

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹ ՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №1-2, 2000 Химический журнал Армении

УДК 541.13

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

А. А. МАТНИՍՅԱՆ, Գ. Վ. ԱՄԲԱՐՇՄՅԱՆ և Ս. Մ. ՎԱՐՉԱՔԵՏՅԱՆ

Ереванский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений

Поступило 2 VI 1999

Получен полиацетилен на модифицированном катализаторе  $\text{Co}(\text{NO}_2)_2\text{-NaBH}_4$  с низким содержанием структурных дефектов и высокой стабильностью. Концентрация дефектов, связанных с наличием  $\text{SP}^3$  атомов углерода, в сумме не превышает 0,3 мол.%. Количественно охарактеризованы дефекты, приводящие к нарушению сопряжения, и морфологические изменения структуры полимера в зависимости от условий получения, хранения и переработки. Изучены электрохимические свойства пленок полиацетилена на литий-полимерных и полимер-полимерных ячейках. Построены макеты химических источников тока, исследованы их характеристики. Получены значения емкости, циклируемости, мощности – 3  $\text{kBm/kg}$  и удельной энергии – 420  $\text{Bm-час/kg}$ , которые позволяют оценить перспективность применения стабильного малодефектного полиацетилена в обратимых химических источниках тока.

Рис. 4, табл. 1, библиографических ссылок 15.

Возможность применения полимеров с системой сопряженных связей для электроники и электротехники стала наиболее актуальной в последние годы. Анализ многочисленных работ показал, что можно выделить наиболее перспективные направления по использованию органических полимерных полупроводниковых материалов для создания дешевых, легких и экологически чистых химических источников тока (ХИТ) [1-7], высокочастотных конденсаторов [5], фото- и фотоэлектрохимических преобразователей [8]. За последние годы ряд фирм усиленно разрабатывает новые типы ХИТ на основе таких материалов, как полианилин, полиацетилен, полипиррол и др. Некоторые, в основном первичные источники тока, уже выпускаются в промышленных масштабах [2,9]. Перспективность этих полимеров обусловлена возможностью создания перезаряжаемых ХИТ с использованием в качестве электродов пленок, способных многократно электрохимически окисляться и восстанавливаться.

Основной проблемой в создании электродов для ХИТ является получение стабильных малодефектных материалов строго заданной морфологии, формирование пленок и микропористых пластин. Вследствие высокой реакционной способности полимеров с системой сопряженных связей не только к различными реагентам, но и к собственным молекулам, а также чувствительность структуры и морфологии полимеров к условиям получения и переработки [10-11], эта задача требует специального исследования. Многочисленные работы посвящены исследованиям электрохимических свойств полиацетиленовых пленок, полученных на каталитической системе Циглера-Натта [1-7]. Практически не исследованы в указанном направлении полимеры, синтезированные с применением более дешевых и доступных катализаторов на основе металлов восьмой группы — кобальта или никеля в сочетании с восстановителями.

Целью работы является получение полиацетилена на новых модифицированных катализаторах определенной морфологии с низкой контролируемой концентрацией структурных дефектов, исследование электрохимических характеристик малодефектных пленок и оценка возможности применения их в ХИТ.

### Результаты и их обсуждение

Полученный в экспериментальных условиях стереорегулярный полиацетилен, по данным сканирующей электронной микроскопии, состоит из однородных фибрил диаметром 300-350 А (рис.1), плотность прессованных пленок находится в пределах 0,8-1,0 г/см<sup>3</sup>. Свежий полимер при температуре ниже -10°C сохраняет исходную морфологию несколько дней, при дальнейшей выдержке наблюдается появление небольшого количества более крупных образований с диаметром до 1000 А, которые легко разрушаются при механической или ультразвуковой гомогенизации полимера и формировании электродов. При старении полимера на воздухе при температуре -10°C в течение более 20 сут происходит межмолекулярная сшивка, морфологические изменения постепенно становятся необратимыми — наблюдаются появления более крупных образований — сферолитов, утолщение и разрывы фибрил (рис.1б,в), что отражается на качестве пленок. Теряется их однородность, появляются трещины, увеличивается деформируемость при сушке. Характер морфологических изменений зависит также от особенностей материала подложки. Из полимера, выдержанного более двух месяцев, приготовление пленок и формирование электродов со стабильными свойствами не удается.

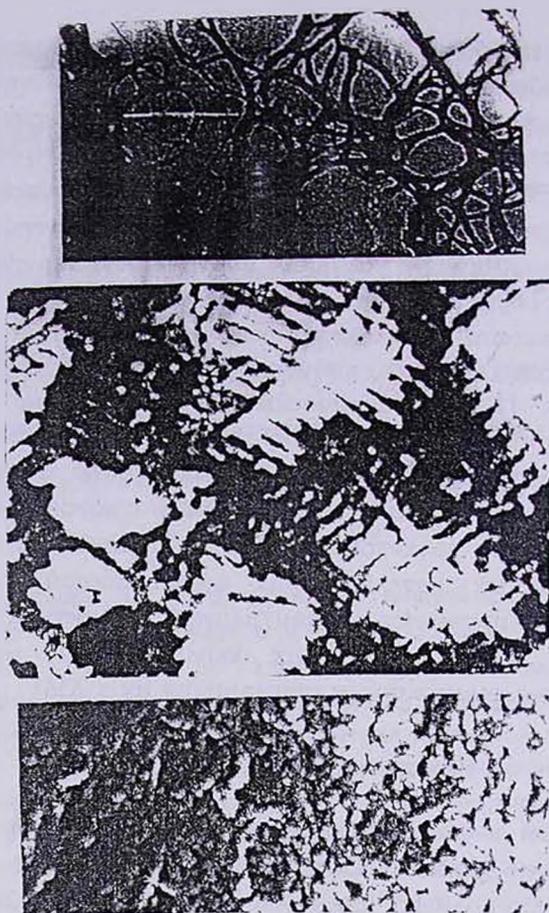


Рис. 1. Морфологические изменения структуры полиацетилена при старении:  
а — исходный, б — после 10 дней, в — через 30 дней.

Анализ концентрации "химических" дефектов в исходном полимере, по данным ИК и ЯМР спектров, показал, что концентрация дефектов, связанных с наличием метиленовых групп, не превышает 0,3 мол.%, дефекты, образованные за счет разветвления цепей, оцениваются менее 0,5 мол.% [10,15]. Дефекты, связанные с процессом окисления полиацетилена, наличие карбонильных, карбоксильных и пероксидных групп после выделения и очистки исходного полимера не превышают 1 мол.% и увеличиваются до 3 мол.% в течение 10 дней хранения на воздухе при температуре  $-5^{\circ}\text{C}$  [12]. Количество дефектов, связанных с деформацией цепей, при переработке полиацетилена не учитывали. К сожалению, полученные данные не позволяют однозначно оценить поведение материала при окислительно-восстановительных реакциях в зависимости от циклов окисления и восстановления. Для оценки каче-



В конце заряда ток не падает до нуля, остаточный ток обусловлен обратимостью реакции допирования и примесями [6], возможно также, что это связано с химическим взаимодействием полнацетилена с допантами при высоких степенях допирования. ЭДС ячейки при заряде растет, достигая значения 3,85 В, и начинает уменьшаться до 3,65 В после отключения заряда, что объясняется распределением допанта по толщине пленки [13]. Полученные характеристики незначительно изменяются в последующих циклах заряда и разряда, что подтверждает обратимость ОВ процесса.

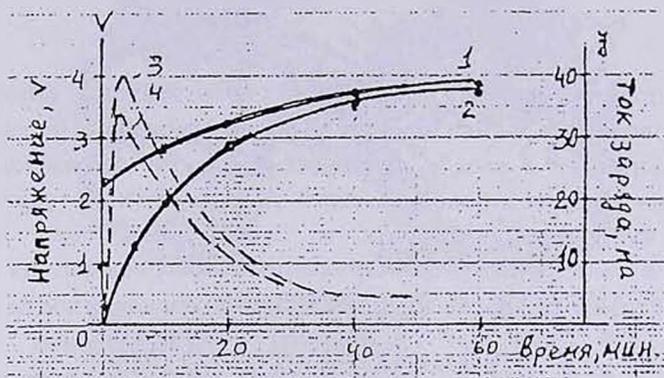


Рис.3. Зарядные характеристики элемента: напряжение заряда для ячеек типа Li/ПА (1), ПА/ПА (2); ток заряда для ячеек типа Li/ПА (3), ПА/ПА(4).

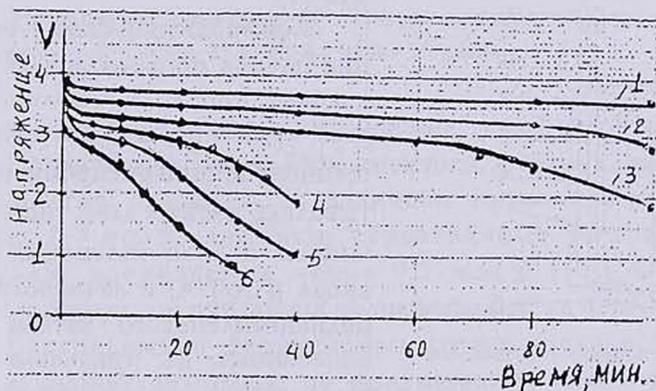


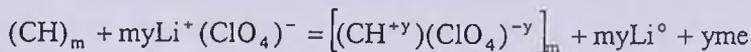
Рис.4. Зависимость разрядных характеристик элемента от нагрузки: для ячеек типа Li/ПА; R=60 ком (1), R=30 ком (2), R=5 ком (3). для ячеек типа ПА/ПА, R=5 ком (4), R=3 ком (5), R=3 ком (6).

В случае, когда в ячейке используется в качестве анода металлический литий, электрохимическая реакция заряда запишется:

на аноде:  $(\text{CH})_m = (\text{CH}^{+y})_m + mye^-$

на катоде:  $my\text{Li}^+ + mye^- = my\text{Li}^0$

суммарная реакция:



По существу, это — реакция заряда аккумулятора, обратная реакция характеризует процесс разряда. Зарядные кривые литий-полиацетиленовых ячеек несколько отличаются, т.к. имеют начальную ЭДС порядка 2,6-2,7 В. Это связано с электрохимической реакцией восстановления полимера литием с образованием *n*-типа спонтанно допированного полиацетилена. На химическом языке это означает, что в ячейке, по-видимому, происходит реакция лития с полимером с образованием литийорганического соединения. Это очень важно для понимания механизма саморазряда элемента. Плотность тока разряда в различных конструкциях ячеек достигает при плотности пленок 0,9 г/см<sup>3</sup> значения 12 мА/см<sup>2</sup> при начальном напряжении 2,5 В. При весе полимера 10 мг можно подсчитать удельную мощность элемента  $E = U/g$ , откуда  $E = 12 \times 2,5 \times 100 = 3000$  Вт/кг, что уже превышает аналогичные показатели существующих аккумуляторов [7,13]. Полученные результаты легко можно объяснить, учитывая, что истинная поверхность электродов равна порядка 60 м<sup>2</sup>/г полимера при диаметре фибрилл 300 А. Удельная мощность для пленок с плотностью 0,4 г/см<sup>3</sup> достигает значения 30 кВт/кг [3]. Исходя из полученных разрядных кривых можно подсчитать и другие характеристики ХИТ для исследуемых ячеек (табл.). Емкость элемента равна  $\int I(t)dt$ , а энергия разряда —  $W = \int U(t)I(t)dt$ . В случае разряда при постоянной нагрузке, подставляя вместо *I* его значение  $U/R$ , получим следующее уравнение для расчета:

$$W = \int U^2 dT / R,$$

где *U* — потенциал ячейки, *R* — сопротивление разрядной нагрузки.

Экспериментально полученные значения энергии находятся в пределах 1,6 мВт·час для ячеек типа ПА/ПА и 4 мВт·час для ячейки типа Li/ПА. Емкость ячейки увеличивается с уменьшением тока разряда или увеличением сопротивления разрядной нагрузки (табл.). Удельная емкость, рассчитанная по уравнению:

$$Q = W/g,$$

где *g* — вес активной массы полимера (10 мг) достигает для первого типа ячеек 150 Вт·час/кг, для второго — до 420 Вт·час/кг. Эти результаты, полученные для полимеров, допированных на уровне

порядка 6-7 мол.%, совпадают с данными других авторов [4]. При увеличении степени допирования эти показатели значительно повышаются, однако ухудшается циклируемость ячеек, что подтверждено ранее проведенными исследованиями [4].

Таблица

Характеристики электрохимических ячеек

№ ячейки	Состав электрода		Режим разряда	Емкость, ма·час	Энергия, Вт·час/кг
	анод	катод	R, ком		
1	ПА г	Li	$I = \text{const}, 0,5 \text{ ма}$	1,4	420
2	ПА а	Li	$R = \text{const}, 60$	1,2	384
3	ПА а	Li	$R = \text{const}, 30$	0,67	218
4	ПА а	Li	$R = \text{const}, 5$	0,61	192
5	ПА а	ПА а	$R = \text{const}, 5$	0,30	84
6	ПА а	ПА а	$R = \text{const}, 3$	0,27	72
7	ПА в	ПА в	$R = \text{const}, 3$	0,14	37

Более низкие значения емкости для ячеек первого типа обусловлены, по-видимому, значительным саморазрядом из-за обратимости реакции допирования и низкой скоростью электрохимической реакции, связанной с высокой плотностью пленок исследуемого полиацетилена. Емкость, мощность и кулоновская эффективность электрохимических ячеек в значительной степени зависят от условий заряда и разряда. При хранении пленок на воздухе наблюдается ухудшение электрохимических параметров (рис.4, кр.6), уменьшается скорость электрохимического окисления-восстановления, исходя из значений тока короткого замыкания и энергетических параметров ячеек.

Таким образом, нами получен и исследован полиацетилен со строго контролируемой концентрацией структурных дефектов и морфологией. В зависимости от условий хранения исходного полимера, приготовления пленок и электродов их свойства значительно изменяются вследствие изменения как морфологии, так и количества структурных дефектов по сравнению с исходным полиацетиленом. Изучены электрохимические свойства приготовленных пленок, показана возможность применения стабильных малодефектных пленок в обратимых химических источниках тока.

### Экспериментальная часть

Синтез полиацетилена. К насыщенному при температуре  $-10^{\circ}\text{C}$  раствору очищенного ацетилена в 200 мл свежеперегнанного ДМФА

марки "х.ч.", содержащего модифицирующие добавки, прибавляли 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. Выход геля полиацетилена 35 г, полученный продукт промывали сухим хлороформом, сушили под вакуумом, выход сухого полимера — 4,4 г. Хранили полиацетилен в инертной атмосфере при температуре минус 10°C.

Ацетилен очищали пропуском газа, полученного из карбида кальция, последовательно через колонки с растворами 1 М перманганата и бихромата калия, концентрированной серной кислотой, активированным углем, гранулированной гидроокисью калия, цеолитом со скоростью 5-7 л/ч. Содержание ацетилена не менее 99,9%, содержание кислорода в реакционной среде не более 0,001 %.

Пленки полимера готовили прессованием пасты полиацетилена с содержанием растворителя 80 % на поверхности пористого картона или распылением геля на соответствующую подложку в токе аргона. Электроды готовили прессованием 0,5 г пасты полимера или предварительно приготовленной пленки весом порядка 10 мг на никелевые сетки. Для ячейки № 1 (ПАг) в состав исходной пасты после очистки полиацетилена вводили 20 вес.% сухой ацетиленовой сажи. Полученный композит с содержанием порядка 50% растворителя перерабатывали аналогично пасте полиацетилена. Точный вес активной массы и напыленных пленок определяли после вакуумной сушки при 100-120°C в течение 60 мин. Литиевые электроды готовили напрессовыванием 0,1 г металлического лития на медные или никелевые сетки в атмосфере аргона в боксе (при приготовлении электродов на воздухе время экспозиции не более минуты). Ячейки для электрохимических исследований собирали в атмосфере аргона, при работе на воздухе, согласно методикам [5-6], через 2 мин электроды устанавливали в герметичные стеклянные сосуды, содержащие активную окись алюминия, заливали электролитом, откачивали 10 мин и закрывали. Проверка параметров ячеек, приготовленных по обоим методикам, давала удовлетворительную воспроизводимость. Перхлорат лития марки "х.ч." сушили при температуре 145°C 5 ч, растворяли в очищенном через окись алюминия и перегнанном пропиленкарбонате по методике [14].

Структурные особенности полиацетилена, в том числе количественные характеристики дефектов структуры, определяли по ранее разработанной нами методике [10,15], содержание цис-изомера в исходном полиацетилене, по данным ИК спектроскопии, равно 86% [12]. Электронно-микроскопические исследования пленок

и гелей проводили на микроскопах JSM-35С "JEOL" и "ЭМВ-100", структура исследованных полимеров обозначена в таблице в соответствии с рис.1. ИК спектры пленок снимали на приборе "UR-20". Пленки для спектральных исследований и электронной микроскопии на различных подложках получали распылением разбавленных суспензий полимера инертным газом.

Степень допирования ( $y$ ) контролировали по увеличению веса пленок при заряде (уравнение 4), менее точные значения  $y$  определяли из зарядных кривых (рис.3), согласно эмпирическому уравнению:  $U=3,43+Lny$  [7]. Пленки после электрохимического допирования промывали абсолютным тетрагидрофураном, сушили в вакууме при  $10^{\circ}\text{C}$ .

### ՊՈԼԻԱՅԵՏԻԼԵՆԻ ԷԼԵԿՏՐՈԿԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՄԲԱՐՏՈՒՄՅԱՆ և Ս. Մ. ՎԱՐԺՎՊԵՏՅԱՆ

Մոդիֆիկացված  $\text{Co}(\text{NO}_3)\text{-NaBH}_4$  կատալիզատորի օգնությամբ ստացվել է պոլիացետիլեն, որը տարբերվում է իր կառուցվածքային դեֆեկտների ցածր պարունակությամբ: Քանակապես բնութագրվել են այն դեֆեկտները, որոնք բերում են զուգորդված կապերի խախտմանը: Բնութագրվել են նամորֆոլոգիական ստրուկտուրայի փոփոխությունները՝ կախված ստացման-պահպանման պայմաններից: Հետազոտվել են ստացված թաղանթների էլեկտրաքիմիական հատկությունները, ինչպես նաև քիմիական հոսանքի աղբյուրի նմուշները, որոնք աշխատում են  $\text{Li}$ -պոլիմեր – պոլիմեր-պոլիմեր բջիջներում: Այդ բջիջների հղորդվող ստացվել է 3 կՎտ/կգ, իսկ տեսակարար էներգիան մինչև 420 Վտժամ/կգ:

### ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF POLYACETYLENE

H. A. MATNISHYAN, G. V. HAMBARTSUMYAN and S. M. VARZHAPETYAN

Polyacetylene was obtained on modified  $\text{Co}(\text{NO}_3)\text{-NaBH}_4$  catalyst with low content of structural defects with various morphology. The defects, which results in distortion of conjugated chain, as well as morphological changes of polymer structure depending on preparation and storage conditions have been quantitatively featured. The electrochemical properties of films and models of chemical sources of power for lithium-polymer and polymer-polymer cells have been studied. The following values of capacity 3  $\text{kWh/kg}$  and specific power – 420  $\text{Wh/kg}$  have been reached.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Nagamoto T. // Synth. Met., 1987, v.18, №1-3, p.649.
- [2] Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Грудянов И.И. Литиевые источники тока. М., Энергоатом, 1992, с.92.
- [3] MacDiarmid A.G., Yttger A.J. // Am. Chem. Soc., Div. Polim. Chem., 1982, v.23, p.241.
- [4] Nagamoto T., Honma T., Jamamoto C. // Jap. Journal of Applied Physics, 1983, v.22, №5, p.1275.

- [5] *Chien J.C.N., Schlenoff J.B.* // *Nature*, 1984, v.311, p.362.
- [6] *Broich B., Hocker J.* // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1984, v.88, p.497.
- [7] *Kaneto K., Maxfield M., MacDiarmid A.G.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1982, v.78, №1, p.3417.
- [8] *Ebisava F., Kurokava T., Nara S.* // *J. Appl. Phys.*, 1983, v.54, p.3255.
- [9] *Электроника*, 1987, т. 60, N 24, с.17.
- [10] *Matnishyan A.A., Grigoryan L.S.* // *J. of Molecular Electronics*, 1989, v.5, p.57.
- [11] *Matnishyan A.A.* // *Polimer Science, B*, 1995, v.37, №11-12, p.56.
- [12] *Зурабян Н.Ж., Кобрянский В.М., Матнищян А.А.* // *Арм. хим. ж.*, 1990, т.43, №2, с.123.
- [13] *Scrosatti B.* // *Solid State Ionics*. 1983, №9-10, p.447.
- [14] *Попова С.С., Кабанов Б.Н., Алексеева Л.А., Киселева Н.Г., Ольшанская Л.Н.* // *Электрохимия*, 1985, т.21, №1, с.56.
- [15] *Matnishyan A.A., Martirosyan G.R., Akhnazaryan T.L.* // *Polimer Science, B*, 1997, v.39, №11-12, p.447.