

УДК 541(64+13):539.2

КОМПОЗИТ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА С ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ¹

© 2006 г. Л. И. Ткаченко, А. П. Лисицкая, О. С. Рощупкина,
Г. И. Зверева, А. В. Крестинин, О. Н. Ефимов

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

Поступила в редакцию 28.12.2005 г.

Принята в печать 27.02.2006 г.

Получен композиционный материал, состоящий из одностенных углеродных нанотрубок (2.4 мас. %), покрытых полиацетиленом. Полиацетилен, синтезированный непосредственно на одностенных углеродных нанотрубках, является бездефектным длинноцепочечным полимером, состоящим из транс- и цис-звеньев достаточной протяженности (60% транс- и 40% цис-изомеров). Увеличению электропроводности вблизи порога перколяции соответствует значительное ускорение процессов интеркаляции–деинтеркаляции Li^+ . Полиацетиленовый слой на одностенных углеродных нанотрубках выполняет роль электрохимически активной ионопроводящей мембранны для транспорта катионов Li^+ к поверхности нанотрубок.

ВВЕДЕНИЕ

Проводимость полисопряженных полимеров на 8–10 порядков выше после химической обработки или после электрохимического восстановления – окисления. Процесс сопровождается внедрением противоиона в полимерную матрицу. Противоион компенсирует положительный заряд полимерных цепей (окисление, *p*-проводимость) или отрицательный (восстановление, *n*-проводимость). Однако после допирования полимеры *p*-типа деградируют в результате окислительно–восстановительных реакций в полимерной матрице [1], полимеры *n*-типа (после допирования щелочными металлами) окисляются на воздухе.

В работе [2] было показано, что введение в исходный полиацетилен добавок электропроводящего наполнителя – графита, одностенных и многостенных углеродных нанотрубок (**ОНТ** и **МНТ** соответственно) при механическом смешении резко увеличивает проводимость и устойчивость на воздухе. Этот эффект в работах [2, 3] был назван “физическим” допированием. Перколяцион-

ный порог для композитов полиацетилен–ОНТ [2] приближается к 3 об. % и несколько ниже, чем при наполнении графитом. Увеличение проводимости до 10^{-1} – 10^0 См см^{-1} авторы объяснили инжекцией электронов от частиц наполнителя. Согласно работе [4] из расчетных данных следует, что между цепью полиацетилена и стенкой ОНТ возникает область увеличенной плотности заряда. В работе [5] показано, что увеличение электропроводности в композитах полиацетилена с графитом сопровождается изменением электрохимических свойств при допировании–дедопировании катионами Li^+ .

В связи с перспективностью использования полиацетиленена и композитов на его основе в качестве электродных материалов для накопителей энергии (литиевые аккумуляторы, конденсаторы) цель данной работы – получение композита полиацетилен–ОНТ методом полимеризационного наполнения [6] и исследование процессов электрохимической интеркаляции и деинтеркаляции лития в эти композиты.

Известно, что при полимеризации пропилена непосредственно на графите, обработанном катализатором Циглера–Натта, получаются композиты, в которых размер частиц графита и расстояние между ними значительно уменьшаются по

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32692).

E-mail: efimov@icp.ac.ru (Ефимов Олег Николаевич).

сравнению с механической смесью [7]. Поскольку в действительности ОНТ представляют собой жгуты из переплетенных трубок [8], можно ожидать, что при использовании этого метода межфазная поверхность между ОНТ и полиацетиленом увеличится, что приведет к улучшению электрохимических характеристик композита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Одностенные углеродные нанотрубки были приготовлены методом дугового разряда и очищены от сопутствующих продуктов синтеза (катализатор, сажевые частицы, аморфный углерод) до получения материала с массовым содержанием нанотрубок 80–90% [9]. Основную долю примеси в конечном продукте составляли микрочастицы графита.

Микрофотография материала приведена на рис. 1.

Синтез полимеризационнонаполненного композита полиацетилен–ОНТ

Одностенные углеродные нанотрубки предварительно вакуумировали при 150°C в течение 2 ч. В вакуумированную и заполненную аргоном реакционную колбу при интенсивном перемешивании вводили компоненты катализатора Циглера–Натта Al (*i*-C₄H₉)₃ и Ti (OBu)₄ в соотношении [Al] : [Ti] = 4 : 1 [10]; [Ti] = 3 × 10⁻³ моль/л в толуольном растворе. ОНТ в токе сухого аргона переносили в реакционную колбу с приготовленной катализитической смесью. Содержимое реакционной колбы обрабатывали ультразвуком в течение 30 мин. Затем реактор подсоединяли к установке, вакуумировали и вводили при интенсивном перемешивании очищенный сухой ацетилен. Давление мономера в ходе полимеризации поддерживали равным 300 мм рт. ст. Реакцию прекращали после того, как объем введенного в реакцию ацетиlena в пересчете на массу получившегося полиацетилен приводил к заданному соотношению ОНТ : полиацетилен. Реакционную массу переносили в воронку с фильтром и промывали толуолом до тех пор, пока растворитель, прошедший через слой композита, не становился бесцветным. Все операции проводили в аргоновой атмосфере. Порошкообразные композиты сушили вакуумированием до постоянного веса. Были получены композиты: K-1 (0.8 мас. % ОНТ) и K-2 (2.4 мас. %

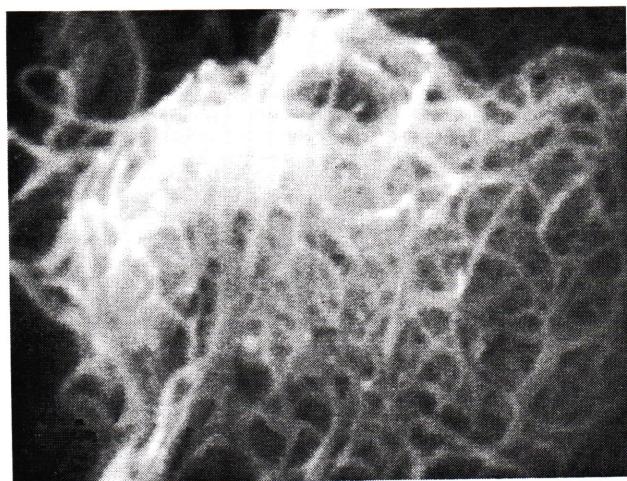


Рис. 1. Микрофотография ОНТ. Увеличение 40000.

ОНТ). Для сравнения получали чистый полиацетиленовый порошок, свободный от нанотрубок, согласно приведенной методике.

Электрохимическое поведение образцов исследовали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в 1 M LiPF₆ в смеси этиленкарбонат–диэтилкарбонат–диметилкарбонат (1 : 1 : 1) в трехэлектродной тефлоновой ячейке со вспомогательным электродом из литиевой фольги, напрессованной на никелевую сетку. В качестве электрода сравнения использовали также металлический литий. Рабочий электрод, расположенный между вспомогательным электродом и электродом сравнения, отделяли полипропиленовым сепаратором Celgard^R. Площадь видимой поверхности рабочего электрода составляла 1 см². Композитные материалы и полиацетиленовый порошок (20–25 мг) напрессовывали на никелевую сетку без полимерного связующего при давлении 350 МПа. В связи с чувствительностью ПА и лития к кислороду и влаге сборку ячеек выполняли в боксе с аргоном, снабженном перчатками. Потенциалы приведены относительно литиевого электрода сравнения. ЦВА снимали, используя потенциостат ПИ-50-1 с программатором ПР-8.

ИК-спектры поглощения полиацетиленового порошка и композитов регистрировали на спектрофотометре “Specord IR-75”, образцы готовили в вазелиновой эмульсии.

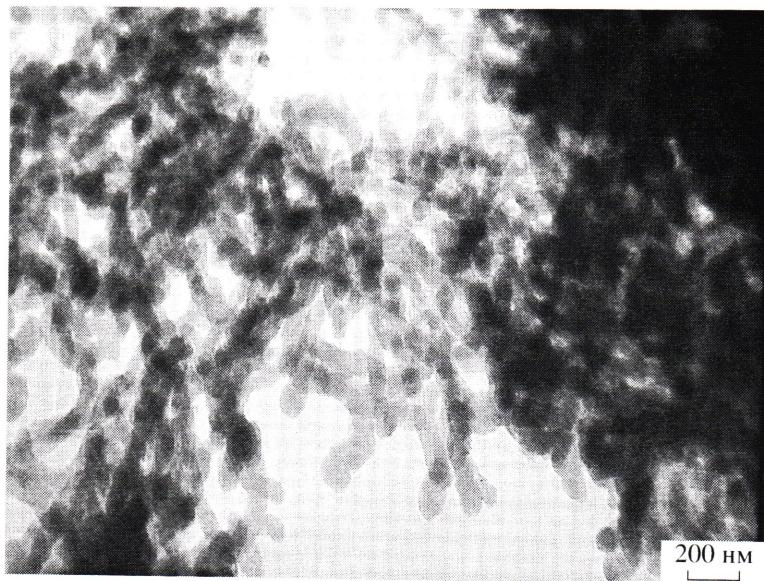


Рис. 2. Микрофотография композита К-2.

Для характеристики морфологии композитов снимали микрофотографии на просвечивающем электронном микроскопе "JEM-100 CX".

Электропроводность исходного полиацетилена и композитов на постоянном токе σ_{dc} измеряли четырехэлектродным методом [11]. Электроды приклеивали к образцу проводящим серебряным kleem с собственной электропроводностью 10^4 ($\Omega \text{ см}$) $^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На микрофотографии композита К-2 (рис. 2) можно видеть, что он состоит из ОНТ, покрытых полиацетиленовой оболочкой. Средний диаметр структурных единиц композита ~80 нм. Между трубками, покрытыми полимером, свободный полиацетилен не наблюдается. Это указывает на то, что полимеризация проходит исключительно на ОНТ, по-видимому, за счет адсорбции катализических центров на внешней поверхности одностенных нанотрубок. Введение ОНТ в катализическую смесь не влияет на высокий выход полимера (96%), но в присутствии ОНТ при синтезе К-2 продолжительность реакции удваивается. Возможно, катализатор образует комплекс с нанотрубками, имеющий более низкую катализическую активность. Объем композитов в 2–2.5 раза больше, чем объем полиацетиленового порошка такой же массы, что связано с рыхлой упаковкой частиц композита. Обращает на себя внимание быстрая отмыка композитов от катализатора.

Для сравнения, гораздо больший объем толуола, прошедший через слой полиацетиленового порошка на фильтре, все еще имеет желтоватую окраску, по-видимому, из-за вымывания низкомолекулярных растворимых фракций полиацетилена. Поскольку содержание остатков катализатора в полиацетиленовом порошке и композите одно и то же (Al – 0.41 мас.%; Ti – 0.20 мас. %), можно думать, что в присутствии ОНТ либо получается полиацетилен с более высокой молекулярной массой, либо олигомерные цепочки полимера в композитах прочно адгезированы к внешней поверхности нанотрубок за счет очень хорошего взаимодействия с ОНТ. Одностенные нанотрубки, покрытые полиацетиленом и пронизывающие весь композит, образуют нанопористую трехмерную сетку, которая обеспечивает большую площадь поверхности.

ИК-спектры полиацетилена и композитов

ИК-спектры исходного полиацетилена и композитов К-1 и К-2 представлены на рис. 3. На них присутствуют полосы поглощения двух конформеров полиацетилена ($\sigma_{\perp\text{CH}}$ при 1005 cm^{-1} , характерная для *транс*-полиацетилена, $\sigma_{\perp\text{CH}}$ при 715 cm^{-1} – для *цик*-полиацетилена). Из сравнения этих спектров можно заключить, что в К-2 увеличивается интенсивность всех полос поглощения, характерных для бездефектных длинных цепочек полиацетилена в полиацетиленовой пленке

(транс $\delta_{\perp CH} = 1005 \text{ см}^{-1}$; цис $\delta_{\perp CH} = 737 \text{ см}^{-1}$ и полоса 440 см^{-1} , соответствующая скелетным колебаниям углеродной цепи – κ_{CCC}) [10].

Таким образом, для образца К-2 с более высоким содержанием ОНТ характерен бездефектный длинноцепочечный полиацетилен, состоящий, по-видимому, из транс- и цис-звеньев достаточной протяженности (60% транс- и 40% цис-изомеров из соотношения относительных интенсивностей полос поглощения I_{1005}/I_{737}). Такая ситуация возникает при получении высокоупорядоченного полиацетиlena в вязких средах [12], когда скорость роста полиацетиленовых цепей сопоставима со скоростью кристаллизации их в твердую фазу.

Электрохимическое поведение редокс-пары Li/Li^+ на композитных электродах

Поведение редокс-пары Li/Li^+ как в полиацетиленовом, так и в композитных электродах удобно изучать методом ЦВА в интервале потенциалов от 0 до 3 В при скорости развертки потенциала 1–5 мВ/с. В работах [13, 14] исследовали процессы интеркаляции и деинтеркаляции лития в материал из ОНТ с целью оценки возможностей их применения в качестве электродных материалов для суперконденсаторов и литий-ионных аккумуляторов. Было установлено, что литий способен практически обратимо внедряться в ОНТ. Аналогичными свойствами обладает и полиацетилен, в котором интеркаляция и деинтеркаляция Li^+ происходит в пространстве между полимерными цепями [15].

Для исходного полиацетиlena в первом цикле на ЦВА (рис. 4а) наблюдаются два катодных пика с $E = 1.8$ и 1 В, которые в последующих циклах уменьшаются, причем пик с $E = 1.8$ В исчезает вообще. Природа этого пика может быть связана с такими необратимыми процессами, как цис-транс-изомеризация в полиацетилене [16]. В области более отрицательных потенциалов наблюдается катодный пик с $E = 0.38$ В. На анодной ветви ЦВА заметны слабо выраженные широкие пики при $E = 1.1$, 1.54 и 1.90 В. Согласно работе [15], пары редокс-пиков 0.38, 1.10 и 1.00, 1.54 В можно отнести к электродному внедрению и удалению Li^+ в полиацетилен. Скорость этих процессов, о которой можно судить по высоте соответствующих максимумов токов, невелика. При циклиро-

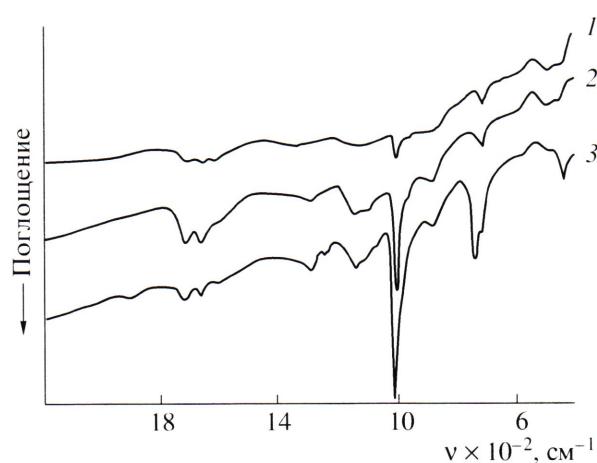


Рис. 3. ИК-спектры поглощения: 1 – полиацетилен, 2 – К-1, 3 – К-2.

вании как катодные, так и анодные токи уменьшаются. Значительная размытость пиков может быть обусловлена переходами между несколькиими фазами внедрения Li^+ .

ЦВА для композитного электрода К-1 (рис. 4б) снимали при той же скорости развертки потенциала 5 мВ/с, что и для полиацетиlena. Катодные пики наблюдаются при 1.95, 0.88 и 0.32 В, анодные пики – при 2.36, 1.60 и 1.08 В. Пара пиков при 0.32, 1.08 В, соответствующая внедрению и удалению Li^+ в полиацетилене, ярко выражена ($I_k = 140 \text{ мА}$ при $E_k = 0.32 \text{ В}$, $I_a = 87 \text{ мА}$ при $E_a = 1.08 \text{ В}$). При одной и той же массе электродов для полиацетиlena эти токи ниже ($I_k = 100 \text{ мА}$ при $E_k = 0.38 \text{ В}$, $I_a = 44 \text{ мА}$ при $E_a = 1.10 \text{ В}$). ЦВА для К-1 более устойчива по сравнению с чистым полиацетиленом. Высота пиков незначительно убывает в первых трех циклах и в дальнейшем не меняется.

При увеличении содержания ОНТ в композите К-2 циклическая вольтамперограмма свидетельствует о резком изменении электрохимических свойств (рис. 4в) и имеет ряд особенностей по сравнению с полиацетиленом и К-1. При скорости развертки 1 мВ/с (только такая скорость позволяет получить вольтамперограмму с четко выраженными пиками) токи внедрения Li^+ при $E_k = 0.30 \text{ В}$ в 50 раз больше по сравнению с исходным полиацетиленом, что свидетельствует о значительных изменениях в структуре последнего, обусловленных особенностями роста полиацетиленовых цепей на внешней поверхности ОНТ.

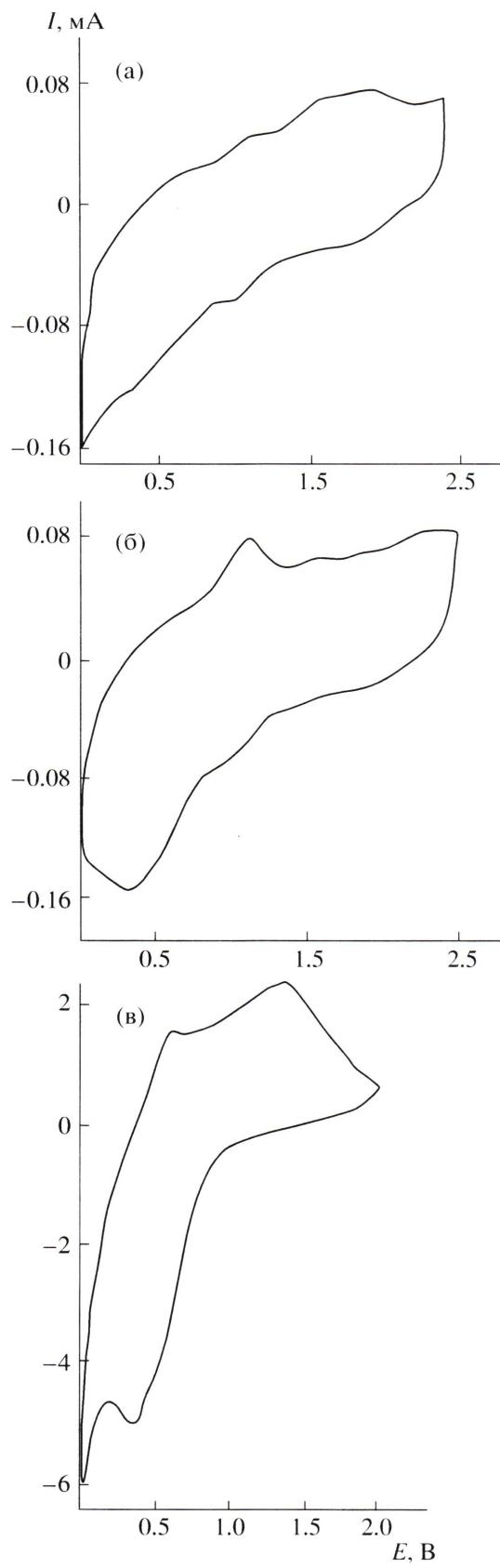


Рис. 4. ЦВА полиакетиlena (а), композитов К-1 (б), К-2 (в). Скорость развертки потенциала 5 (а, б) и 1 мВ/с (в).

Отсутствие катодного пика в области 1.95–1.80 В указывает на полный переход ПА в *транс*-форму. Композит К-2 представляет собой бесконечный кластер с большой площадью поверхности, образуемой одностенными нанотрубками, покрытыми полиакетиленовым слоем с повышенной электронной плотностью, что и приводит к увеличению электрохимической активности.

Особенностью электрохимического поведения композита К-2 является появление нового пика на анодной ветви при 0.50 В, которому соответствует катодный пик в области 0–0.15 В. Эта пара пиков может быть отнесена к интеркаляции и деинтеркаляции Li^+ в ОНТ через слой полимера, покрывающий трубы [14]. Можно думать, что полиакетиленовый слой на ОНТ выполняет роль ионопроводящей мембранны для транспорта катионов Li^+ к поверхности ОНТ. Циклические вольтамперограммы, приведенные для полиакетиlena и композитов, действительно свидетельствуют о том, что существенный рост тока на катодной и анодной ветвях наблюдается при исследовании образца с содержанием ОНТ 2.4 мас. %. Значения проводимости на постоянном токе, измеренные четырехэлектродным методом на прессованных образцах, составляют 5×10^{-10} (полиакетилен), 8.2×10^{-9} (К-1) и 1.8×10^{-7} ($\Omega \text{ см}$) $^{-1}$ (К-2). Сравнительно небольшой рост проводимости при увеличении содержания ОНТ в композитах по сравнению с механическим смешиванием компонентов, по-видимому, обусловлен изолирующим влиянием толстой полиакетиленовой оболочки, которая препятствует прямым контактам нанотрубок. Именно поэтому эффект роста проводимости более отчетливо проявляется при электрохимических измерениях, когда происходит допирирование полиакетиlena катионами лития, и полиакетилен переходит в проводящее состояние.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что полученный композиционный материал К-2 обладает устойчивостью при проведении более 10 циклов интеркаляции–деинтеркаляции Li^+ и высокой емкостью по сравнению с исходным полиакетиленом. Покрытые полиакетиленом одностенные нанотрубки образуют нанопористую трехмерную сетку, которая обеспечивает большую площадь поверхности в композите и может адаптироваться к изменению объема при интеркаляции–деинтеркаляции Li^+ ,

что позволяет избежать разрушения электрода и обеспечивает стабильную емкость при циклировании.

Авторы выражают благодарность И.А. Чмутину за измерение проводимости композитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штейнберг В.Г., Шумм Б.А., Зуева А.Ф., Ерофеев Л.Н., Ефимов О.Н. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313. № 2. С. 389.
2. Chmutin I.A., Ponomarenko A.T., Krinichnaya E.P., Kozub G.I., Efimov O.N. // Carbon. 2003. V. 41. № 7. P. 1391.
3. Coleman J.N., Curran S., Dalton A.B., Davay A.P., Carty B., Blau W., Barclie R.C. // Synth. Met. 1999. V. 102. № 1–3. P. 1174.
4. McIntosh G.C., Tomanek D., Park Y.W. // Phys. Rev. 2003. V. 67. P. 125419.
5. Чмутин И.А., Козуб Г.И., Пономаренко А.Т., Данильчук Т.Н., Белов Д.Г., Ефимов О.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 861.
6. Ениколопян Н.С., Дьячковский Ф.С., Новокишионова Л.А. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1982. С. 3.
7. Галашина Н.М., Григоров Л.Н., Шклярова Е.И., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270. № 2. С. 351.
8. Раков Э.Г. // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 934.
9. Krestinin A.V., Kiselev N.A., Raevski A.V., Ryabenko A.G., Zakharov D.N., Zvereva G.I. // Eurasian Chem. Tech. J. 2003. V. 5. P. 7.
10. Ito T., Shirakawa H., Ikeda S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1974. V. 12. № 1. P. 11.
11. Borisov Yu.V., Grinev V.G., Kudinova O.I., Novokishonova L.A., Tarasova G.M., Ponomarenko A.T., Tchmutin I.A., Ryvkina N.G., Shevchenko V.G. // Acta Polymerica. 1992. B. 43. № 2. S. 131.
12. Naarmann H., Theophilou N. // Synth. Met. 1987. V. 22. № 1. P. 1.
13. Claye A. S., Fischer J.E., Huffman C.B., Rinzler A.G., Smalley R.E. // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. № 8. P. 2845.
14. Скундин А.М., Кулова Т.Л., Крестинин А.В., Зверева Г.И. // Тез. докл. III Междунар. конф. "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология". М.: МГУ, 2004. С. 208.
15. Wuckel L., Schwarzenberg M., Bartl A., Doge H.-G. // Mater. Sci. Forum. 1987. V. 21. P. 139.
16. Jow T.R., Shaclette L.W. // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. № 3. P. 541.

Preparation of a Polyacetylene Composite with Single-Walled Carbon Nanotubes and Study of Its Electrochemical Properties

**L. I. Tkachenko, A. P. Lisitskaya, O. S. Roshchupkina,
G. I. Zvereva, A. V. Krestinin, and O. N. Efimov**

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—A composite material consisting of single-walled carbon nanotubes (2.4 wt %) covered by polyacetylene has been prepared. Polyacetylene synthesized directly on single-walled carbon nanotubes is a defectless long-chain polymer composed of *trans* and *cis* units with a sufficient length (60% *trans* and 40% *cis* isomers). An appreciable acceleration of the lithium ion intercalation–deintercalation corresponds to an increase in the conductivity of the composite material near the percolation threshold. The polyacetylene layer on single-walled carbon nanotubes plays the role of an electrochemically active ion-conductive membrane suitable for the transport of Li⁺ cations to the surface of nanotubes.