

УДК 541.64:539.2:537.3

МОРФОЛОГИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

© 2000 г. А. А. Матнишян

Ереванский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений
375069 Ереван, ул. Рубиняц, 11/12

Поступила в редакцию 17.12.98 г.
Принята в печать 14.09.99 г.

На модифицированном металлокомплексном катализаторе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-NaBH}_4$ получен полиацетилен с низким содержанием структурных дефектов, размером фибрillard 300–350 Å и плотностью 0.8–1.0 г/см³. Мольная концентрация sp^3 -дефектов, связанных с наличием метиленовых групп, составляет менее 0.3%, карбонильных групп – менее 1%, третичного углерода – менее 0.5%. Старение полимерного геля на воздухе при комнатной температуре приводит к постепенному ухудшению его свойств. Изучены электрохимические свойства пленок на литий-полимерных и полимер-полимерных ячейках в зависимости от условий старения полимера и его морфологии. Для исследованных макетов химических источников тока получены значения мощности до 3 кВт/кг и удельной энергии до 420 Вт ч/кг.

Возможность применения полимеров с системой сопряженных связей для электроники и электротехники стала реальной после получения регулярных пленок, способных при допировании приобретать полупроводниковые свойства *p*- или *n*-типа или переходить в металлическое состояние. Анализ опубликованных за последние годы работ показал, что можно выделить наиболее перспективные направления по использованию органических полимерных полупроводниковых материалов: создание дешевых, легких, экологически чистых химических источников тока и высокоемких конденсаторов [1–12], материалов для нелинейной оптики [6, 7], фото- и фотоэлектрохимических преобразователей [10–12]. За последние годы ряд фирм усиленно разрабатывает новые типы химических источников тока на основе таких материалов как полианилин, полиацетилен, полипиррол и другие. Первичные источники тока уже выпускают в промышленных масштабах [2, 12], а консорциум фирм США с министерством энергетики в 1997 г. продолжает финансирование проекта по разработке технологии литий-полимерных аккумуляторов для автомобильной промышленности, общая стоимость которого превышает 100 млн. долларов [9]. Перспективность этих полимеров обусловлена возможностью создания

экологически чистых, легких и дешевых химических источников тока с использованием в качестве электродов полимерных пленок, способных многократно электрохимически окисляться и восстанавливаться.

Основной проблемой для широкого использования этих материалов в электронике, и в частности при создании электродов для химических источников тока, является получение стабильных материалов с контролируемой морфологией и концентрацией структурных дефектов, не теряющих своих свойств при формировании пленок и микропористых пластин. Учитывая высокую реакционную способность и особенности поведения полимеров с системой сопряженных связей не только по отношению к различным реагентам, но и при межмолекулярных взаимодействиях, а также чувствительность структуры и морфологии полимеров к условиям получения, переработки и хранения [13–17], эта задача не простая. К сожалению, указанные выше особенности полимеров с системой сопряженных связей недостаточно учтены в большинстве работ. Подробно исследованы электрохимические свойства полиацетиленовых пленок, полученных на каталитической системе Циглера-Натта [3–8], и практически не исследованы в ука-

занном направлении более стабильные полимеры, синтезированные с применением дешевых и доступных катализаторов на основе металлов восьмой группы в сочетании с восстановителями [13, 18].

Цель настоящей работы – получение стабильного полиацетилена с контролируемыми морфологией и концентрацией структурных дефектов, исследование закономерности электрохимического окисления и восстановления пленок и микропористых пластин в зависимости от их морфологических особенностей и наличия дефектов, обусловленных условиями хранения и переработки полимера при формировании пленок или электродов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полиацетилена проводили следующим образом. К насыщенному при температуре -10°C раствору ацетилена в 200 мл свежеперегнанного ДМФА добавляли 0.1–0.5 г поливинилбутираля или других модификаторов и 0.1 г нитрата кобальта в токе ацетилена и после растворения прибавляли 0.05 г боргидрида натрия. Через 3 ч полимер фильтровали и промывали 2 ч исходным растворителем при температуре не выше 0°C . Полученный гель промывали сухим хлороформом или ТГФ, сушили под вакуумом; выход полимера 4.4 г. Хранили полиацетилен в инертной атмосфере при -10°C .

Композиции полиацетилена готовили перемешиванием сухой ацетиленовой сажи с промытым от катализатора гелем, содержащим 50 г растворителя на 1 г полимера, или полимеризацией ацетилена в суспензии сухой ацетиленовой сажи в ДМФА. Суспензию перемешивали в течение 20 мин в инертной атмосфере и фильтровали.

Ацетилен очищали пропусканием газа, полученного из карбида кальция, через колонки с 1 М растворами перманганата и бихромата калия, концентрированной серной кислотой, активированным углем, гранулированной гидроокисью калия и цеолитом со скоростью 5–7 л/ч. Содержание ацетилена не менее 99.9%, содержание кислорода не более 0.001%.

Структурные особенности полиацетилена, в том числе количественные характеристики дефектов структуры, определяли по ранее разработанной нами методике [13, 15, 16]. ИК-спектры пленок снимали на приборах UR-20 или "Specord IR-75". Содержание цис-изомера в исходном полиацети-

лене, по данным ИК-спектроскопии, равно 86%. Электронно-микроскопические исследования пленок и гелей проводили на микроскопах ISM-35С "Jeol" и ЭМВ-100; структура исследованных полимеров обозначена в таблице в соответствии с рис. 1.

Электрохимические исследования полученных пленок проводили в стеклянных ячейках (рис. 2), содержащих 2 мл одномолярного раствора сухого перхлората лития в очищенном и выдержанном над литием пропиленкарбонате и 0.1 г сухой окиси алюминия. Пленки полимера готовили прессованием полиацетилена или его композиций в хромированной стальной пресс-форме при давлении 40–80 МПа или распылением геля полимера на соответствующую подложку. Электроды готовили прессованием пленки весом порядка 10 мг на никелевые сетки площадью 1 см². Для приготовления электродов ячейки 1 (рис. 2) использовали композицию полимера с содержанием 20 мас. % сухой ацетиленовой сажи. Точный век активной массы определяли после вакуумной сушки промытых в ТГФ образцов в течение 160 мин. Литиевые электроды готовили прессованием 0.1 г металлического лития на медные или никелевые сетки площадью 1 см² в атмосфере аргона. Ячейки для электрохимических исследований собирали в атмосфере аргона, электроды устанавливали в герметичные стеклянные сосуды, добавляли активную окись алюминия, заливали электролитом, откачивали 10 мин и герметизировали в токе аргона. Электролит готовили растворением сухого перхлората лития в очищенном через окись алюминия и перегнанном пропиленкарбонате по методике [19]. Воспроизводимые результаты получены и при сборке ячеек на воздухе в течение ~2 мин с последующей герметизацией в токе аргона, по методике, описанной в работах [5, 7, 8].

Степень допирования x контролировали по увеличению веса пленок при заряде. Менее точно этот показатель можно контролировать при определении потенциала ячейки, пользуясь эмпирическим уравнением $U = 3.43 + \lg x$ [7]. Для определения степени допирования взвешенные пленки после электрохимического допирования промывали сухим ТГФ, удаляли остатки растворителя в вакууме 2 ч при 20°C и рассчитывали по привесу количество перхлоратных групп. Условия проведения

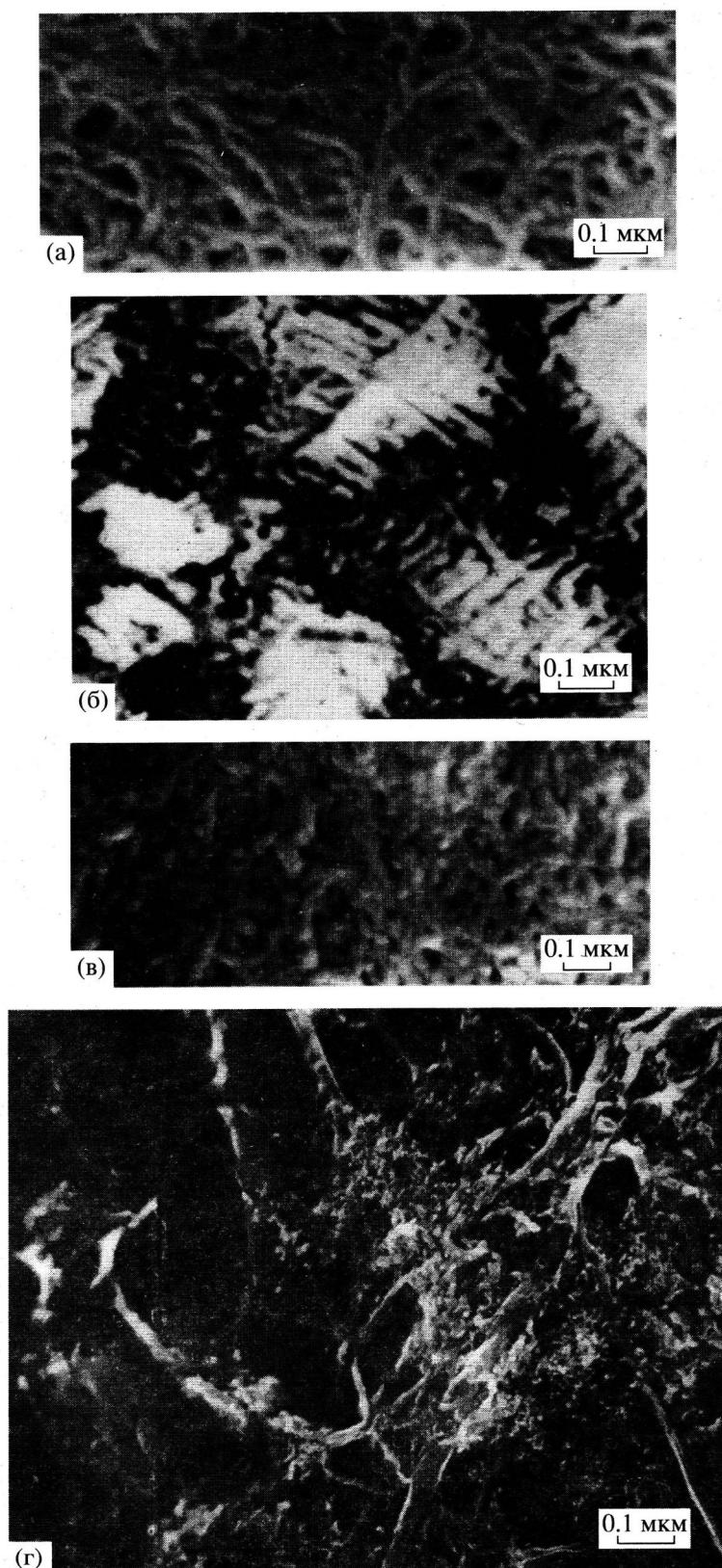


Рис. 1. Морфологические изменения структуры полиацетилена при старении: а – исходный, б–г – полиацетилен после старения в течение 20 (б) и 60 суток (в, г); г – латинджеровский полимер.

Характеристики элементов и условия электрохимических измерений

Ячейка, №	Состав электродов		Режим разряда	Емкость, мАч	Удельная энергия, Вт ч/кг
	положительный	отрицательный			
1	Полиацетилен* + сажа	Литий	$I = 0.5 \text{ мА}$	1.4	420
2	Полиацетилен*	Литий	$R = 60 \text{ кОм}$	1.2	384
3	Полиацетилен*	Литий	$R = 30 \text{ кОм}$	0.67	218
4	Полиацетилен*	Литий	$R = 5 \text{ кОм}$	0.61	192
5	Полиацетилен*	Полиацетилен	$R = 5 \text{ кОм}$	0.30	84
6	Полиацетилен*	Полиацетилен	$R = 3 \text{ кОм}$	0.27	72
7	Полиацетилен**	Полиацетилен	$R = 3 \text{ кОм}$	0.14	37

* Выдержан 2 суток и ** 60 суток.

электрохимических измерений и полученные результаты приведены в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано, что полиацетилен, синтезированный в растворе в ДМФА, в присутст-

вии модифицированной каталитической системы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-NaBH}_4$, отличается низким содержанием гибридизованных структурных sp^3 -фрагментов и высокой стабильностью к окислению на воздухе [13, 16, 20, 21]. Полученный по этой методике непосредственно после синтеза стереорегулярный полиацетилен, по данным сканирующей электронной микроскопии, состоит из однородных фибрилл диаметром 300–350 Å (рис. 1а), плотность прессованных пленок находится в пределах 0.8–1.0 г/см³. Свежеприготовленный полимер, после вакуум-фильтрования содержащий до 80% ДМФА, на воздухе при -10°C практически сохраняет исходную морфологию 6–10 дней. При дальнейшей выдержке наблюдается появление более крупных образований с диаметром до 1000 Å, которые легко разрушаются при механической или ультразвуковой гомогенизации суспензии полимера и формировании электродов. Приготовленные композиции полиацетилен с сажей в идентичных условиях также сохраняют исходную морфологию полимера. При старении пасты полимера на воздухе при -10°C более 20 суток происходит межмолекулярная сшивка, морфологические изменения постепенно становятся необратимыми, наблюдаются образование сферолитов (рис. 1б) и других более крупных образований. При дальнейшей выдержке на воздухе происходят утолщения и разрывы фибрилл (рис. 1в), увеличивается количество жгутов и других более крупных образований. Достаточная стабильность полученного полимера (в виде пасты) позволяет в течение недели перерабатывать его на воздухе при изготовлении пленок или микропористых пластин для электродов с сохранением свойств. Для сравне-

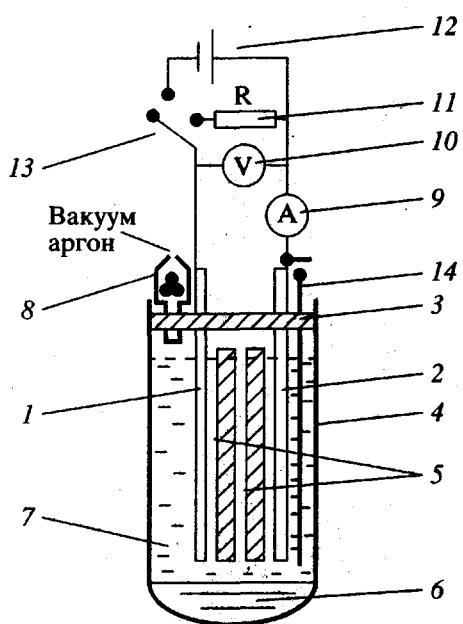


Рис. 2. Схема электрохимической экспериментальной установки: 1 – положительный электрод, 2 – отрицательный электрод, 3 – крышка, 4 – корпус, 5 – диафрагма, 6 – окись алюминия, 7 – электролит, 8 – клапан, 9 – амперметр, 10 – вольтметр, 11 – разрядная нагрузка, 12 – аккумулятор, 13 – ключ, 14 – электрод сравнения.

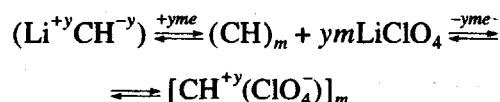
ния полимеры, полученные на стандартных катализаторах Латинджера [18], практически полностью окисляются, теряют способность к обратимому окислению и восстановлению, наблюдается разрушение исходной морфологии (рис. 1г). Обнаруженные изменения удается в значительной степени приостановить при хранении полимера в инертной атмосфере и температуре ниже -30°C . Несмотря на достаточно высокую стабильность полиацетилена, полученного на использованной нами модифицированной каталитической системе, изменения, связанные с появлением межмолекулярных сшивок и разрывами фибрилл, отражаются на качестве приготовленных пленок. Теряется их однородность при нанесении на подложки, появляются трещины при прессовании, что связано с увеличением деформаций при сушке. Из полимерной пасты, выдержанной более двух месяцев в инертной среде и температуре -10°C , получить пленки и сформировать электроды со стабильными свойствами не удается. Стабилизация полиацетилена достигается уменьшением количества дефектных структур и приготовлением композиционного материала. Анализ концентрации "химических" дефектов в исходном полимере, по данным ИК- и ЯМР-спектров, согласно разработанным ранее методикам [13, 16, 21], показал, что концентрация sp^3 -дефектов, связанных с наличием метиленовых групп, не превышает 0.3 мол. %; дефекты, образованные за счет разветвления цепей, оцениваются менее 0.5 мол. %. Дефекты, связанные с наличием карбонильных групп (по данным кинетики окисления полимера на воздухе [20, 21]), не превышают 1 мол. % при выделении и переработке полимера на воздухе и увеличиваются до 3 мол. % в течение 10 дней хранения. Количество дефектов, связанных с деформацией цепей при переработке полиацетилена, не учитывали.

Как показали исследования, наиболее чувствительным методом для оценки комплекса свойств полученных материалов являются закономерности их электрохимического окисления–восстановления. Для оценки свойств полученных пленок в зависимости от условий хранения и переработки полимера и перспективы их применения в качестве электродов, проведены электрохимические исследования. В многочисленных работах показано, что полиацетилен может электрохимически окисляться и восстанавливаться в среде органических электролитов [1–5, 8]. В растворе перхлората лития в



Рис. 3. Зарядные характеристики элемента: 1, 2 – напряжение заряда, 3, 4 – ток заряда. Ячейки типа литий–полиацетилен (1, 3) и полиацетилен–полиацетилен (2, 4).

пропиленкарбонате происходит электрохимическое додирование пленок по следующей реакции:



На положительном электроде при заряде образуется *p*-типа додированная высокопроводящая пленка следующего состава $[CH^{+y}(ClO_4^-)]_m$ с проводимостью $10^2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, на отрицательном – пленка *n*-типа состава $(Li^{+y}CH^{-y})_m$ с проводимостью, по разным оценкам, от 10 до $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Электрохимические реакции на катоде и на аноде обратимы, скорость их пропорциональна плотности пленок и падает с увеличением диаметра фибрилл [8]. Публикуемые в литературе результаты электрохимических исследований, особенно электрохимических параметров ячеек, часто противоречивы, так как авторы не учитывают особенности структуры полимеров с системой сопряженных связей, которая сильно зависит как от условий их получения, выделения и переработки, так и от наличия дефектов, появляющихся при синтезе и переработке.

Электрохимические исследования полученных пленок и композиций осуществляли на ячейках двух типов, состоящих из полиацетиленового катода и анода, приведенных в таблице под номерами 5, 6 и 7, и литий–полиацетиленовой электродной системы с номерами ячеек 1–4, нанесенных на никелевые коллекторы. Заряд ячеек проводили при постоянном потенциале 4.0 В относительно Li/1M Li^+ электрода сравнения. Разряд ячеек проводили при $R = \text{const}$ или $I = \text{const}$ (таблица). Типичные кривые заряда и разряда приведены на

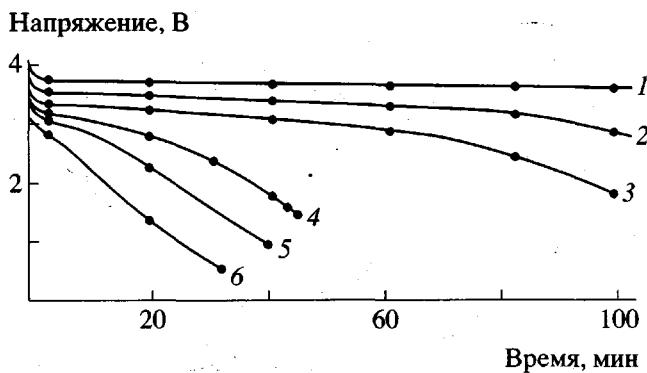
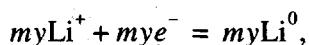
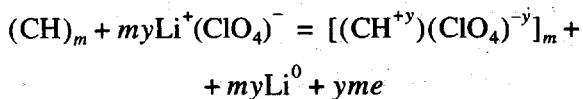


Рис. 4. Зависимость разрядных характеристик элемента от нагрузки для ячеек типа литий–полиацетилен (1–3) и полиацетилен–полиацетилен (4–6). $R = 60$ (1), 30 (2), 5 (3, 4) и 3 кОм (5, 6) (6 – для пленок, выдержаных на воздухе).

рис. 3 и 4. Резкое увеличение зарядного тока в начальный момент связано с емкостью электродной системы. В конце заряда ток не падает до нуля; остаточный ток, как считают, обусловлен обратимостью реакции допирования и примесями [7], возможно также, что это связано с химическим взаимодействием полиацетилена с донантами при высоких степенях допирования. Высокую неустойчивость проявляет отрицательный поликацетиленовый электрод, допированный литием. ЭДС ячейки при заряде растет и достигает значения 3.85 В и начинает уменьшаться после отключения заряда со скоростью ~0.2 В/ч, что нельзя объяснить распределением донанта по толщине пленки или саморазрядом, связанным с наличием примесей [8, 22]; видимо, это связано с взаимодействием непассивированного лития с растворителем [2]. Металлический литиевый электрод в этих же условиях практически не меняет свой потенциал. Полученные характеристики незначительно изменяются в последующих циклах неполного заряда и разряда; изменения более ощутимы с увеличением степени окисления. В случае использования вместо отрицательного электрода металлического лития электрохимическая реакция заряда запишется следующим образом:



а суммарная реакция –



Зарядные кривые литий–полиацетиленовых ячеек несколько отличаются, так как имеют начальную ЭДС порядка 2.6–2.7 В, что связано с электрохимической реакцией восстановления полимера литием с образованием донированного поликацетилена *n*-типа. Этот процесс недостаточно обратим, так как приводит к побочным межмолекулярным реакциям в поликацетилене и соответственно к увеличению концентрации дефектов. При заряде литий–полиацетиленовых ячеек на положительном электроде происходит окисление полимера, в результате образуется новая, достаточно стабильная электрохимическая система литий/полиацетилен– ClO_4 , ЭДС растет до значения 3.75 В. Плотность тока разряда в различных конструкциях ячеек достигает при плотности пленок 0.8–1 г/см³ значения 12–20 мА/см² при начальном напряжении 2.5–3.3 В. При весе полимера 10 мг можно подсчитать удельную мощность элемента (по уравнению $P = UI/g$), которая составляет 3–5 кВт/кг, что уже превышает аналогичные показатели существующих аккумуляторов [2, 8], хотя и меньше приводимых в литературе результатов. Удельная мощность для пленок с плотностью 0.4 г/см³ достигает значения 30 кВт/кг [3]. Учитывая, что истинная поверхность полимера порядка 50 м²/г при диаметре фибрillard 300 Å, легко можно объяснить полученные результаты. Исходя из разрядных кривых рассчитаны и другие характеристики исследуемых ячеек (таблица).

Разрядная емкость элемента $Q = \int I(t)dt$, а энергия разряда $W = \int U(t)I(t)dt$. В случае разряда при постоянной нагрузке, подставляя вместо I его значения U/R , получим уравнение для расчета энергии $W = \int U^2 dT/R$, где U – напряжение ячейки, R – сопротивление разрядной нагрузки. Экспериментально полученные значения энергии не превышают 1.6 мВт ч для ячеек типа поликацетилен–поликацетилен (рис. 4) и значительно падают при выдержке заряженных ячеек. Для ячейки типа литий–полиацетилен значение энергии достигает 4 мВт ч и резко понижается саморазряд. Емкость ячейки увеличивается с уменьшением тока разряда или ростом сопротивления разрядной нагрузки (рис. 4, кривые 1–3), а также при введе-

ний сажи в состав электродной массы (таблица). Удельная энергия, рассчитанная по уравнению $W_n = W/g$ (g – вес активной массы полимера – 10 мг) достигает для первого типа ячеек 150 Вт ч/кг, для второго – до 385 Вт ч/кг. Эти значения получены для полимеров, допированных на уровне порядка 6 мол. %, и значительно повышаются при увеличении степени допирования, однако ухудшается циклируемость ячеек. Предварительные результаты показали, что при указанных степенях допирования литий-полиацетиленовые ячейки не претерпевают ощутимых изменений в исследованных нами пяти–семи заряд–разрядных циклах; сохраняют длительно заряд; потенциал ячейки сохраняется при выдержке более 5 месяцев.

Более низкие значения емкости для ячеек первого типа обусловлены, по-видимому, значительным саморазрядом из-за растворения осаждающегося лития в электролите. При хранении тонких пленок на воздухе в течение 2–3 суток даже при низкой температуре наблюдается ухудшение электрохимических параметров (рис. 4, кривая 6), уменьшается емкость, скорость электрохимического окисления–восстановления, оцениваемая из значений токов короткого замыкания, и другие параметры ячеек. Это обусловлено в основном не изменением морфологии полимера, а увеличением количества дефектов из-за окисления полимера и межмолекулярного взаимодействия, что подтверждается резким уменьшением растворимости хлорированного полиацетилена после выдержки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nagatomo T. // Synth. Met. 1987. V. 18. № 1–3. P. 649.
2. Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Грудянов И.И. Литиевые источники тока. М.: Энергогатом, 1992.
3. McDiarmid A.G., Heeger A.J. // Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 1982. V. 23. P. 241.
4. Nagamoto T., Honma T., Yamamoto C. // J. Appl. Phys. Jpn. 1983. V. 22. № 5. P. L275.
5. Chien J.C.N., Schlenoff J.B. // Nature. 1984. V. 311. P. 362.
6. Нечволовова Е.М., Арнаутов С.А., Щеголихин А.Н., Паращук Ю.Д., Кобрянский В.М. // Тез. докл. Междунар. конф. "Фундаментальные проблемы науки о полимерах". М., 1997. С. 1.
7. Broich B., Hocker J. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 497.
8. Kaneto K., Maxfield M., McDiarmid A.G. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1982. V. 78. № 1. P. 3417.
9. Elek. Energ. Techn. 1997. V. 42. № 2. P. 21; РЖ Энергетика. 1998. 5Ф81.
10. Ebisava F., Kurokawa T., Nara S. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. P. 3255.
11. Zakidov A., Yoshino O. // Synth. Metals. 1997. V. 85. № 1–3. P. 1299.
12. Электроника. 1987. Т. 60. № 24. С. 17.
13. Matnishyan A.A., Grigoryan L.S. // J. Molec. Electronics. 1989. V. 5. P. 57.
14. Akagi K., Sakamaki K., Goshko A., Ling T., Shirakawa H., Kyotani M. // Synth. Metals. 1997. V. 84. № 1–3. P. 419.
15. Матнишян А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 12. С. 2081.
16. Матнишян А.А., Мартиросян Г.Р., Ахназарян Т.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 12. С. 2042.
17. Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л., Мхитарян Р.Г. // Хим. журн. Армении. 1999. Т. 52. № 3. С. 103.
18. Luttinger L.B. // J. Org. Chem. 1962. V. 27. № 5. P. 1591.
19. Попова С.С., Кабанов Б.Н., Алексеева Л.А., Киселева Н.Г., Ольшанская Л.Н. // Электрохимия. 1985. Т. 21. № 1. С. 56.
20. Зарабян Н.Ж., Кобрянский В.М., Нагапетян Т.О., Мовсесян Э.А., Матнишян А.А. // Арм. хим. журн. 1988. Т. 41. № 8. С. 506.
21. Зарабян Н.Ж., Кобрянский В.М., Нагапетян Т.О., Матнишян А.А. // Арм. хим. журн. 1990. Т. 43. № 2. С. 123.
22. Scrosati B. // Solid State Ionics. 1983. № 9/10. P. 447.

Morphology and Electrochemical Properties of Poly(acetylene)**A. A. Matnishyan***Research Institute of Optical and Physical Measurements,
ul. Rubinyants 11/12, Yerevan, 375069 Republic of Armenia*

Abstract—Poly(acetylene) with low density of structural defects, a fibril length of 300–350 Å, and a density of 0.8–1.0 g/cm³ was obtained on a modified metal complex catalyst of the Co(NO₃)₂–NaBH₄ system. The molar concentration of *sp*³-hybridization defects related to the presence of methylene groups was less than 0.3%, and the content of carbonyl groups and tertiary carbon atoms was less than 1 and 0.5%, respectively. Room-temperature aging of the polymer gel in air was accompanied by deterioration of the polymer characteristics. The electrochemical properties of poly(acetylene) films were studied in lithium–polymer and polymer–polymer cells using the films of various morphology aged under variable conditions. The model chemical cells exhibited the values of specific power and energy of up to 3 kW/kg and 420 (W h)/kg, respectively.