

УДК 541(64+13):539.2

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ МЕТАКРИЛОВОГО СОПОЛИМЕРА

© 2005 г. Т. И. Изак, Г. В. Лямина, Г. М. Мокроусов

Томский государственный университет
634050 Томск, пр. Ленина, 36

Поступила в редакцию 24.01.2005 г.
Принята в печать 29.06.2005 г.

Изучены структура и свойства гель-электролитов на основе сополимера метилметакрилата с метакрилатом калия, полиэтиленгликоля, одного из аprotонных донорных растворителей и трифторацетатов металлов. Исследованы электрическая проводимость электролитов, диапазон их электрохимической стабильности, возможность электровыделения металлов из их ионов в зависимости от природы и соотношения основных компонентов полимерной системы. Рассмотрены процессы, протекающие в полимере при контакте с рядом металлов, широко используемых в качестве электродных материалов (медь, платина, серебро, свинец, цинк, ртуть) в отсутствие и при наложении электрического поля.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительно увеличился объем исследований по созданию твердых полимерных электролитов, что обусловлено широкой областью их применения. В частности, они используются в литиевых источниках тока [1, 2], ионопроводящих мембранах и чувствительных элементах электрохимических датчиков [3, 4]. Для ряда твердых полимерных электролитов характерна низкая электрическая проводимость при комнатной температуре, что ограничивает возможности их применения. Значительного повышения проводимости (до 10^{-4} См/см) можно достичь введением в состав твердых полимерных электролитов неводных растворителей с последующим формированием пленки путем испарения части растворителя. Однако такой метод формования приводит к ориентации структурных элементов полимера и возникновению внутренних напряжений. Кроме того, пленки, полученные из раствора, характеризуются неоднородной слоевой структурой. Предложенные в работе [5] гель-электролиты лишены этих недостатков. Они обладают высокой электропроводностью и представляют собой многокомпонентные системы на основе сополимера метилметакрилата (**ММА**) с метакрилатом калия (**МАКК**), ПЭГ, одного из аprotонных донорных растворителей, таких как

ДМСО, ДМФА, пропиленкарбонат и ионогенные соли – трифторацетатов металлов. Будучи термообратимыми, они могут быть получены в виде тонких пленок из расплава.

Практическое использование твердых полимерных электролитов предполагает наличие непосредственного контакта между металлом (материалом электрода) и полимером. В связи с этим важное значение имеют исследования межфазных превращений на границе раздела металл–полимер, в том числе сорбции ионов металлов полимерным электролитом с образованием соединений различной степени прочности, деструкции макромолекул и т. д.

В настоящей работе исследованы структура и свойства (электрическая проводимость, диапазон электрохимической стабильности, возможность электровыделения металлов из их ионов) гель-электролитов на основе метакрилового сополимера в зависимости от природы и соотношения основных компонентов полимерной системы. Изучены процессы, протекающие в полимере при контакте с рядом металлов, широко использующихся в качестве электродных материалов (медь, платина, серебро, свинец, цинк, ртуть) в отсутствие и при наложении электрического поля.

E-mail: taina@mail.tomsknet.ru (Изак Татьяна Ивановна).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез гель-электролитов проводили в одну стадию методом радикальной термической полимеризации в блоке по методике [6], вводя все реагенты в полимеризуемую смесь и смешивая их в герметично закрытом сосуде. Все реактивы тщательно очищали от следов воды вакуумной перегонкой либо сушкой над P_2O_5 . Инициатор полимеризации – перекись бензоила.

Полимеризуемые смеси включают в себя до пяти компонентов, концентрация каждого из которых не может меняться произвольно. Поэтому в ходе предварительных исследований определяли концентрационные соотношения компонентов, позволяющие получить не расслаивающиеся на стадии полимеризации гель-электролиты с высокой электрической проводимостью. Дополнительное условие – отсутствие после полимеризации в системе следов непрореагировавших мономеров. Полимеризуемые смеси для приготовления исследованных гель-электролитов содержали 1.5 мл MMA, 0.1–0.4 г МАКК, 1 г ПЭГ 1000 (либо 0.75 г ПЭГ 300), 0.5–1.35 мл аprotонного донорного растворителя, 0.5–1.5 г CF_3COOLi . ПЭГ 300 использовался для приготовления гель-электролитов, не содержащих растворитель и CF_3COOLi .

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре "Specord M-80" в диапазоне 4000–200 см^{-1} . Образцы для исследований либо синтезировали в тонкостенной кювете, либо прессовали между пластинами КBr при 80°C.

Электрохимическую стабильность гель-электролитов и процессы выделения/растворения металлов изучали методом циклической вольтамперометрии на потенциостате ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8; скорость развертки 5 мВ/с. Вольтамперограммы регистрировали в трехэлектродной ячейке: индикаторный электрод – ртутно-пленочный; вспомогательный – платина. Измерения выполняли относительно платинового электрода сравнения.

Сорбцию ионов с поверхности металла полимером исследовали так. Полимерную пленку приводили в контакт с металлической пластиной (время контакта варьировали от 30 мин до 2 суток), затем помещали в трехэлектродную ячейку и регистрировали анодную вольтамперограмму

на полярографе ПУ-1. Таким образом контролировали количество ионов металлов, перешедшее в объем полимерного геля. Методика описана в работе [7].

Удельную электропроводность σ полимерных электролитов определяли между жидкими электродами, выполненными из галлиево-индийевой эвтектики, с помощью измерителя универсального Е7-11 на переменном токе 1000 Гц. Электронная составляющая электрической проводимости, найденная с помощью ионоблокирующих фильтров, не более 0.1%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Каждый из компонентов, вводимый в состав полимеризуемой смеси, играет определенную роль. Трифторацетат лития является ионогенной солью. Присутствие в составе соли катиона лития обусловлено требованиями к электролитам для литиевых источников тока. Выбор лиганда связан с тем, что введение ионов металлов в виде галогенкарбоксилатов в полимеризуемую смесь, содержащую мономеры акрилового ряда, не приводит к фазовому расслоению на стадии полимеризации [8]. Сополимер формирует сетчатую матрицу, удерживающую растворитель и обеспечивающую сплошность системы. Выбор метакрилата калия в качестве сомономера обоснован его наилучшей совместимостью с другими компонентами системы (по сравнению с акрилатными солями и метакрилатами натрия и лития). Это позволяет широко варьировать диапазон концентраций компонентов, при котором отсутствует фазовое расслоение на стадии полимеризации. Аprotонные донорные растворители обеспечивают высокую степень диссоциации соли. ПЭГ 1000 первоначально планировалось вводить как пластификатор для ослабления действия межмолекулярных сил, ограничивающих подвижность макромолекул и увеличения электропроводности. Однако в ходе эксперимента было отмечено немонотонное изменение электропроводности гель-электролитов при увеличении концентрации ПЭГ и фиксированной концентрации других компонентов системы. Подобные зависимости с двумя экстремумами наблюдали также для температуры стеклования T_c гель-электролитов, определенной нами по излому на кривых температурной зависимости электропроводности. Данные явления невозмож-

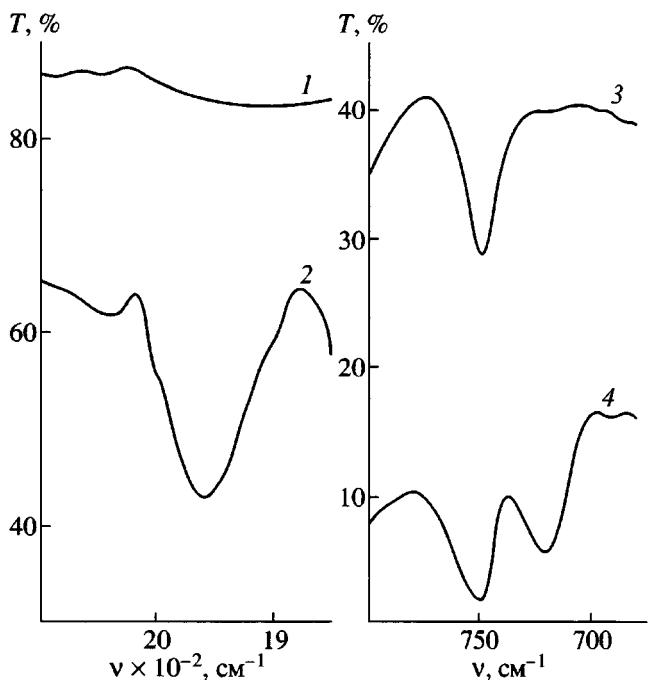


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров композиций:
1 – сополимер MMA с МАКК; 2 – то же и ПЭГ 300; 3, 4 – сополимер MMA с МАКК и ПЭГ 300 при соотношении [ПЭГ]: [МАКК] = 2 (3) и 0.25 (4).

но объяснить исходя из предположения о роли ПЭГ только как пластифицирующей добавки.

Мы предполагаем, что синтезированные материалы являются гель-электролитами, полимерная составляющая которых представляет собой трехмерную физическую сетку, образованную сополимером MMA с МАКК и ПЭГ. Координация концевых OH-групп ПЭГ осуществляется с кислородом COO⁻-группы МАКК. Для подтверждения данного предположения по аналогичной методике были синтезированы системы, состоящие из сополимера MMA с МАКК и ПЭГ, без добавления растворителя и ионогенной соли. На ИК-спектрах этих систем имеется широкая диффузная полоса в области 1950 см⁻¹, свидетельствующая об образовании сильных водородных связей (рис. 1, кривая 2). Такая полоса отсутствует как в ИК-спектре сополимера MMA с МАКК, не содержащего ПЭГ (рис. 1, кривая 1), так и в индивидуальном спектре ПЭГ. Поглощение, отвечающее колебаниям свободной группы COO⁻ в области 730 см⁻¹ уменьшается при увеличении соотношения [ПЭГ] : [МАКК] в системе и полностью исчезает при соотношении [ПЭГ] : [МАКК] = 2.

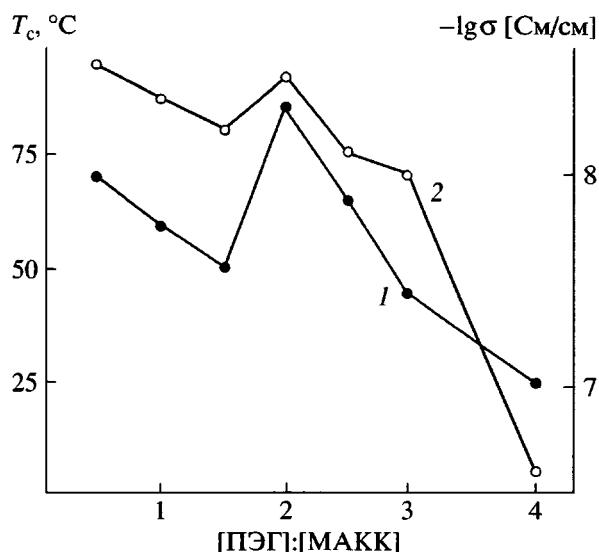


Рис. 2. Зависимость T_c (1) и удельной электропроводности σ (2) от соотношения компонентов системы.

При этом в области 745 см⁻¹ появляется дополнительная полоса, отвечающая колебаниям координированных групп COO⁻ (рис. 1, кривые 3, 4). Ростом концентрации свободных групп COO⁻ объясняется, вероятно, повышенная совместимость с другими компонентами системы МАКК, обладающего большей степенью диссоциации по сравнению с метакрилатами натрия и лития [9].

Для изученных полимерных систем была найдена связь между электрической проводимостью, T_c и составом (рис. 2). Экстремумы на зависимостях электропроводности и T_c от соотношения компонентов системы, по-видимому, объясняются тем, что при небольших концентрациях ПЭГ определяющим является эффект пластификации, обусловленной экранированием полярных групп сополимера. По мере повышения концентрации ПЭГ превалирующее влияние оказывает возрастающая плотность физической сетки, электропроводность при этом снижается, а T_c увеличивается. При соотношении [ПЭГ] : [МАКК] = 2 плотность сетки максимальна. Дальнейший рост количества ПЭГ по отношению к МАКК приводит к ее разрыхлению, увеличению σ и снижению T_c .

Для гель-электролитов, содержащих аprotонные донорные растворители, изменение концентрации ионогенной соли по отношению к растворителю также по-разному отражается на электропро-

водности. Когда все центры межмолекулярных взаимодействий, кроме водородных связей, образующих сетку, экранированы вследствие сольватации молекулами растворителя, гель-электролиты становятся термообратимыми и, подобно неводным электролитам, их электропроводность увеличивается с разбавлением (рис. 3, кривая 1). Плавление гель-электролитов происходит в диапазоне 80–100°C и не сопровождается термодеструкцией. Пленки, полученные из расплава, сохраняют свойства исходных образцов. Удельная электропроводность гель-электролитов достигает $(1\text{--}5) \times 10^{-4}$ См/см. Возрастание электропроводности с повышением концентрации соли для гель-электролитов с меньшим содержанием растворителя (рис. 3, кривая 2), объясняется тем, что недиссоциированные молекулы соли также могут экранировать центры межмолекулярных взаимодействий, пластифицируя полимерную сетку и способствуя тем самым увеличению электропроводности.

Данные по электровыделению металлов из неводных растворов в аprotонных донорных растворителях и электрохимической стабильности используемых в работе растворителей подробно представлены в литературе [10]. Однако с учетом того, что помимо соли и растворителя в состав гель-электролита входят метакриловый сополимер и ПЭГ, определение диапазона их электрохимической стабильности требует дополнительных исследований. Кроме того, для изучения возможности использования данных гель-электролитов в химических источниках тока аккумуляторного типа необходимо исследовать процессы электрохимического восстановления и окисления лития из ионов электролитной соли, включенных в полимерную матрицу.

Для выяснения возможности выделения лития и решения вопроса о диапазоне электрохимической стабильности гель-электролитов на основе метакрилового сополимера в их состав вводили растворители, заведомо стабильные в требуемом диапазоне потенциалов ($-2.5\text{...}-0.5$ В) и не реагирующие с литием. Использовали индикаторный ртутно-пленочный электрод, так как на нем литий восстанавливается при достаточно малых перенапряжениях. Циклические вольтамперограммы гель-электролитов с пропиленкарбонатом, ДМФА и ДМСО приведены на рис. 4а. Видно, что электровыделение лития в случае гель-электро-

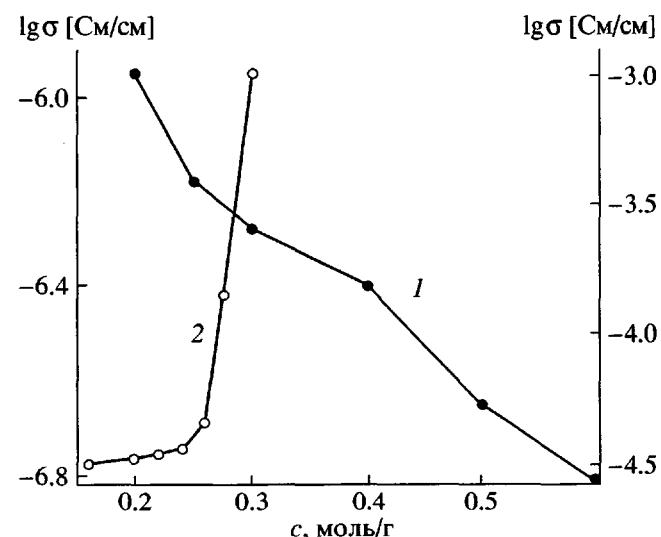


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности σ от концентрации соли по отношению к растворителю для гель-электролитов, содержащих 58 (1) и 21% ДМСО от массы сомономеров и ПЭГ (2).

литов с ДМСО (катодная ветвь) начинается при потенциалах $-2.2\text{...}-2.3$ В, а анодное растворение восстановленного металла около -2.0 В. Потенциалы электровыделения лития из исследованных гель-электролитов и диапазон их электрохимической стабильности мало отличаются от таковых для соответствующих неводных электролитов.

Обратимость электрохимического процесса и число электронов, участвующих в нем, были оценены по разности между потенциалом анодного пика и полулуника ($E_{n/2} - E_n$). Для обратимого одноэлектронного процесса эта величина при 25°C равна 0.056 В (формула Мацуда [11]). Полученные при скорости развертки потенциала 5 мВ/с значения $E_{n/2} - E_n$ таковы:

| Растворитель | ДМСО | ДМФА | Пропиленкарбонат |
|-----------------|------|------|------------------|
| $E_{n/2} - E_n$ | 0.07 | 0.10 | 0.06 |

Исходя из полученных значений разности потенциалов пика и полулуника, можно сделать вывод о том, что восстановление лития на ртутно-пленочном электроде из гель-электролитов, содержащих ДМСО и пропиленкарбонат, представляет собой обратимый одноэлектронный процесс. Гель-электролиты, наполненные ДМСО и пропиленкарбонатом, вследствие высокой электропроводности, электрической прочности и возможно-

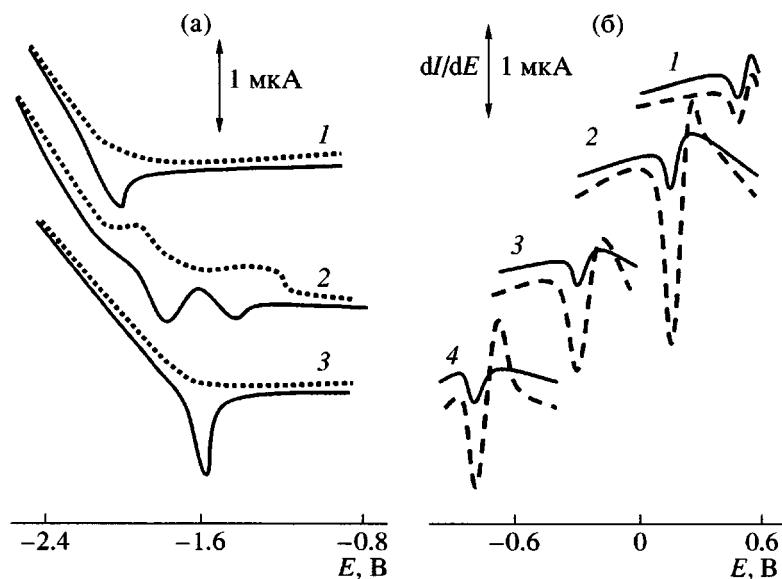


Рис. 4. а – Циклические вольтамперограммы гель-электролита с ДМСО (1), ДМФА (2) и пропиленкарбонатом (3), штриховые линии – катодная ветвь; б – дифференциальные анодные вольтамперограммы гель-электролита, содержащего ДМСО, контактировавшего с Ag (1), Cu (2), Pb (3), Zn (4) 30 мин (сплошные кривые) и 1 сутки (штриховые).

сти восстановления ионов лития можно использовать в качестве электролитов химических источников тока.

При использовании полимерных электролитов в качестве электрохимических сенсоров или устройств элионики необходимо учитывать, что при непосредственном контакте с металлическим электродом (без наложения потенциала) может наблюдаться перенос ионов металла в полимерную матрицу на расстояние до сотен микрометров от границы адгезионного контакта [12]. Металлы, сорбированные полимером, значительно меняют структуру и, как следствие, свойства гель-электролита. Это явление особенно характерно для переходных металлов. Было изучено взаимодействие метакрилового гель-электролита с рядом металлов (Pt, Ag, Hg, Al, Cu, Pb, Zn). После контакта с металлической пластиной полимерный гель помещали в электролитическую ячейку и регистрировали вольтамперограмму, на которой в случае перехода ионов металла в гель-электролит появлялся соответствующий отклик. Электрохимические сигналы не получены для гель-электролита, содержащего ДМСО, после его контакта с платиной, алюминием и ртутью, что свидетельствует об устойчивости указанных металлов в данной системе. Остальные металлы в той или иной степени взаимодействуют с поли-

мером (рис. 4б). Сорбция ионов серебра гель-электролитом незначительна, так как величина тока I , пропорциональная концентрации ионов, не зависит от времени контакта полимера с исследуемым металлом. Следовательно, серебро остается в поверхностных слоях геля. Ионы меди, свинца и цинка взаимодействуют с полимерным материалом более интенсивно: образец окрашивается в зеленый цвет после контакта с медью в течение 30 мин. При этом, по-видимому, в первую очередь осуществляется координация ионов металла молекулами растворителя, а затем образуется прочный комплекс с макромолекулами сополимера. Подобные комплексы хорошо изучены и описаны в литературе [13]. Роль растворителя заключается в переносе ионов металлов с поверхности в объем полимерной сетки.

Результаты вольтамперометрического исследования процесса сорбции от времени контакта полимера с металлами представлены на рис. 5. Зависимость величины тока анодного растворения металлов от времени сорбции не выходит на насыщение, как можно было ожидать: после достижения максимума ток падает. Падение тока связано с изменением первоначальных свойств гель-электролита. Ионы металлов “сшивают” макромолекулы, что сопровождается увеличением плотности сетки и выходом избытка раствори-

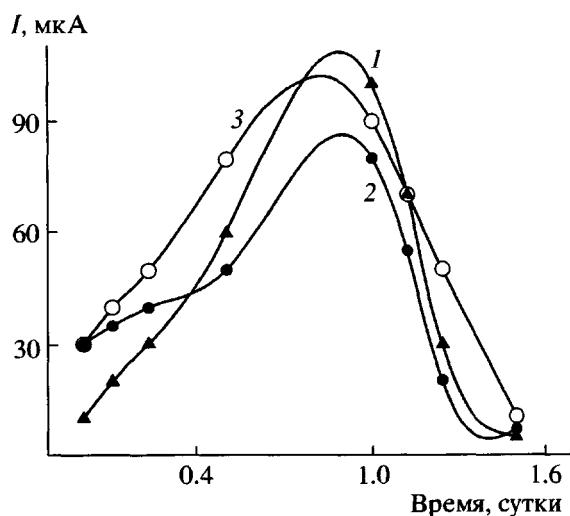


Рис. 5. Изменение тока окисления Cu (1), Pb (2) и Zn (3) на фоне полимерного электролита MMA-МАКК-ПЭГ-ДМСО- CF_3COOLi после его контакта с металлами.

теля из матрицы. Сопротивление электролита возрастает, что приводит к уменьшению тока. Медь, цинк и свинец нельзя использовать в качестве элементов, составляющих ячейки с ионопроводящим полимерным гелем. Для гель-электролитов, содержащих пропиленкарбонат, ДМСО и ДМФА, полученные зависимости имеют один и тот же характер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Грудянов И.И. Химические источники тока с литиевым анодом. М.: Энергоатомиздат, 1992.
2. Сыромятников В.Г., Паскаль М.П., Машкин О.А. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 3. С. 265.
3. Изак Т.И., Мокроусов Г.М. М., 1998. 12 с. – Деп. в ВИНТИ 06.04.98.
4. Лямина Г.В., Князева Е.П., Мокроусов Г.М. // Журн. прикл. химии. 2003. № 23. С. 56.
5. Мокроусов Г.М., Лямина Г.В. Заявка на пат. № 2004115455 Россия. 2004.
6. Изак Т.И., Мокроусов Г.М., Криворотов Н.П., Лямина Г.В., Бабкина О.В. // Электронная пром-сть. 2002. № 3. С. 297.
7. Лямина Г.В., Изак Т.И., Коршикова Н.М., Князева А.А., Терешин В.А., Водянкина О.В., Мокроусов Г.М. // Вестн. Казахского нац. ун-та. Сер. хим. 2003. № 3. С. 209.
8. Мокроусов Г.М., Вайтулевич Е.А., Гавриленко Н.А., Изак Т.И., Зарецкая Т.В. // Электронная пром-сть. 1998. № 1–2. С. 74.
9. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988.
10. Фиалков Ю.Я., Грищенко В.Ф. Электровыделение металлов из неводных растворов. Киев: Наукова думка, 1985.
11. Галиус З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974.
12. Егоренков Н.И., Кузавков А.И., Лин Д.Г. // Модификация полимерных материалов. Рига: Изд-во Рижского политехн. ин-та, 1985. С. 27.
13. Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988.

Structure and Properties of Gel Electrolytes Based on a Methacrylic Copolymer

T. I. Izaak, G. V. Lyamina, and G. M. Mokrousov

*Tomsk State University,
pr. Lenina 36, Tomsk, 634050 Russia*

Abstract—The structure and properties of gel electrolytes based on a methyl methacrylate–potassium methacrylate copolymer, poly(ethylene glycol), an aprotic donor solvent, and metal trifluoroacetates were investigated. The electric conductivity of the electrolytes, the range of their electrochemical stability, and the feasibility of electrowinning of metals from their ions were studied depending on the nature and the ratio of basic components of a polymer system. Processes occurring in the polymer in the contact some metals that are widely used as electrode materials (copper, platinum, silver, lead, zinc, and mercury) in the absence and in the presence of electric field are considered.