

Н.Н. Комова,  
Ю.В. Сыров,  
М.Д. Григорьев

## ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ПРОВОДИМОСТИ ЭТИЛЕН- ПРОПИЛЕНОВОГО СОПОЛИМЕРА, НАПОЛНЕННОГО ХЛОРИДОМ ОЛОВА

УДК 541.135:541.64

**Показано, что проводимость этилен-пропиленового сополимера, наполненного хлоридом олова, имеет ионную природу. Рассмотрены возможные механизмы ионной проводимости полимерных электролитов, основанные на экспериментальных данных для системы СКЭПТ-  $\text{SnCl}_2$ .**

С момента появления пластмасс, или полимерных материалов, началось использование их изолирующих свойств. Но уже с конца семидесятых годов прошлого века ведутся исследования того, каким образом сделать некоторые полимеры такими же проводниками, как металлы, подобные ртути. Одним из результатов этих работ явились выпускаемые в промышленном масштабе «органические» батареи, в которых металлы заменены полимерами. Ведутся работы по созданию электронных схем на базе полимерных проводников и полупроводников, разрабатываются материалы для создания фотодиодов и сенсоров для различного рода детекторов. Таким образом, рост потребностей в новых проводниковых и полупроводниковых полимерных материалах, как и рост интереса к теоретическим основам разработки и принципам использования этих материалов, растёт с развитием различных отраслей науки и техники.

Проводящие полимерные материалы делятся на две большие группы: полимеры с ионной проводимостью или полимерные электролиты и полимеры с электронной проводимостью. В зависимости от механизма проводимости полимеры с электронной проводимостью, согласно представлениям, изложенным в работе [1] делятся на полимеры с внешней и внутренней проводимостью.

Полимеры, обладающие ионной проводимостью, сочетают в себе механические свойства полимеров и транспортные

характеристики жидких электролитов. С точки зрения компонентного состава полимерные электролиты можно разделить на две группы: электролиты, содержащие низкомолекулярный растворитель, и электролиты, не содержащие низкомолекулярного растворителя – твёрдые полимерные электролиты. В первой группе различают микропористые гелевые и пластифицированные электролиты [2]. Гелевые полимерные электролиты представляют собой пространственную сетку, образованную макромолекулами или их агрегатами, в которой распределен раствор соли в биполярном апротонном растворителе. В пластифицированных электролитах содержание биполярного растворителя значительно ниже, чем в гелевых. Существенным недостатком полимерных электролитов, содержащих низкомолекулярный растворитель (за исключением микропористых) является возможная термодинамическая нестабильность их фазового состава, возможность испарения низкомолекулярного растворителя при хранении и эксплуатации, а также нежелательная соинтерколяция молекул растворителя в материал катода.

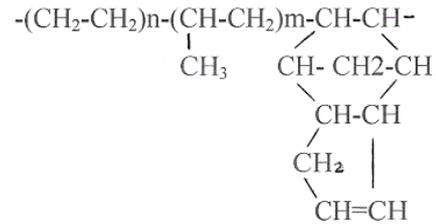
Твёрдые полимерные электролиты, не содержащие низкомолекулярных жидкостей и представляющие собой системы типа полимер (или смесь полимеров) – соль, наиболее инертны по отношению к материалам электродов. Кроме того, их компонентный состав не изменяется со временем. Однако твёрдые полимерные электролиты обладают недостаточно высокими транспортными характеристиками. Принципы создания таких материалов могут быть выбраны на базе фундаментальных исследований механизмов ионного транспорта в твёрдых полимерных электролитах. В работе [3] было установлено, что высокую проводимость обеспе-

чивает аморфная часть полимерного электролита. Поэтому для создания полимерных электролитов эффективней использовать аморфные полимеры, а введение тонкодисперсной неорганической фазы приводит к получению отдельного класса электролитических материалов – композитных полимерных электролитов.

Как показали исследования [4, 6], в качестве полимерных матриц с успехом могут быть использованы различные сополимеры, представляющие собой синтетические каучуки. В основном – это акрилонитрильные каучуки, содержащие электродонорные группы  $-C\equiv N-$ . В качестве неорганических солей в полимерную матрицу добавляли соли одновалентных катионов – соли лития ( $LiClO_4$ ,  $LiAsF_6$ ,  $LiCF_3SO_3$ ) [4] и соли многовалентных катионов – соли кобальта ( $CoCl_2$ ) [6].

Целью настоящей работы явилось исследование возможности реализации одного (или нескольких одновременно) рассмотренных выше типов проводимости в такой аморфной системе, как тройной этилен-пропиленовый сополимер марки

СКЭПТ-40Д. Структурная формула этого соединения имеет вид:



Для реализации проводимости ионного типа в полимер вводили соль – хлорид олова ( $SnCl_2$ ). Приготовление полимерного электролита проводили смешением растворов: этилен-пропиленового сополимера в растворе бензола и хлорида олова в этиловом спирте. Приготовленная смесь растворов при интенсивном перемешивании тонким слоем наносилась на подготовленную специальным образом медную подложку, снабженную электропроводящими контактами для подачи напряжения в процессе непрерывных измерений проводимости. Электропроводность растворов с течением времени уменьшалась (рис. 1).

К тонкому слою плёнки в течение всего времени измерений подводилось напряжение величиной 2 В.

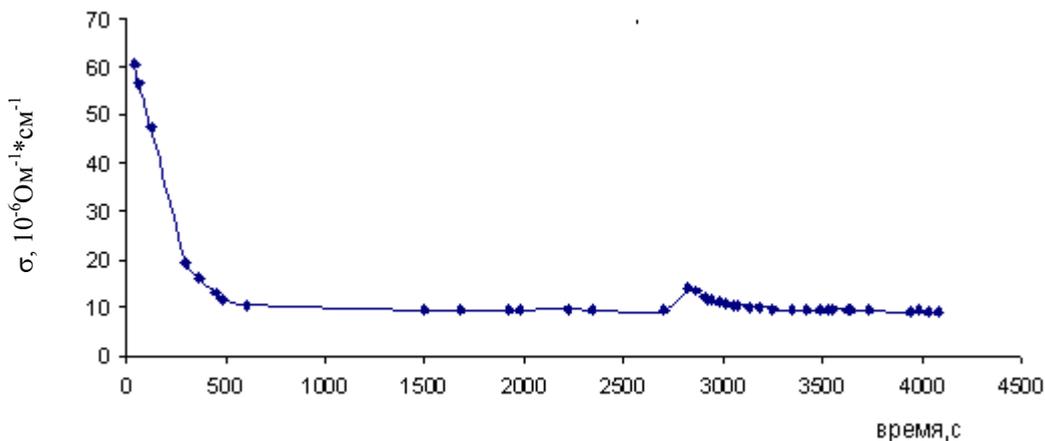


Рис. 1. Кинетика проводимости пленки из смеси растворов этиленпропиленового сополимера и хлорида олова.

В это время происходило непрерывное удаление растворителей. Таким образом, кинетическая зависимость отражает ионную проводимость полимерного электролита, содержащего смесь растворителей, в процессе уменьшения концентрации растворителей в системе. Период интенсивного удаления растворителей происходит в течение 500 с (около 8 мин), и в конце этого периода

устанавливается в основном постоянное значение проводимости, соответствующее значению  $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Следует отметить возникновение небольших увеличений проводимости в процессе формирования твёрдой плёнки (рис. 1), что объясняется структурными перестройками как полимерной матрицы, так и образованием ассоциатов неорганической соли.

Таблица 1. Положение полос валентных колебаний  $\nu_3$  гексафторарсенат-иона в спектрах растворов гексафторарсената лития в дипольных апротонных растворителях и их отнесение по типам ионных ассоциатов

Растворитель	$\epsilon$	DN* $SbCl_5$	$\nu_3, \text{см}^{-1}$		
			Свободные ионы	ионные пары	ионные тройники
Ацетонитрил	38.0	14.0	704	675 715	
Нитрометан	35.9	2.7	704	720	
$\gamma$ -Бутиролактон	30.0	16.0	702	708	
Ацетон	20.0	17.1	702	675 714	710; 727
1,2-Диметоксиэтан	7.2	24.0	701	677 716	
Трибутилфосфат	6.8	23.7	700	677 708	
Этилацетат	6.0	17.0	703	677 716	711; 727
Диэтиловый эфир	4.3	19.2	706	677 717	703; 733

\* - Донорное число по Гутману.

Исследование процессов ионной ассоциации в широком интервале концентраций соли (до предела растворимости) было выполнено на модельной системе СКН-40 –  $\text{LiAsF}_6$  [4]. Выбор этой системы обусловлен тем, что в литературе имеются данные относительно проявления ионной ассоциации в ИК-спектрах гексафторарсенат-аниона (табл. 1) [5, 6]. Эти характерные области поглощения в ИК-спектрах позволяют идентифицировать присутствие в полимерных плёнках свободных анионов  $\text{AsF}_6^-$ , контактных ионных пар  $\text{Li}^+\text{AsF}_6^-$  и спектроскопически неразличимых с ними ионных тройников типа  $\text{AsF}_6^-\text{Li}^+\text{AsF}_6^-$  и  $\text{Li}^+\text{AsF}_6^-\text{Li}^+$ , а также ассоциатов более высокого порядка (рис. 2).

Установлено, что по мере увеличения концентрации соли в системе происходит закономерное изменение ионной структуры твёрдого полимерного электролита: полная диссоциация (область низких концентраций до  $[\text{CN}]:[\text{Li}]=30:1$ ), затем возникновение ионных пар, резкое увеличение их числа и появление ионных тройников (область средних концентраций,  $[\text{CN}]:[\text{Li}]$  от 30:1 до 10:1) и далее образование ионных ассоциатов высокого порядка и постепенное формирование от-

дельных фрагментов кристаллической структуры  $\text{LiAsF}_6$  по мере приближения к пределу растворимости  $\text{LiAsF}_6$  в СКН-40 (область высоких концентраций,  $[\text{CN}]:[\text{Li}]$  от 10:1 до 4:1). Есть все основания полагать, что существование концентрационных интервалов с различным характером ионной ассоциации (а, следовательно, и с различными механизмами ионного транспорта) является общей закономерностью для всех твёрдых полимерных электролитов.

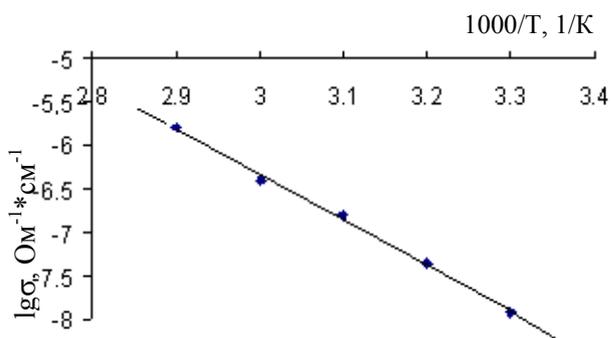


Рис. 2. Зависимость проводимости системы СКЭПТ-40 Д –  $\text{SnCl}_2$  от температуры.

На примере модельной системы СКН-40 –  $\text{LiAsF}_6$  было показано, что существует явная корреляция между ионной структурой полимерного электролита и его транспортными характеристиками. Температурные зависимости ионной проводимости

сти полностью диссоциированного электролита (область низких концентраций) в аррениусовских координатах имеют вид дуги и описываются уравнением Вогеля-Таммана - Фульшера:

$$\sigma = AT^{1/2} \exp[-b/(T - T_0)].$$

Температурные зависимости твёрдых полимерных электролитов с заметной ролью ионной ассоциации формально подчиняются уравнению Аррениуса:

$$\sigma = A/T \exp[-E_a / RT].$$

На рис. 3 дана температурная зависимость проводимости этилен-пропиленового сополимера, содержащего хлорид олова в области высоких концентраций. Линейный характер в аррениусовских координатах этой зависимости свидетельствует об ионной проводимости полимерного электролита с участием ионных ассоциатов хлорида олова. Образование различных локальных структур должно с неизбежностью порождать и различные механизмы переноса ионов. Единая точка зрения относительно механизма транспорта ионов существует только для полностью диссоциированного электролита. В твёрдых полимерных электролитах, в отличие от жидких неводных электролитов, не может происходить трансляционный перенос сольватированного полимерными цепями катиона, а имеет место лишь перемещение ионов вследствие локального движения сегмента цепи, например, поворота.

В работах [7, 8] предполагается, что транспорт ионов осуществляется посредством разрыва координационных связей и образования новых связей между ионом и координирующими группами полимерной матрицы. Для реализации такого механизма должен быть доступен некоторый свободный объём, обеспечивающий сегментальную подвижность полимерной цепи. Если транспорт ионов осуществляется по модели свободного объёма, то температурные зависимости проводимости должны описываться уравнением Вогеля-Таммана-Фульшера.

По всей вероятности такой механизм ионной проводимости имеет место на

начальном участке кинетической кривой (рис. 1).

Однако экспериментальное подтверждение, связанное с получением температурной зависимости проводимости на этом этапе, сильно затруднено из-за непрерывного процесса ускорения увеличения концентрации полимерного электролита с увеличением температуры. Такого рода кинетические исследования требуют отдельной детальной разработки и постановки специального эксперимента. При этом все высказанные предположения не противоречат имеющимся в литературе данным и общим теоретическим предпосылкам.

Макромолекулярный растворитель – среда с низкой диэлектрической проницаемостью (для СКЭПТ-40Д  $\epsilon=2,2$ ), поэтому образование в твёрдых электролитах ионных пар и ионных ассоциатов является вполне ожидаемым эффектом [7, 9]. Относительно механизма ионного транспорта с участием ионных пар и ионных тройников были высказаны в работе [7] следующие предположения:

1) имеет место миграция ионных тройников по механизму, аналогично, описанному выше;

2) перенос осуществляется в результате протекания процессов редиссоциации ионных пар и ионных тройников.

На основании имеющихся экспериментальных данных нельзя сделать окончательных выводов относительно механизма переноса ионов в твёрдых полимерных электролитах в области средних и высоких концентраций. Можно лишь утверждать, что проводимость твёрдых полимерных электролитов в этой области не является униполярной.

Анализ литературных данных показывает, что для всех изученных систем полимер – неорганическая соль этой концентрационной области отвечают максимумы на изотермах электропроводности. Следует отметить, что достаточно высокие величины проводимости зарегистрированы пока при температурах существенно выше комнатной.

В концентрированных макромолекулярных ионных растворах должны существовать сильные ионные взаимодействия, поэтому полимерный электролит с предельно высоким содержанием соли можно рассматривать как «кулоновскую жидкость», имеющую больше общего с расплавленной солью или сольватом, чем с неводным раствором [7, 8].

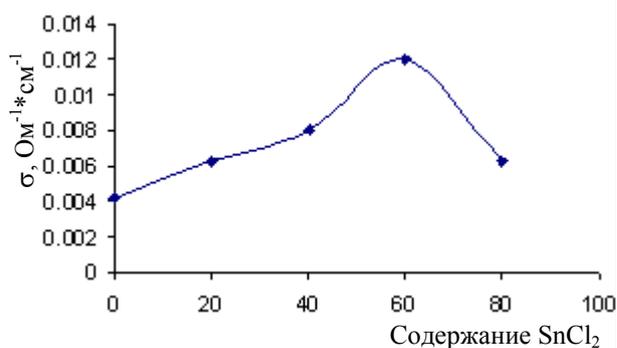


Рис. 3. Зависимость проводимости пленки полимерного электролита от содержания SnCl<sub>2</sub>.

Модельные расчёты [10, 11] показывают, что при очень высоких концентрациях соли состояние равновесия в системе может быть представлено образованием больших кластеров и аппроксимировано структурой расплавленной соли. При этом

высказаны предположения о вероятности существования принципиально иного механизма транспорта ионов за счёт кооперативной перестройки ионных ассоциатов.

На рис. 3 представлена экспериментальная зависимость проводимости плёнок этиленпропиленового сополимера, содержащего хлорид олова, от концентрации соли. Зависимость имеет экстремальное значение при содержании хлорида олова в районе 60 масс. %, что соответствует области средних концентраций для этой системы. Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с предположением об образовании ионных ассоциатов высокого порядка. Их появлением, сопровождаемым постепенной сменой механизма проводимости, по-видимому, и объясняются особенности процессов переноса в концентрированных твёрдых полимерных электролитах. Увеличение концентрации соли в системе приводит к возрастанию размеров ионных агрегатов, к постепенному формированию фрагментов кристаллической решётки хлорида олова и в конечном итоге – к фазовому разделению и выходу за пределы области гомогенности.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Garnier F. Les polymers conducteurs. // La Recherche. – 1987. – №193. – P. 1306-1312.
2. Колосницын В.С. Литьевые источники тока. // Теория, методы и средства измерений, контроля и диагностики: докл. VI Междунар. конф., Новочеркасск, Россия. – 2000. – С.117.
3. Berthier C., Gortcki W., Minier M. e.a. // Solid State Ionics. – 1983. – V.11. – P. 91.
4. Жуковский В. М., Бушкова О. В., Лирова Б.И., Тютюнник А.П., Анимица И. Е. // Ж. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2001. – Т. XLV., №4. – С.35-43.
5. Перельгин И. С., Климчук М.А. // Координационная химия. – 1990. – Т.16., вып.8. – 1042-1046.
6. N.Inoue, M. Xu, S.Petrucci. // J.Phys.Chem. – 1987. – V.91. – P.4628-4635.
7. Бушкова О.В., Жуковский В. М., Лирова Б. И., Корякова И. П., Ульянов О.В. // СЕНСОР-2000. Сенсоры и микросистемы: докл. Всерос. конф., Санкт-Петербург, Россия. – 2000. – С.81.
8. Gray F.M. Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications. – New York: VCH Publishers, Inc., 1991. – P.245.
9. Bruce P.G., Gray F.M. Solid State Electrochemistry. – Cambridge: Cambridge University Press, 1995. – P.95-117.
10. McCallum J.R., Vincent C. A. Polymer Electrolyte Review -1. Eds. J.R. McCallum, C. A. Vincent. Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1987. – P.29.
11. Forsyth M., Payne V.A., Ratner M.A., de Leeuw S.W. // Solid State Ionics. – 1992. – V.53-56. – P.1011-1016.