

УДК 678.5:541.64:547.314.2:547.07

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИТОВ ПОЛИЭТИЛЕН-ПОЛИАЦЕТИЛЕН

© 2000 г. Т. Н. Данильчук, Д. Г. Белов, О. Н. Ефимов, Г. И. Козуб, Г. И. Давыдова, А. Г. Козлов\*, Г. К. Ельяшевич\*, О. В. Лебедева\*\*

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московской области*

*\*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*

*\*\*Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва*

Поступила в редакцию 07.07.98 г.

Исследованы способы получения, структура и электрохимические свойства проводящих пленочных материалов, состоящих из полиэтиленовой (ПЭ) основы и нанесенного на нее слоя полиацетилена (ПА). Показано, что свойства свободной ПА-пленки определяются разновидностью применяемого при их синтезе катализатора, в то время как свойства композитов зависят от того, насколько оптимально подобраны: соотношение ПА/ПЭ по массе, катализатор полимеризации ПА и структура ПЭ. Емкость композитов больше, чем у свободных пленок ПА, что указывает на возможную роль усиления транспорта катионов лития на межфазных границах.

### ВВЕДЕНИЕ

Микропористые полимерные материалы находят широкое применение в качестве сепараторов в химических источниках тока (ХИТ). Эти материалы обладают высокой химической стойкостью, высокой проницаемостью и хорошими механическими характеристиками. Ранее нами было показано [1], что композит, состоящий из полипропиленовой пленки и слоя нанесенного на нее полиацетилена (ПА), обладающего проводимостью по ионам лития, может быть использован для защитного покрытия на литиевом отрицательном электроде с целью предотвращения роста дендритов и разложения электролита при прямом контакте Li с электролитом. Полипропилен оказался недостаточно эластичным, что приводило к отслаиванию защитного покрытия при работе электрохимической ячейки.

Мы исследовали проводящие пленочные композитные материалы, состоящие из микропористой полиэтиленовой (ПЭ) пленки и слоя ПА, полученного либо на одной, либо на обеих сторонах пленки. ПЭ-пленка выступает как в роли сепаратора, так и в качестве эластичного носителя для более жесткого ПА. Используемые в настоящей работе ПЭ-пленки были разработаны в Институте высокомолекулярных соединений РАН [2, 3]. Помимо химической стойкости и высокой проницаемости они обладают хорошими механическими характеристиками: прочностью и модулем упругости, которые не снижаются при долгом пребывании в различных электролитах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для полимеризации ацетилена были выбраны три каталитические системы:  $\text{AlEt}_3\text{-Ti}(\text{OBu})_4$  (Cat.I); полиизобутилалюмоксан- $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  (Cat.II);  $\text{Al}(\text{iBu})_3\text{-Ti}(\text{OBu})_4$  (Cat.III).

Катализатор готовили смешением компонентов каталитической системы в толуоле при комнатной температуре в реакционном сосуде в токе аргона при перемешивании в течение 30–60 мин. Приготовленный раствор катализатора перенесли в заполненный аргоном реактор и вакуумировали в течение 20–30 мин. В реактор подавали ацетилен до  $P = 0.1$  МПа. Мольное отношение  $\text{Al/Ti} = 4$ ,  $[\text{Ti}] = 0.3\text{--}0.5$  М. Полимеризацию прерывали вакуумированием реактора и заполнением его аргоном. Полученную пленку промывали несколько раз толуолом, пока раствор не становился бесцветным. Растворитель удаляли из пленки вакуумированием при комнатной температуре в течение 1–1.5 ч. Сухие пленки хранили при  $\sim 263$  К в инертной атмосфере. Толщину ПА-пленок контролировали временем проведения полимеризации (5–60 мин). Используемые в синтезе ПА-покрытий ацетилен и аргон предварительно пропускали через систему осушки. Толуол очищали перегонкой над металлическим натрием.

Для формования ПЭ-пленок использовали отечественные коммерческие марки линейного ПЭ низкого давления со средними молекулярными массами от 120000, 140000 и 235000. Процесс получения ПЭ-пленок основан на экструзии расплава ПЭ с последующим отжигом, одноосной вытяжкой и термофиксацией. Большое число па-

Таблица 1. Характеристики ПЭ-пленок

Вид ПЭ	Средняя молекулярная масса, у.е.	Толщина пленки, мкм	$G$ , м <sup>2</sup> /с Па
Полиэтилен марки 276 (ПЭ-1)	120000	25	126
Полиэтилен марки 288 (ПЭ-2)	235000	15	20
Полиэтилен марки 276/11 (ПЭ-3)	140000	25	300

раметров, регулирующих этот процесс, позволяет в широких пределах варьировать проницаемость пористой структуры, а также размеры пор и сквозных каналов. Проницаемость пленок ( $G$ ) измеряли по времени протекания этилового спирта через фильтрационную ячейку при давлении 0.5 МПа. При получении композитов использовали три вида ПЭ-пленок, характеристики которых приведены в табл. 1.

Для получения ПА-покрытий ПЭ-пленки, предварительно промытые эфиром и подвергнутые вакуумированию в течение 30 мин в целях удаления воздуха из пор, пропитывались раствором катализатора в толуоле (5–15 мин в зависимости от толщины образца). Растворитель удаляли вакуумированием, после чего в систему подавали ацетилен по методике, описанной выше. Полимеризация велась в течение 5–20 мин при остаточном давлении 0.1 МПа при комнатной температуре. Полученные таким образом пленки композитов промывали толуолом для удаления остатков катализатора. Толуол отгоняли вакуумированием при комнатной температуре в течение 1.5–2 ч.

Удельную поверхность веществ  $S_{уд}$ , объем  $V$  и радиус  $r$  пор определяли методом БЭТ на приборе Quantasorb фирмы Quantachrome.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3М с использованием цилиндрической камеры и пропорционально чувствительного детектора в диапазоне углов  $2\theta$  от 14 до 35°, что позволило записать рефлексы [110] и [200]. Использовали  $CuK_{\alpha}$ - и  $FeK_{\alpha}$ -излучения и Ni-фильтр.

Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-5300LV фирмы JEOL с предварительным напылением проводящего слоя золота. Исследовалась как поверхность образцов, так и сколы параллельно и перпендикулярно оси экструзии. Сколы получали рассечением пленки, охлажденной до температуры жидкого азота.

Плотность полимерных пленок определяли флотационным методом [4] в этиловом спирте при комнатной температуре.

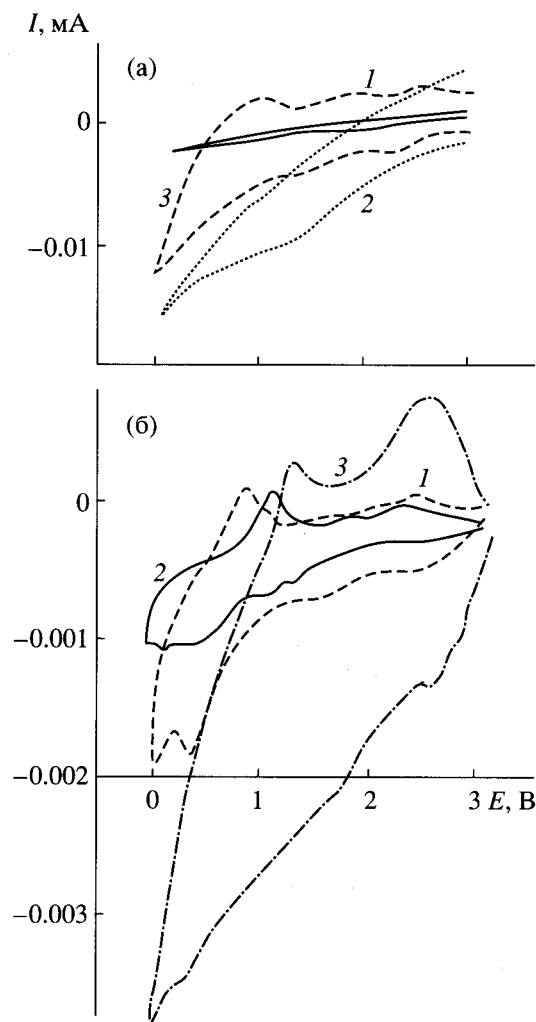
Для изучения содержания *цис-транс*-изомеров в ПА и состава получаемых композитов использовали метод ИК-спектроскопии на приборе Specord-75IR в области от 400 до 4000 см<sup>-1</sup>. Расчет

содержания *цис*-изомера проводили по формуле:  $цис \% = 100[1.3A_{741}/1.3A_{741} + A_{1014}]$ , где  $A_{741}$ ,  $A_{1014}$  – полосы поглощения 741 и 1014 см<sup>-1</sup> соответственно [5].

Электрохимическое поведение пленок изучали методом циклической вольтамперометрии с использованием потенциостата ПИ-50-1.1. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) снимали в интервале потенциалов 0–3 В относительно стандартного литиевого электрода сравнения. В качестве электролита использовали: а) 1М раствор  $LiClO_4$  в смеси равных по объему количеств пропиленкарбоната (ПК) и диметоксиэтана (ДМЭ), б) 0.5 М раствор  $LiClO_4$  в смеси ПК и диглима (ДГ), взятых в соотношении 1 : 1 по массе. Опыты проводились в трехэлектродной ячейке с разделенным катодным и анодным пространством. Противозлектродом служила платиновая проволока. Рабочий электрод представлял собой кусок полимерной пленки размером 0.5 × 2 см<sup>2</sup>, присоединенной к токоотводу при помощи родированного контакта.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены ЦВА чистых ПА-пленок, полученных с использованием различных каталитических систем. Из рис. 1а видно, что при достаточно больших скоростях развертки потенциала ( $v \geq 20$  мВ/с) характерные пики внедрения-удаления  $Li^+$  катиона наблюдаются только для пленок, полученных с использованием Cat.I. Емкость пленок, рассчитанная путем интегрирования тока под анодной и катодной ветвями ЦВА, для ПА пленок, полученных на Cat.II, на порядок ниже, чем для таковых на Cat.I и на Cat.III. С уменьшением  $v$  характерные пики становятся более отчетливыми, и при  $v = 1$  мВ/с (рис. 1б) для всех видов ПА-пленок на катодной ветви (внедрение  $Li^+$ ) ЦВА видны максимумы тока или перегибы при потенциалах 0.1–0.2, 1.0–1.3, 2.2–2.5 В и соответствующие им максимумы при потенциалах 0.9–1.3, 1.8–2.0, 2.4–2.6 В на анодной ветви (удаление  $Li^+$ ). Наблюдаемые в нашем эксперименте достаточно высокие значения разности потенциалов пиков внедрения и соответствующих им потенциалов пиков удаления ( $\Delta E = 0.4–0.5$  В) типичны для ПА [6]. Процесс деинтеркаляции  $Li^+$ -иона для всех видов ПА-пленок характеризуется наличием двух основных максимумов тока



**Рис. 1.** ЦВА свободных ПА-пленок, полученных с использованием различных каталитических систем: 1 – Cat.I, 2 – Cat.II, 3 – Cat.III. Электролит ПК + ДГ + 0.5 М LiClO<sub>4</sub>; а –  $v = 20$  мВ/с, 2-е циклы; б –  $v = 1$  мВ/с, 10-е циклы.

на анодных ветвях ЦВА: при 0.9–1.3 и 2.3–2.6 В, что может быть обусловлено наличием двух форм интеркалированного лития – слабо и сильно связанного. По степени возрастания потенциала деинтеркаляции слабо связанной формы Li<sup>+</sup>-пленки можно расположить в ряд Cat.I < Cat.II < Cat.III. Это, возможно, связано с увеличением содержания *цис*-изомера в том же ряду (табл. 2).

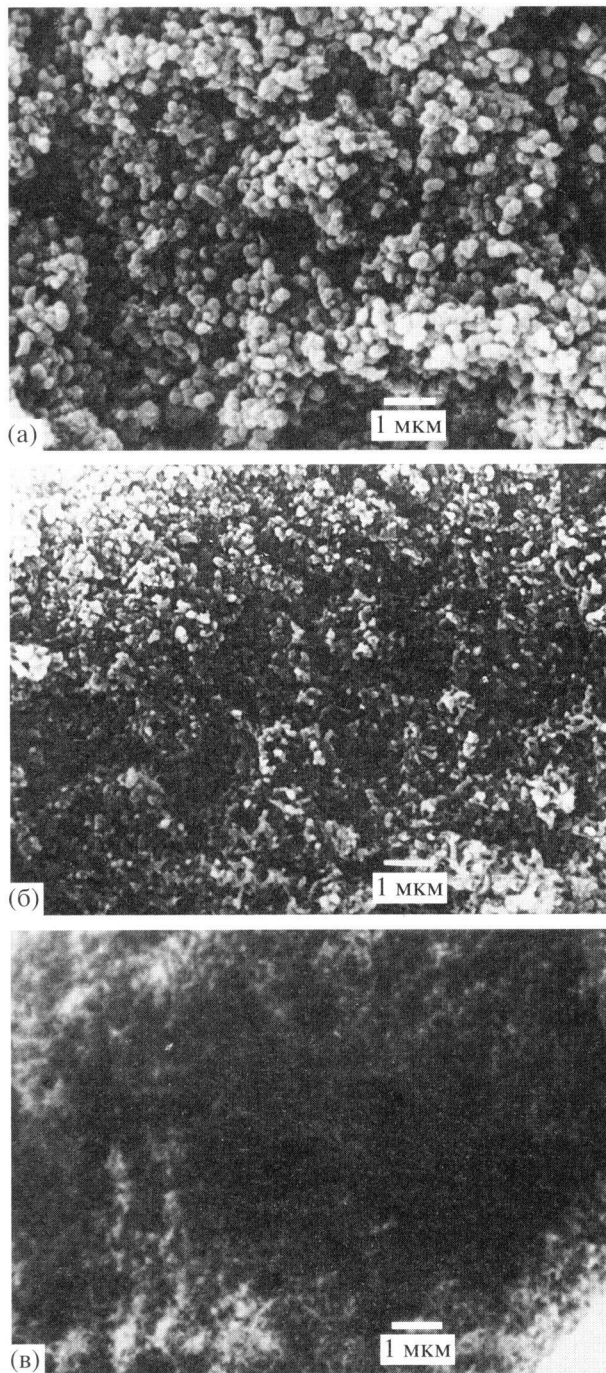
Электронно-микроскопические снимки (рис. 2) показывают, что поверхность ПА-пленок представляет совокупность цепочек глобул, вытянутых перпендикулярно самой поверхности. Наиболее рыхлые пленки получаются на Cat.I, а наиболее плотные на Cat.II, что согласуется с данными по измерению плотности ПА-пленок (табл. 2). Этим вполне объясняется различие электрохимических свойств ПА-пленок при высоких  $v$ : интеркаляция является медленно протекающим процессом и при  $v \geq 20$  мВ/с ионы Li<sup>+</sup> успевают внедриться только в достаточно рыхлую структуру. В условиях низкой  $v$  плотность пленки не оказывает решающего влияния на количество внедренного Li<sup>+</sup>, а положение максимумов тока на ЦВА определяется в основном природой пленок.

Поскольку использование каталитической системы Cat.I позволяет получить ПА-пленки, хорошо работающие в широком диапазоне  $v$ , в последующих исследованиях композиты ПЭ-ПА получали на Cat.I.

ЦВА односторонних ПА-покрытий на стандартном ПЭ (ПЭ<sub>ст</sub>) показывают (рис. 3а), что электрохимические свойства композитов в основном определяются количеством нанесенного ПА. С увеличением массовой доли ПА растет емкость и более четко проявляются характерные пики внедрения-удаления Li<sup>+</sup>-иона. При содержании ПА  $\approx 30$  мас.% на одностороннем покрытии электрохимические свойства композитов приближаются к таковым для двусторонних покрытий (рис. 3б); проявляются перегибы при потенциалах 2.5 и 1.5 В и максимумы тока при потенциалах 0.13 и 0.31 В на катодной и максимумы тока при потенциалах 0.9, 1.1 и 2.3 В на анодной ветвях ЦВА (для  $v \leq 5$  мВ/с). Токи заряда-разряда на односторонних композитах сдвинуты в область отрицательных значений. Это может быть связано с повышением сопротивления пористых электродов, что, согласно [7], приводит к неравномерному распределению потенциала и концентрации электролита по электроду и, как следствие, к неравномерному распределению плотности тока по его внутренней поверхности. Плотность тока уменьшается по мере удаления от фронтальной поверхности в глубь электрода. Уменьшение плотности тока на внутренних участках электрода равносильно уменьшению их вклада в общий ток, проходящий через электрод.

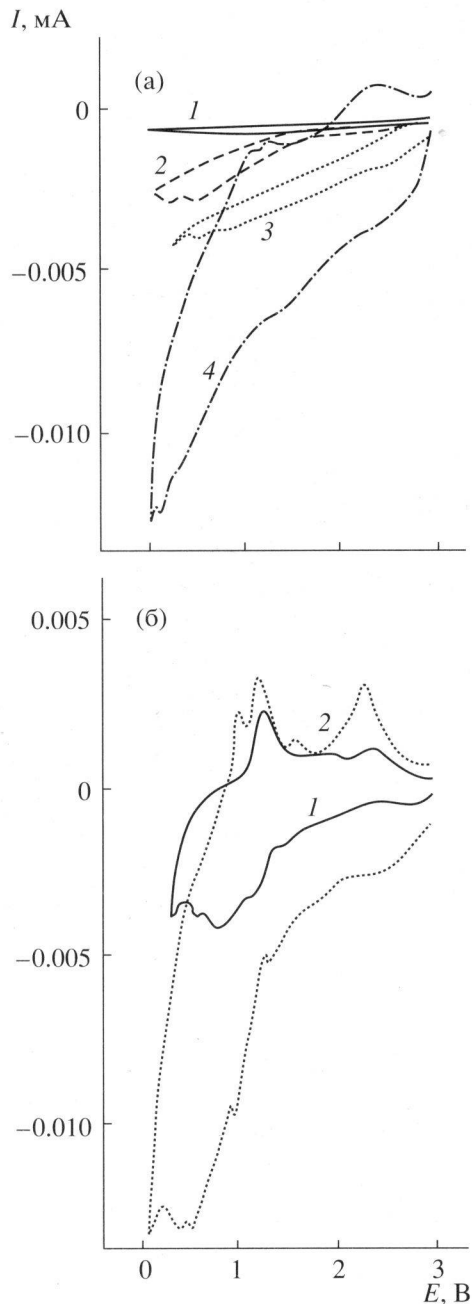
**Таблица 2.** Характеристики ПА-пленок

Вид каталитической системы	Количество <i>цис</i> -изомера, %	Количество <i>транс</i> -изомера, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Cat.I	24	76	0.59
Cat.II	29.4	70.6	0.89
Cat.III	39.4	60.6	0.79



**Рис. 2.** Электронно-микроскопические снимки поверхности ПА-пленок, полученных с использованием различных каталитических систем: а – Cat.I, б – Cat.II, в – Cat.III.

На улучшение электрохимических характеристик односторонних ПА-покрытий с увеличением количества нанесенного ПА могут влиять два фактора: а) повышение массовой доли ПА способствует уменьшению неоднородности слоя ПА и, как следствие, уменьшению контактного сопротивления между отдельными участками по-



**Рис. 3.** ЦВА композитов ПЭ-1-ПА (Cat.I): а – с односторонним ПА-покрытием и содержанием ПА, мас. %: 1 – 6,5, 2 – 11, 3 – 14, 4 – 35 ( $v = 1$  мВ/с); б – с двусторонним покрытием ПА и содержанием ПА, мас. %: 1 – 22, 2 – 30 (10-е циклы,  $v = 1$  мВ/с). Электролит: ПК + ДМЭ + 1 М LiClO<sub>4</sub>.

крытия; б) при увеличении содержания ПА в композите происходит заполнение сквозных каналов пористого ПЭ, что приводит к переходу поверхностных свойств в объемные. Последнее подтверждается данными электронно-микроскопического анализа. На сколах образцов композитов ПЭ-1-ПА (рис. 4) видно, что на образце с

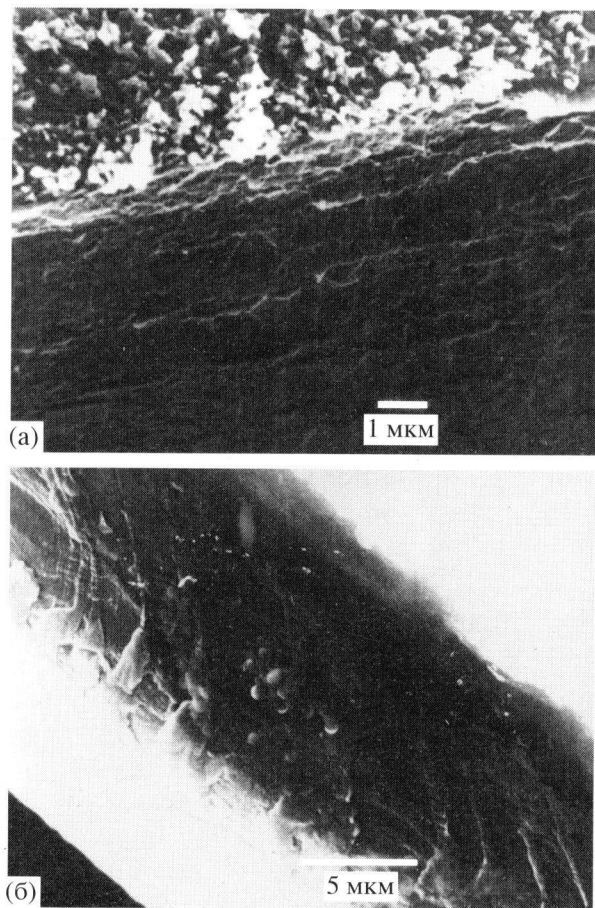


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки композитов ПЭ-1-ПА (Cat.I). Сколы пленок с содержанием ПА, мас. %: а – 6,5, б – 35.

6,5 мас. % ПА слои ПЭ и ПА четко разделены и не наблюдается их взаимопроникновения, в то время как на образце, содержащем 35 мас. % ПА, нарастающая ПА-пленка как бы “раздвигает” микропоры ПЭ и прорастает в глубь его объема. Аналогичные результаты наблюдались при исследовании свойств полипиррольных (ПП) слоев на микропористом ПЭ: с повышением мас. % ПП резкое уменьшение проницаемости и увеличение проводимости происходило с момента заполнения сквозных каналов ПП [8].

Процесс интеркаляции лития в двусторонних пленках ПЭ-1-ПА наблюдается в широком диапазоне  $v$  и является более обратимым, чем в случае односторонних. Скорее всего неравновес-

ность процессов в ПА-покрытии фронтальной стороны электрода компенсируется равновесно протекающим процессом в ПА-покрытии противоположной стороны [7]. На обеих ветвях ЦВА двусторонних пленок видны хорошо выраженные пики, соответствующие внедрению – удалению  $\text{Li}^+$ . Емкость пленок, определяемая интегрированием тока под анодной и катодной ветвями ЦВА зависит от количества высаженного ПА (рис. 3б): чем больше содержание ПА, тем выше емкость. Это наиболее характерно для катодной ветви ЦВА: с увеличением массовой доли ПА резко возрастают катодные токи, в то время как анодные изменяются в гораздо меньшей степени.

Физико-механические свойства композитов ПЭ-1-ПА, полученных с использованием Cat.I, значительно лучше, чем исходной ПЭ-1-пленки (табл. 3). Можно предположить, что в процессе полимеризации ПА по мере проникновения ПА в поры ПЭ наблюдается классический эффект пластификации одного полимера другим, что способствует увеличению разрывной прочности ( $\sigma$ ) и удлинения при разрыве ( $\epsilon$ ). Увеличение модуля упругости ( $E$ ), вероятно, связано с усилением ориентации при высаживании ПА.

Все полученные нами рентгенограммы ПЭ и композитов содержат оба хорошо выраженных дифракционных пика ПЭ, положение и интенсивность этих пиков на дифрактограммах свободных ПЭ-пленок и композитов одинаковы. Дифрактограммы композитов ПЭ-ПА аддитивны – на них кроме пиков ПЭ появляется пик, который, согласно литературным данным [9], можно отнести к ПА. Интенсивность этого пика мала по сравнению с пиками ПЭ. Возможно, это связано с малой толщиной слоя ПА. Важно отметить, что независимо от выбора каталитической системы получается кристаллическая форма ПА, структура которой определяет проводящие свойства композитов.

Электрохимическое поведение ПЭ-ПА-композитов в значительной степени определяется структурными характеристиками (проницаемостью, пористостью) ПЭ-основы, которые регулируются условиями кристаллизации и варьированием температуры отжига ПЭ. Особенно сильно влияние структуры ПЭ-пленок проявляется при получении односторонних ПА-покрытий. Нами были исследованы односторонние ПА-покрытия на трех различных ПЭ-пленках, свойства кото-

Таблица 3. Физико-механические свойства ПЭ- и ПЭ-ПА-пленок

Образец	Количество ПА, мас. %	Толщина ПА-покрытия, мкм	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$V$ , см <sup>3</sup> /г	$r$ , нм	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	$E$ , МПа
ПЭ-1	–	–	38.9	$3.9 \times 10^{-2}$	2.01	120	36	640
Композит ПЭ-1-ПА (Cat.I)	30	3–5	50.3	$7.0 \times 10^{-2}$	2.77	132	36	1030

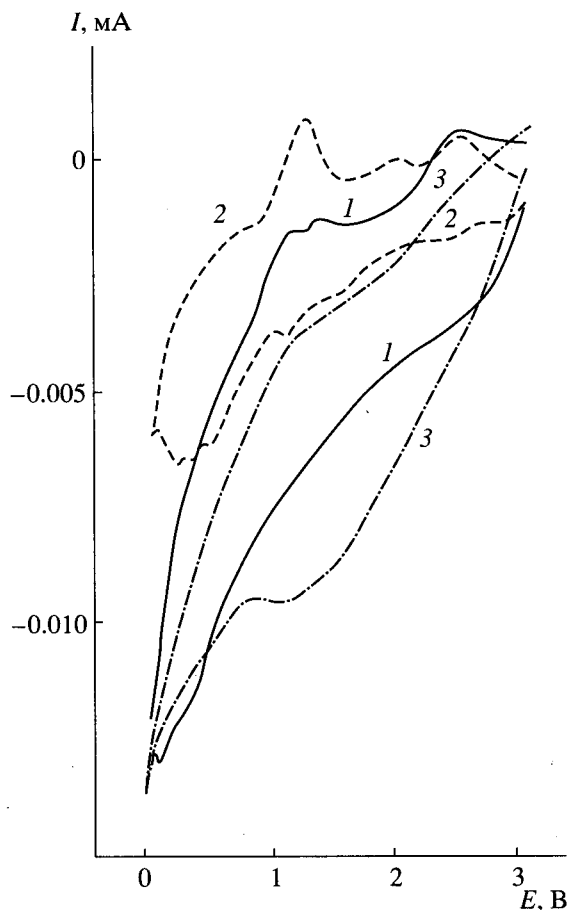


Рис. 5. ЦВА композитов: 1 – ПЭ-1-ПА (Cat.I), 2 – ПЭ-2-ПА (Cat.I), 3 – ПЭ-3-ПА (Cat.I). Электролит: ПК + ДГ + 0.5 М LiClO<sub>4</sub>,  $\nu = 1$  мВ/с, 9-е циклы.

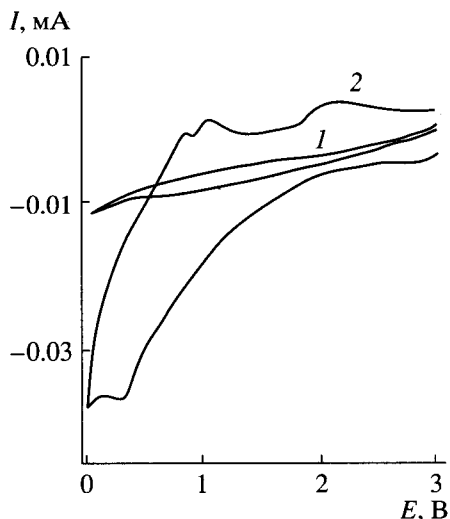


Рис. 6. ЦВА композитов ПЭ-3-ПА (Cat. I): 1 – одно-стороннее ПА-покрытие, 2 – двухстороннее ПА-покрытие. Электролит: ПК + ДГ + 0.5 М LiClO<sub>4</sub>,  $\nu = 1$  мВ/с.

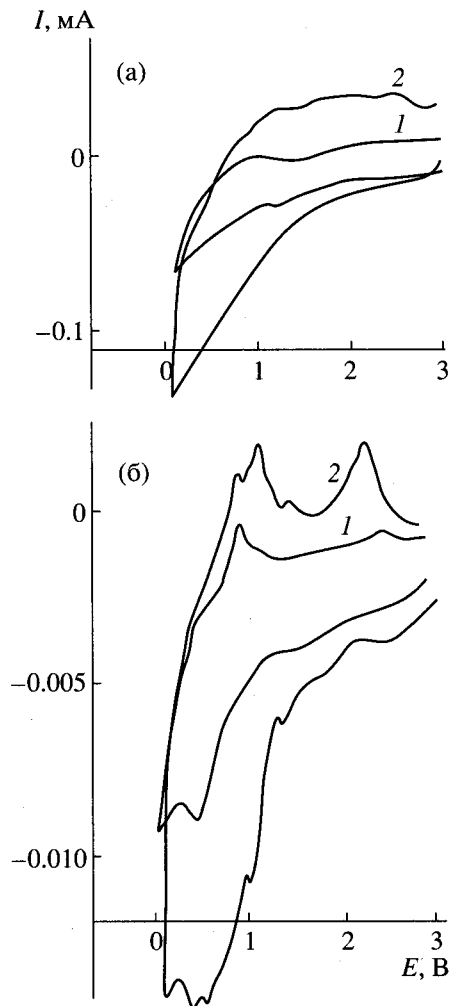


Рис. 7. ЦВА свободной ПА-пленки (Cat.I) – 1 и пленочного слоистого композита ПЭ-1-ПА (Cat.I, 30 мас.%) – 2. Электролит: ПК + ДГ + 1 М LiClO<sub>4</sub>: а –  $\nu = 20$  мВ/с, 2-е циклы, б –  $\nu = 1$  мВ/с, 10-е циклы.

рых приведены в табл. 1. По возрастанию величины  $G$  эти пленки можно расположить в ряд ПЭ-2 < ПЭ-1 < ПЭ-3. Соответственно возрастают  $S_{уд}$  и  $r$  ПЭ-пленок,  $V$  при этом меняется незначительно. ЦВА композитов ПЭ-ПА, полученных с использованием Cat.I на различных марках ПЭ, показывают, что чем меньше  $G$ , тем более четко выражены пики внедрения – удаления Li<sup>+</sup>-иона (рис. 5). По-видимому, на менее пористых пленках ПЭ получают более плотные ПА-покрытия с хорошим контактом между отдельными частицами поверхности, что способствует улучшению электрохимических характеристик.

ПА-покрытия, полученные на самом пористом ПЭ-3 по методике одностороннего нанесения, крайне неоднородны: на поверхности встречаются места как с явно односторонним, так и места с явно двусторонним покрытием (очевидно, на этих местах катализатор полимеризации ПА

через сквозные поры проник на обратную сторону ПЭ-пленки и получилось двустороннее покрытие). Соответствующим образом отличаются и ЦВА, снятые с различных кусков композита ПЭ-3-ПА (рис. 6): на двустороннем покрытии видны четкие пики внедрения – удаления  $\text{Li}^+$ , в то время как на одностороннем покрытии даже при малых  $v$  они не проявляются.

Емкость композитов ПЭ-ПА, содержащих  $\approx 30$  мас.% ПА, при любых  $v$  такая же или больше, чем у свободных ПА-пленок, при этом ЦВА композитов имеют форму, аналогичную форме ЦВА ПА-пленок (рис. 7). Этот факт особенно интересен, так как указывает на возможную роль усиления транспорта катионов лития на межфазных границах ионный проводник/изолятор. Эффект увеличения проводимости на границе изолятор/ионный проводник был обнаружен авторами работы [10] методом импеданса на электродах, представляющих спрессованный композит ПЭ (гранулы) – суперионик со статистическим распределением компонентов.

### ВЫВОДЫ

Электрохимические характеристики процесса интеркаляции  $\text{Li}^+$  в свободные ПА-пленки зависят в основном от их структуры. Последняя определяется выбором каталитической системы, используемой для получения ПА. В присутствии каталитической системы Cat.I образуется ПА с более рыхлой структурой, обладающий более высокой обратимостью при интеркаляции – деинтеркаляции лития.

Свойства ПЭ-ПА пленочных композитов, кроме того, зависят от структуры ПЭ и массового соотношения ПА/ПЭ. Особенно сильно влияние структуры ПЭ-пленок проявляется при получении односторонних ПА-покрытий.

Емкость композитов ПЭ-ПА с содержанием ПА около 30 мас.% больше, чем у свободных

ПА-пленок. Для получения хороших электрохимических характеристик достаточно нанести ПА на одну сторону ПЭ-пленки. Это позволяет улучшить эластичность композитов, что очень важно для последующей напрессовки композита на электрод литий-ионного ХИТ.

Все перечисленное выше позволяет нам рекомендовать композиты ПЭ-ПА с односторонним нанесением ПА ( $\approx 30$  мас.%) в качестве проводящего мембранно-сепарационного материала для перезаряжаемых литий-ионных ХИТ.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 97-03-32671а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. *Efimov O.N., Belov D.G., Kozub G.I., Tkachenko L.I., Krinichnaya E.P., Petrova G.N.* // *Synthetic Metals*. 1996. V. 79. P. 193.
2. *Карпов Е.А., Лаврентьев В.К., Розова Е.Ю., Ельяшев Г.К.* // *Высокомолекуляр. соединения*. Сер. А. 1995. Т. 37. С. 2035.
3. *Ельяшев Г.К., Бицкий А.Э., Козлов А.Г., Розова Е.Ю.* // *Журнал прикладной химии*. 1997. Т. 70. С. 1175.
4. *Вундерлих Б.* *Физика макромолекул*. М.: Мир, 1976. Т.1. С. 448–449.
5. *Shirakawa H., Ikeda S.* // *Polymer J.* 1971. V. 2. P. 231.
6. *Jow T.P., Shacklette L.W.* // *J. Electrochem. Soc.* 1988. V. 135. P. 541.
7. *Гуревич И.Г., Вольфович Ю.М., Баготский В.С.* *Жидкостные пористые электроды*. Минск: Наука и техника, 1974. С. 5–13.
8. *Rozova E. Yu., Polotskaya G.A., Kozlov A.G., Bleha M.* // *Polymer Sci.* 1998. Ser. A. № 6. P. 530.
9. *Chien J.C.W.* *Polyacetylene: chemistry, physics and material science*. USA: Oriando: Academ. Press, 1983.
10. *Букун Н.Г., Вакуленко А.М., Укше А.Е.* // *Электрохимия*. 1983. Т. 19. С. 834.