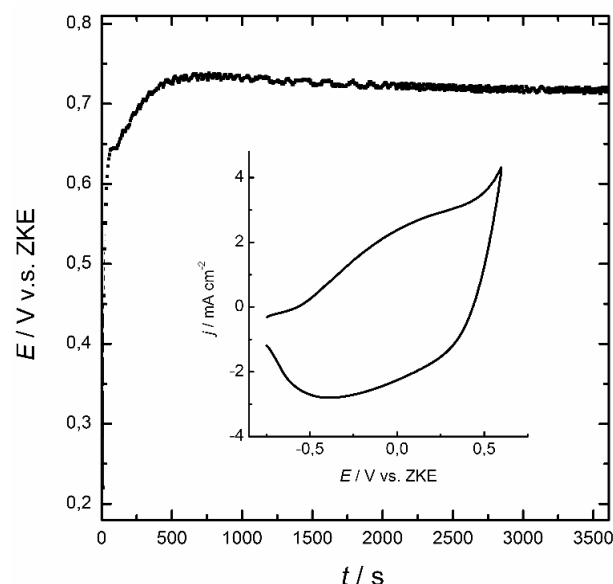


u kojoj je y stepen dopovanja, a z naelektrisanje anjona A (u ovom slučaju jednako jedinici, jer se dopovanje vrši hlorodnim jonima). Masa elektrohemijski formiranog PPY može da se proceni iz jednačine [12]:

$$m(\text{PPY}) = \frac{I_{\text{pol}} t_{\text{pol}} (M_{\text{PY}} - 2M_{\text{H}^+} + yM_{\text{Cl}^-}) \rho}{(2/\eta + y)(\rho - 1)F} \quad (2)$$

gde su: $I_{\text{pol}} t_{\text{pol}}$ količina naelektrisanja utrošena za polimerizaciju pirola od 12 mA h, M_{PY} molarna masa monomera pirola, M_{H^+} molarna masa protona, M_{Cl^-} molarna

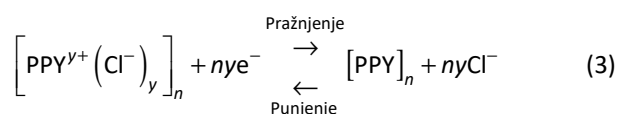
masa hloridnog anjona, ρ stepen polimerizacije, η stepen iskorišćenja struje polimerizacije i F Faradejeva konstanta. Pod pretpostavkom da je stepen iskorišćenja struje polimerizacije $\eta \approx 1$ i da je stepen polimerizacije veliki, kao i da je postignut maksimalni teorijski stepen dopovanja od 0,33 [14,15], može se izračunati da je masa PPY 14 mg.



Slika 1. Hronopotenciometrijska kriva ($j = 2 \text{ mA cm}^{-2}$) elektrohemijске polimerizacije pirola iz rastvora 0,1 mol dm⁻³ pirola i 1,0 mol dm⁻³ HCl. Dodatak: ciklični voltamogram ($v = 5 \text{ mV s}^{-1}$) elektrode na bazi PPY u rastvoru 2,0 mol dm⁻³ NH₄Cl i 1,1 mol dm⁻³ ZnCl₂.

Figure 1. Chronopotentiometric curve ($j = 2 \text{ mA cm}^{-2}$) of electrochemical polymerization of pyrrole in 0.1 mol dm⁻³ pyrrole and 1.0 mol dm⁻³ HCl. Inset: cyclic voltammogram ($v = 5 \text{ mV s}^{-1}$) of PPY electrode in 2.0 mol dm⁻³ NH₄Cl and 1.1 mol dm⁻³ ZnCl₂.

Tokom pražnjenja elektroda na bazi PPY se dedopuje, dok se tokom punjenja dopuje anjonima (u ovom slučaju hloridnim jonima) u skladu sa jednačinom:



Teorijski raspoloživ kapacitet punjenja/pražnjenja, odnosno dopovanja/dedopovanja u reakciji sa hloridnim anjonima, $Q_{c,d}$, dat je sa:

$$Q_{c,d} = It = nyF \quad (4)$$

Ako se ima u vidu da je kapacitet polimerizacije, Q_{pol} , dat jednačinom [16]:

$$Q_{\text{pol}} = I_{\text{pol}} t_{\text{pol}} = (2 + y)nF \quad (5)$$

od čega se $2F$ odnosi na sam proces polimerizacije, a višak naelektrisanja od $0,1F$ do oko $0,6F$ na proces dopovanja polimernog lanca [12], pa kombinovanjem

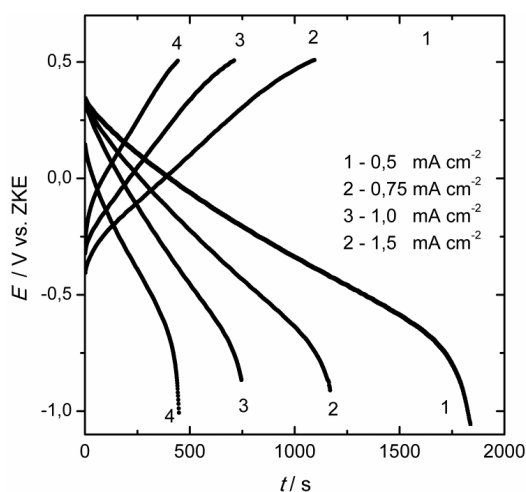
gornjih jednačina može da se, za raspoloživ kapacitet punjenja/praznjenja, za reakciju datu jednačinom (3) napiše:

$$Q_{c,d} = \frac{y}{2+y} Q_{pol} = \frac{y}{2+y} I_{pol} t_{pol} \quad (6)$$

Primenom jednačine (6), a uzimajući da je postignut maksimalan stepen dopovanja od $y = 0,33$, izračunava se da je teorijski raspoloživi kapacitet 1,7 mA h; deljenjem ove vrednosti da izračunatom masom PPY, dobija se vrednost specifičnog raspoloživog kapaciteta za punjenje/praznjenje od 120 mA h g⁻¹.

Ako se analizira ciklični voltamogram elektrode na bazi PPY dat u dodatku slike 1, može se uočiti da punjenje (dopovanje) elektrode na bazi PPY počinje na potencijalu od -0,5 V i odvija se sve do potencijala od oko 0,45 V. Na potencijalima pozitivnijim od 0,45 V dolazi do prekomerne oksidacije PPY i pojave degradacije [17,18]. Praznjenje (dedopovanje) se odvija u širokom opsegu potencijala od 0,45 do oko -0,75 V.

Na slici 2 prikazane su galvanostatske krive punjenja/praznjenja elektrode na bazi PPY u rastvoru 2,0 mol dm⁻³ NH₄Cl i 1,1 mol dm⁻³ ZnCl₂, dobijene različitim gustinama struje od 0,5–1,5 mA cm⁻².



Slika 2. Galvanostatske krive punjenja i pražnjenja elektrode na bazi PPY u rastvoru 2,0 mol dm⁻³ NH₄Cl i 1,1 mol dm⁻³ ZnCl₂, dobijene različitim gustinama struje naznačenim na slici. Figure 2. Galvanostatic charge and discharge curves of PPY electrode in 2.0 mol dm⁻³ NH₄Cl and 1.1 mol dm⁻³ ZnCl₂, obtained with different current densities, as marked in figure.

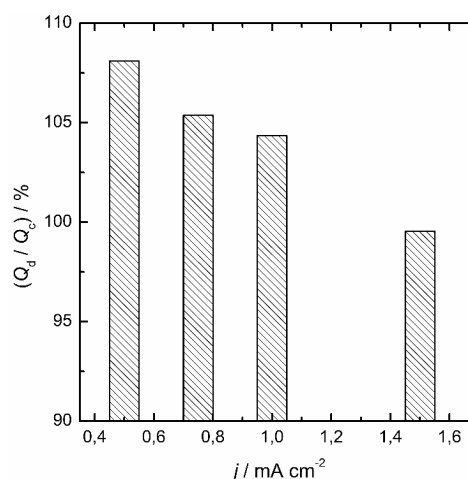
Na osnovu izgleda krivih punjenja/praznjenja sa slike 2 uočava se da se punjenje (dopovanje) elektrode odvija u oblasti potencijala -0,4 do 0,5 V, dok se pražnjenje odvija u oblasti potencijala od 0,35 do -0,8 V. Na osnovu podataka sa slike 2, mogu se izračunati kapaciteti i specifični kapaciteti pražnjenja, Q_d i Q_c , odnosno $q_{s,d}$ i $q_{s,c}$ elektrode na bazi PPY za sve primenjene struje, odnosno gustine struje, a odgovarajuće vrednosti date su u tabeli 1.

Tabela 1. Kapacitet pražnjenja, Q_d , kapacitet punjenja, Q_c , specifični kapacitet pražnjenja, $q_{s,d}$ i punjenja, $q_{s,c}$ elektrode na bazi PPY u rastvoru 2,0 mol dm⁻³ NH₄Cl i 1,1 mol dm⁻³ ZnCl₂, dobijeni na osnovu podataka sa slike 2

Table 1. Discharge capacity, Q_d , charge capacity, Q_c , specific discharge capacity, $q_{s,d}$, and specific charge capacity, $q_{s,c}$ of PPY electrode in the aqueous electrolyte composed of: 2.0 mol dm⁻³ NH₄Cl and 1.1 mol dm⁻³ ZnCl₂, based on data from Fig. 2

I / mA	j mA cm^{-2}	Q_d mA h	$q_{s,d}$ mA h g^{-1}	Q_c mA h	$q_{s,c}$ mA h g^{-1}
3,0	0,5	1,49	106	1,38	99
4,5	0,75	1,44	102	1,36	97
6,0	1,0	1,23	88	1,18	85
9,0	1,5	1,09	77	1,10	78

Efikasnost iskorišćenja kapaciteta (eng. columbic efficiency) koja je data kao količnik kapaciteta pražnjenja i punjenja u odnosu na gustinu struje punjenja/praznjenja data je na slici 3.

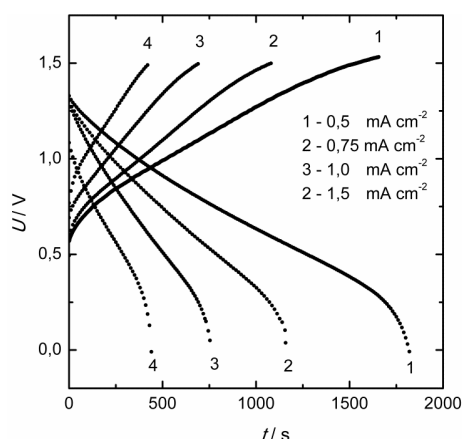


Slika 3. Efikasnost iskorišćenja kapaciteta za elektrodu na bazi PPY u rastvoru 2,0 mol dm⁻³ NH₄Cl i 1,1 mol dm⁻³ ZnCl₂, dobijena pri različitim gustinama struje punjenja/praznjenja. Figure 3. Columbic efficiency of PPY electrode in 2.0 mol dm⁻³ NH₄Cl and 1.1 mol dm⁻³ ZnCl₂, obtained with different charge/discharge current densities.

Na osnovu podataka iz tabele 1, kao i sa slike 3, uočava se da kapaciteti punjenja i pražnjenja zavise od struje punjenja/praznjenja, čijim povećanjem ova vrednost opada. Kapaciteti pražnjenja, Q_d , osim za vrednosti najmanje primenjene struje, su veći u odnosu na odgovarajuće kapacitete punjenja, Q_c , što bi moglo da se dovede u vezu sa ubacivanjem katjona u lanac PPY tokom pražnjenja elektrode. Stoga je i efikasnost iskorišćenja kapaciteta, osim za najmanju primenjenu struju, veća od 100%.

Elektrohemijske karakteristike sistema cink | polipirol

Istovremeno sa snimanjem krivih punjenja i pražnjenja elektrode na bazi PPY praćen je napon ćelije Zn|PPY, a rezultati su prikazani na slici 4.



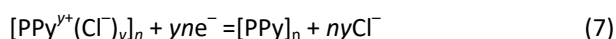
Slika 4. Zavisnost napona punjenja i pražnjenja ćelije Zn|PPY od vremena za različite struje punjenja/pražnjenja u rastvoru $2,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$ i $1,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnCl}_2$.

Figure 4. Time dependence of Zn|PPY cell charge and discharge voltage for different charge/discharge current densities in $2.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$ and $1.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnCl}_2$.

U zavisnosti od struje kojom je punjena/pražnjena Zn|PPY ćelija, punjenje počinje između 0,5 i 0,7 V i odigrava se do napona od 1,5 V. Posle punjenja ćelije napon otvorenog kola je iznosio oko 1,3 V. Pražnjenje ćelije počinje na 1,3 V sa linearnim padom napona do vrednosti od 0,25 V, nakon čega sledi oštar pad napona kao posledica difuzije hloridnih jona kroz PPY.

Za Zn|PPY ćeliju u rastvoru $2,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$ i $1,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnCl}_2$, mogu da se napišu sledeće elektrohemijske polureakcije koje se odvijaju na elektrodama (katodi od PPY i anodi od Zn), kao i ukupna reakcija ćelije:

– reakcija na katodi:



– reakcija na anodi:



– ukupna reakcija:



Ako se razmotre reakcije koje se odvijaju tokom pražnjenja napunjenog sistema, vidi se da tokom pražnjenja dolazi do povećanja koncentracije hloridnih jona u elektrolitu.

Električne karakteristike sistema cink | polipirol

Za određivanje relevantnih električnih karakteristika ćelije Zn|PPY nepходно je izračunati ukupnu aktivnu masu elektroda, koja je data sa:

$$m = m(\text{PPY}) + m(\text{Zn}) \quad (10)$$

gde je $m(\text{PPY})$ masa PPY, a $m(\text{Zn})$ masa cinka, koja se može dobiti na osnovu Faradejevog zakona:

$$m(\text{Zn}) = \frac{ItM(\text{Zn})}{nF} \quad (11)$$

Pošto ova ćelija pokazuje akumulatorske karakteristike, mogu se izračunati specifični kapaciteti pražnjenja korišćenjem podataka sa slike 4, u skladu sa jednačinom:

$$Q_{\text{cel}} = \frac{I_d t}{m} \quad (12)$$

od 95 do 70 mA h g^{-1} , koji linearno opada sa povećanjem gustine struje od 0,5 do 1,5 mA cm^{-2} .

Teorijski kapacitet Zn|PPY ćelije, $Q_{\text{cel,t}}$, od 105 mA h g^{-1} , može se izračunati iz jednačine:

$$\frac{1}{Q_{\text{cel,t}}} = \frac{1}{Q_{\text{PPY}}} + \frac{1}{Q_{\text{Zn}}} \quad (13)$$

gde je Q_{PPY} , ranije izračunat teorijski kapacitet elektrode od PPY (120 mA h g^{-1}) a Q_{Zn} teorijski kapacitet elektrode od Zn, koji iznosi 831 mA h g^{-1} . Shodno tome, u ispitivanoj oblasti gustina struje ($0,5\text{--}1,5 \text{ mA cm}^{-2}$) pri manjim strujama dobija se približno 90%, a pri većim vrednostima gustina struje 67% teorijskog kapaciteta.

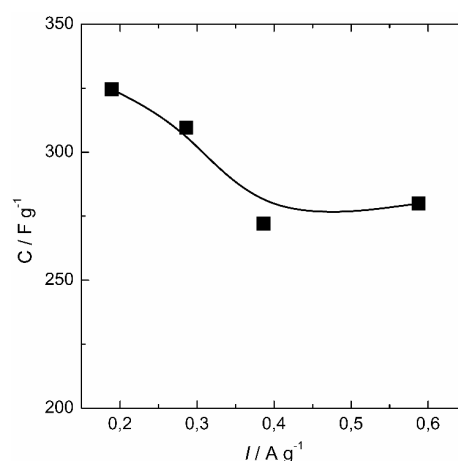
Specifična kapacitivnost ćelije, $C (\text{F g}^{-1})$, dobija se iz jednačine:

$$C = \frac{I_d}{(dU/dt)m} \quad (14)$$

gde je I_d struja pražnjenja u A, a m ukupna aktivna masa elektrode definisana jednačinom (11), dok je dU/dt nagib linearnog dela krive pražnjenja sa slike 4. Zavisnost specifične kapacitivnosti ćelije od specifične struje ćelije, $I_d (\text{A g}^{-1})$, koja je data sa:

$$I_s = \frac{I_d}{m} \quad (15)$$

prikazana je na slici 5.



Slika 5. Zavisnost specifične kapacitivnosti od specifične struje ćelije Zn|PPY u rastvoru $2,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$ i $1,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnCl}_2$.

Figure 5 Specific capacitance vs. specific current for Zn|PPY cell in $2.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$ and $1.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnCl}_2$.

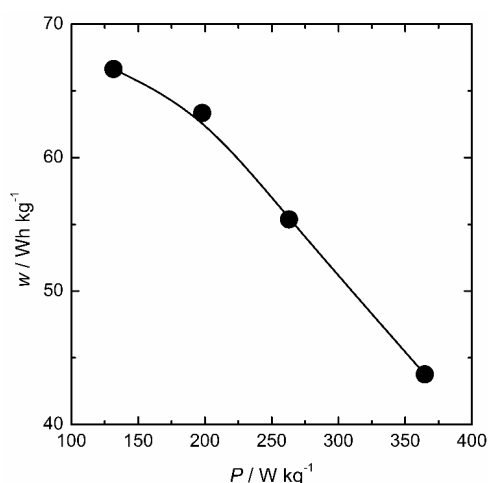
Vidi se da su postignute visoke vrednosti specifične kapacitivnosti ćelije Zn|PPY i da one blago opadaju sa porastom specifične struje pražnjenja od 0,2 do 0,4 A g⁻¹, a potom zadržavaju konstantnu vrednost na oko 280 F g⁻¹.

Specifična energija Zn|PPY ćelije, w_{cel} , u jedinicama W h kg⁻¹, dobija se integracijom zavisnosti napona pražnjenja, U_d ćelije od vremena, u skladu sa jednačinom:

$$w_{\text{cel}} = \frac{I_d}{3,6m} \int_0^t U_d dt \quad (16)$$

gde je I_d struja pražnjenja u A, a m ukupna aktivna masa elektroda data jednačinom (10), a faktor 3,6 potiče od konverzije vremena iz s u h i mase iz g u kg. Specifična snaga ćelije dobija se deljenjem specifične energije vremenom pražnjenja.

Na slici 6 prikazana je zavisnost specifične energije od specifične snage, tzv. Ragonov dijagram na osnovu koga može da se klasifikuje elektrohemijski izvor električne energije, dok su u tabeli 2 sumirane sve relevantne električne karakteristike ćelije Zn|PPY, procenjene na osnovu krivih punjenja i pražnjenja.



Slika 6. Ragonov dijagram ćelije Zn|PPY.
Figure 6. Ragone diagram of Zn|PPY cell.

Tabela 2. Električne karakteristike ćelije Zn|PPY: m , ukupna masa elektroda, I_s , specifična struja pražnjenja, C , specifična kapacitivnost, w_{cel} , specifična energija i P , specifična snaga
Table 2. Electrical characteristics of Zn|PPY cell: m , overall mass of electrodes, I_s , specific discharge current, C , specific capacitance, w_{cel} , specific energy of the cell and P , specific power of the cell

m 10 ⁻³ g	I_s A g ⁻¹	dU/dt 10 ⁻⁴ V s ⁻¹	C F g ⁻¹	w_{cel} W h kg ⁻¹	P W kg ⁻¹
15,8	0,189	5,83	325	67	132
15,7	0,286	9,23	310	63	198
15,5	0,386	14,2	272	53	263
15,3	0,588	21,0	282	44	364

Kao što se može videti specifična energija Zn|PPY ćelije po svojim vrednostima odgovara vrednostima koje se sreću kod „klasičnih“ baterijskih sistema, ali je u značajnoj meri veća u odnosu na superkondenzatore, čije se vrednosti kreću od 1 do 10 W h kg⁻¹ [19,20]. Sa druge strane, klasične baterije imaju male specifične snage, tipično u opsegu od 20 do 100 W kg⁻¹ [21], na osnovu vrednosti koje se dobijaju za Zn|PPY ćeliju može se utvrditi da su vrednosti daleko veće. Na osnovu procenjene specifične snage i specifične energije Zn|PPY ćelije se može svrstati između super kondenzatora i baterija, u grupu tzv. „superkapabaterija“ (od eng. „supercapattery“, supercapacitor–battery) [22,23].

ZAKLJUČCI

U ovom radu ispitane su elektrohemijske i električne karakteristike elektrohemijske ćelije formirane od elektrode na bazi polipirola, kao katodnog, i elektrode od zinka, kao anodnog materijala, u vodenom rastvoru elektrolita koji je sačinjavao 2,0 mol dm⁻³ NH₄Cl i 1,1 mol dm⁻³ ZnCl₂. Ispitane su elektrohemijske i električne karakteristike Zn|PPY ćelije. Punjenje ćelije zavisi od struje punjenja/pražnjenja i počinje između 0,5 i 0,7 V, a odvija se do potencijala od 1,5 V, dok napon otvorenog kola napunjenje ćelije iznosi oko 1,3 V. Na osnovu vrednosti specifične energije koja se kreće od 45 do 68 W h kg⁻¹ u zavisnosti od struje pražnjenja, kao i vrednosti specifične snage koja se kreće od 125 do 380 W kg⁻¹, Zn|PPY ćelija se može svrstati između klasičnih baterija i super kondenzatora u grupu tzv. „superkapabaterija“.

Zahvalnica

Rezultati ovog rada ostvareni su u okviru projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije ON172046.

REFERENCES

- [1] Rüetschi P, Energy storage and the environment: the role of battery technology, *J Power Sources*, 1993; 42: 1–7.
- [2] Beck F, Rüetschi P, Rechargeable batteries with aqueous electrolytes, *Electrochim Acta*, 2000; 42: 2467–2482.
- [3] Jugović B, Gvozdenović M, Stevanović J, Trisović T, Grgur B, Characterization of electrochemically synthesized PANI on graphite electrode for potential use in electrochemical power sources, *Mat Chem Phys*, 2009; 114: 939–942.
- [4] Gvozdenović M, Jugović B, Trisović T, Stevanović J, Grgur B, Electrochemical characterization of polyaniline electrode in ammonium citrate containing electrolyte, *Mat Chem Phys*, 2011; 125: 601–605.
- [5] Holze R, Wu YP, Intrinsically conducting polymers in electrochemical energy technology: Trends and progress, *Electrochim Acta*, 2014; 122: 93–107.

- [6] Snook GA, Kao P, Best AS, Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *J Power Sources*, 2011; 196: 1–12.
- [7] Li S, Zai Guo P, Wang CY, Wallace GG, Liu HK, Flexible cellulose based polypyrrole–multiwalled carbon nanotube films for bio-compatible zinc batteries activated by simulated body fluids, *J Mater Chem A*, 2013; 1: 14300–14305.
- [8] Manjunatha H, Suresh GS, Venkatesha TV, Electrode materials for aqueous rechargeable lithium batteries, *J Solid State Electrochem*, 2011; 15: 431–445.
- [9] Wang G, Qu Q, Wang B, Shi Y, Tian S, Wu Y, An aqueous electrochemical energy storage system based on doping and intercalation: Ppy/LiMn₂O₄, *Chem Phys Chem*, 2008; 9: 2299–2301.
- [10] Nyström G, Razaq A, Strømmev M, Nyholm L, Mihnryan A, Ultrafast all-polymer paper-based batteries, *Nano Lett*, 2009; 9: 3635–3639.
- [11] Grgur BN, Gvozdenović MM, Stevanović J, Jugović BZ, Marinović VM, Polypyrrole as possible electrode materials for the aqueous-based rechargeable zinc batteries, *Electrochim Acta*, 2008; 53: 4627–4632.
- [12] Suematsu S, Oura Y, Tsujimoto H, Kanno H, Naoi K, Conducting polymer films of cross-linked structure and their QCM analysis, *Electrochim Acta*, 2000; 45: 3813–3821.
- [13] Alguail AA, Al-Eggiely AH, Gvozdenović MM, Jugović BZ, Grgur BN, Battery type hybrid supercapacitor based on polypyrrole and lead-lead sulfate, *J Power Sources*, 2016; 313: 240–246.
- [14] Carrasco PM, Cortazar M, Ochoteco E, Calahorra E, Pomposo JA, Comparison of surface and bulk doping levels in chemical polypyrroles of low, medium and high conductivity, *Surf Interface Anal*, 2007; 39: 26–32.
- [15] Weidlich C, Mangold KM, Jüttner K, EQCM study of the ion exchange behaviour of polypyrrole with different counterions in different electrolytes, *Electrochim Acta*, 2005; 50: 1547–1552.
- [16] Vernitskaya TV, Efimov ON, Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties, and applications, *Russ Chem Rev*, 1997; 66: 443–457.
- [17] Mazeikiene R, Malinauskas A, Kinetics of the electrochemical degradation of polypyrrole, *Polym Degrad Stab*, 2002; 75: 255–258.
- [18] Li Y, Qian R, Electrochemical overoxidation of conducting polypyrrole nitrate film in aqueous solutions, *Electrochim Acta*, 2000; 45: 1727–1731.
- [19] Shukla AK, Banerjee A, Ravikumar MK, Jalajakshi A, Electrochemical capacitors: Technical challenges and prognosis for future markets, *Electrochim Acta*, 2012; 84: 165–173.
- [20] Cericola D, Kötz R, Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: Principles and limits, *Electrochim Acta*, 2012; 72: 1–17.
- [21] Zhao X, Sánchez BM, Dobson PJ, Grant PS, The role of nanomaterials in redox-based supercapacitors for next generation energy storage devices, *Nanoscale*, 2011; 3: 839–855.
- [22] Yu L, Chen GZ, Redox electrode materials for supercapacities, *J Power Sources*, 2016; 326: 604–612.
- [23] Linpo Yua L, Chen GZ, High energy supercapattery with an ionic liquid solution of LiClO₄, *Faraday Discuss*, 2016; 190: 231–240.

SUMMARY

POLYPYRROLE | ZINC SUPERCAPATTERY WITH THE AQUEOUS ELECTROLYTE

Marija Janačković^{1,2}, Milica Gvozdrenović², Branimir Grgur²¹Faculty of Technical Sciences, Kneza Miloša 7, Kosovska Mitrovica, Serbia²Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

Polypyrrole (PPY) electrode was obtained by electrochemical oxidative polymerization of pyrrole on graphite electrode from aqueous electrolyte containing 0.1 mol dm^{-3} pyrrole monomer and 1.0 mol dm^{-3} HCl. Polymerization was achieved at the constant current density of 2 mA cm^{-2} during 1 h. The estimated active mass of PPY (assuming that the maximal doping degree of 0.33 was achieved and the polymerization efficiency of 100%) was 14 mg. Electrochemical characterization of PPY electrode was performed by galvanostatic experiments of charge (doping) and discharge (dedoping) with different current densities in the range between 0.5 and 1.5 mA cm^{-2} . The experiments were performed in aqueous electrolyte containing 2.0 mol dm^{-3} NH_4Cl and 1.1 mol dm^{-3} ZnCl_2 . Based on galvanostatic charge/discharge curves, following parameters of PPY electrode were evaluated: discharge capacity, specific discharge capacity, charge capacity, specific charge capacity, and Columbic efficiency. Both charge and discharge capacities were dependent on charge/discharge currents. The values decreased by increasing charge/discharge current, except for the lowest current density where Columbic efficiency exceeded 100%, which was explained by involvement of cations, from the electrolyte, in the doping process. An electrochemical cell in which PPY electrode served as a cathode and zinc electrode as the anode with an aqueous electrolyte containing 2.0 mol dm^{-3} NH_4Cl and 1.1 mol dm^{-3} ZnCl_2 , was formed and relevant electrochemical and electrical parameters of the cell were estimated and discussed. Charge of the Zn|PPY cell was dependent on the charge/discharge current. Charge of the cell started between 0.5 and 0.7 V and proceeded up to 1.5 V , while the open circuit voltage of the fully discharged cell was 1.3 V . Specific discharge capacity of Zn|PPY cell, calculated based on discharge times, ranged from 95 to 70 mA h g^{-1} , decreasing linearly with increasing discharge current density. On the other hand, calculated values of the theoretical capacity of the Zn|PPY cell was 105 mA g^{-1} , meaning that practically 90% of the theoretical capacity can be achieved by discharging the cell with low current densities, while 67% of the theoretical capacity was obtained with the highest used current density. Based on Ragon parameters, the estimated values of specific energy that ranged between 46 and 68 W h kg^{-1} , and the specific power between 125 and 380 W kg^{-1} , Zn|PPY cell might be classified as a “supercapattery”.

Keywords: Polypyrrole • Electrochemical polymerization • Specific power • Ragone plot • Supercapattery