

Введение В связи с экологическими и экономическими проблемами все более актуальным становится использование альтернативных источников энергии. Типов таких источников известно достаточно много, но особое место занимают электрохимические источники тока благодаря функциональности, портативности, относительно невысокой стоимости производимой энергии, а также способности запасать энергию в значительном количестве и быстро отдавать её потребителю. Среди электрохимических источников на сегодняшний день доля литий-ионных батарей наиболее высока. Однако емкость данных устройств уже близка к технологическому максимуму. Другая, некогда очень многообещающая, технология, топливные элементы, еще не нашла своего коммерческого применения и, вряд ли, найдет в ближайшем будущем из-за ряда недостатков устройства самой системы элемента и высокой цены производимой энергии. Значительно более низкой стоимостью энергии, возможностью накапливать её и отдавать очень быстро, а так же длительным сроком службы характеризуются электрохимические конденсаторы, так же известные как двойнослойные суперконденсаторы (ДСК) или ионисторы. Поэтому они стали одним из перспективных электрохимических источников тока.

Суперконденсаторы уже производятся для коммерческого потребления в качестве источников тока для портативных устройств и электромобилей [1, 2]. Но технологический предел их емкости еще далек, поэтому исследования и разработки в области двойнослойных суперконденсаторов активно ведутся [3, 4]. Основой большинства современных суперконденсаторов являются углеродные материалы. [5-7]. И, хотя такие конденсаторы имеют значительный коммерческий успех, их емкости не всегда хватает для использования в новых устройствах с всевозрастающими потребностями в энергии [8]. Одним из перспективных направлений повышения удельной энергии ДСК является химическая модификация их электродов путем иммобилизации на поверхности, обладающей высокой двойнослойной емкостью, энергозапасающих полимеров. В частности, модификация положительного электрода ДСК электроактивным полимером приводит к увеличению его емкости и создает возможность более полного заряда отрицательного электрода. В результате увеличиваются общая емкость и рабочее напряжение системы, что закономерно приводит к увеличению запасаемой суперконденсатором энергии [9]. Однако подключение дополнительной ёмкости сопряжено с появлением тех же проблем, которыми обладают классические батареи и аккумуляторы — уменьшение скоростей заряда-разряда, постепенной деградации активной массы. Здесь требуется создание новых материалов, которые могли бы иметь увеличенную емкость при меньшей стоимости. Для достижения такой цели все чаще применяются композитные материалы, и, в частности, комплексы металлов с основаниями Шиффа [10]. Данные комплексы уже давно вызывают большой интерес благодаря своим уникальным термическим, химическим и проводящим

свойствам [11-15]. Однако, несмотря на продолжительную историю их изучения [16], механизмы их полимеризации, окисления и деградации до настоящего времени однозначно не установлены [17-22]. Применение полимерных пленок металлоорганических комплексов с основаниями Шиффа, модифицирующих электроды двойнослойных суперконденсаторов, требует детального изучения характеристик этих пленок в условиях, максимально приближенных к реальным. В качестве растворителя в ионисторах используются обычно ацетонитрил или органические карбонаты, однако достичь полного отсутствия воды в технических растворителях не представляется возможным. Кроме того, в реальном устройстве избежать локальных перегревов так же не удастся. Однако, кроме данных об активности исследуемых полимеров в водных растворах [23], в литературе отсутствуют данные о влиянии повышенной температуры и добавления воды в раствор фонового электролита на изменение электроактивности полимерных пленок (poly[Ni(Salen)]). Без исследования процесса деградации полимерных пленок под действием воды и высокой температуры в присутствии кислорода воздуха невозможно создание материала для суперконденсаторов с длительным сроком службы. Поэтому целью данной работы было выявление факторов, снижающих эксплуатационные характеристики материалов повышенной температуры и наличия воды в растворе электролита. Экспериментальная часть В работе были исследованы полимерные пленки poly[Ni(Salen)] (рис 1). Мономеры [Ni(Salen)] синтезированы по стандартной методике [24]. Все электрохимические измерения проводились на воздухе в трехэлектродной ячейке. Рабочий электрод - стеклоуглерод площадью 0,61 см², вспомогательный — платиновый флажок и, отделенный мембраной от рабочего раствора, безводный электрод сравнения — серебряная проволока в 0,1М AgNO₃ в ацетонитриле (АН). Рис. 1 – Структура полимера poly[Ni(Salen)] Далее все измерения приведены относительно использованного электрода. Потенциал данного электрода относительно насыщенного хлорсеребряного электрода составляет -0,4В. Тонкие плёнки полимеров были синтезированы на рабочем электроде методом потенциостатической электрополимеризации из раствора 0,001М [Ni(Salen)] и 0,1М тетраэтиламмония тетрафторбората N(Et)₄BF₄ (Aldrich) в АН при потенциале 0,6В [12]. Изучение электрохимических свойств полимеров проводилось в растворе 0,1М тетраэтиламмония тетрафторбората N(Et)₄BF₄ (Aldrich) в АН. Растворы фонового электролита готовились и хранились в инертной атмосфере без доступа воздуха. Соль для приготовления раствора была перекристаллизована из изопропилового спирта и высушена на воздухе при температуре 120^оС в течении 24 часов. Для проведения всех экспериментов использовался особо чистый АН (Криохром), который хранился в атмосфере азота над молекулярными ситами 3Å. Вольтамперные кривые регистрировались на потенциостате/гальваностате Autolab PGSTAT30 (Eco Chemie, Netherlands). Термическая обработка проводилась

в программируемой муфельной печи (LF7, Лоип). Для исследования деградации пленки в раствор электролита добавляли 10% воды. Ранее было исследовано изменение электроактивности пленок в фоновом растворе, содержащем 1% воды, результаты данного исследования будут опубликованы позднее. Данные, полученные в случае добавления 1% воды, коррелируют с данными, полученными при добавлении 10%. Однако в первом случае изменение электроактивности происходит значительно медленнее и менее выражено. Добавка 10% воды, используемая в данной работе для наглядности получаемых результатов, позволяет оценить в течение достаточно короткого времени экспериментальное поведение пленки в присутствии воды в растворе фонового электролита, эквивалентное её работе в течение длительного времени в реальном суперконденсаторе. Результаты и обсуждение

Для выявления влияния факторов, которые могут снижать эксплуатационные характеристики материалов - повышенной температуры и наличия воды в электролите, использовался метод циклической вольтамперометрии, т. к. он моделирует работу материала в суперконденсаторе — смену фаз заряда и разряда. Влияние повышенной температуры и добавления воды в электролит на электроактивность пленок комплексов с основаниями Шиффа оценивалось по изменению зарядов окисления и восстановления. Для этого полимерную пленку синтезировали потенциостатически и регистрировали её вольтамперные кривые в фоновом электролите в течение 5 циклов. Затем пленку нагревали на воздухе до 1800С с шагом 1000С/1час, выдерживали при заданной температуре 2 часа, охлаждали до комнатной температуры и опять регистрировали вольтамперограммы в течение 5 циклов. Далее исследования по описанной методике проводились для температур 2200С и 3000С. Результаты экспериментов представлены на рис. 2, где базовой линией для сравнения электроактивности пленок после нагрева является вольтамперная кривая пятого цикла до температурной обработки (рис. 2, кривая 1). Для всех исходных пленок заряд восстановления меньше заряда окисления на 15%, что объясняется необратимостью процессов, протекающих в пленке, возможно из-за действия следовых количеств воды в растворе фонового электролита. В связи с этим оценку изменения электроактивности пленки следует проводить по заряду восстановления — тому количеству электричества, которое система может отдать при разряде. Как видно из рис. 2, при нагревании до 1800С (кривая 2) заряд окисления изучаемой полимерной пленки увеличился примерно на 30%, а заряд восстановления изменился менее чем на 1% на первом цикле. При дальнейшем циклировании величины зарядов окисления и восстановления пленки устанавливаются на уровне, характерном для исходной пленки. Следует подчеркнуть, что заряд окисления даже падает, приближаясь по величине к заряду восстановления, что свидетельствует об уменьшении необратимости заряда-разряда. Термическая обработка при 2200С приводила к увеличению

заряда окисления на 20%, однако заряд восстановления снижался на 25%, такое изменение зарядов говорит об увеличении необратимости электрохимических процессов в пленке из-за влияния кислорода воздуха во время сушки. При нагреве до 3000С пленка полностью деградировала с потерей заряда как окисления, так и восстановления более чем на 90%. По литературным данным [23] полимерные пленки poly[Ni(Salen)] сохраняют электроактивность при нагреве до 3500С в инертной атмосфере. Полная деградация уже при 3000С на воздухе, вероятно, связана с действием кислорода. Рис. 2 – Влияние температуры на стабильность полимерных пленок poly[Ni(Salen)]; кривая 1 – пятый цикл в сухом фоновом электролите, кривая 2 – после термической обработки при 1800С, кривая 3 – после термической обработки при 2200С, кривая 4 – после термической обработки при 3000С. Далее исследовалось влияние воды на электроактивность пленки путём добавления 10% воды в фоновый электролит. Сначала пленки poly[Ni(Salen)], синтезированные по описанной методике, циклировали в растворе фонового электролита в течении 5 циклов, затем добавляли 10% H₂O и проводили снятие вольтамперной кривой еще в течении 1 цикла. Как видно из рис. 3, добавление 10% H₂O (кривая 2) увеличивает заряд окисления на 10%, но снижает заряд восстановления пленки на 40% на первом цикле в водосодержащем растворе по сравнению со стабильным циклом вольтамперограммы в сухом фоновом электролите (рис. 3 кривая 1). Это указывает на необратимость процесса изменения электроактивности в присутствии воды. При увеличении количества циклов в водосодержащем электролите до 20, заряд как окисления, так и восстановления снижается более чем на 90%. Результаты эксперимента, представленные на рис. 4 (кривая 2), показывают что при данных условиях пленка полностью деградирует. Рис. 3 – Влияние добавления 10% H₂O в раствор фонового электролита при циклировании в течение одного цикла и влияние температуры на регенерацию электроактивности полимерных пленок poly[Ni(Salen)]; кривая 1 – пятый цикл в сухом фоновом электролите, кривая 2 – первый цикл в фоновом электролите с добавлением 10% H₂O, кривая 3 – после термической обработки при 1800С, кривая 4 – после термической обработки при 2200С, кривая 5 – после термической обработки при 3000С. Из литературы [25-28] известно, что добавление в раствор электролита таких лигандов, как пиридин, или растворителей с высоким донорным числом, как диметилформамид, приводит к перераспределению заряда окисленной формы на металл и препятствуют полимеризации мономеров [Ni(Salen)] благодаря аксиальной координации никеля с молекулами растворителя. Вероятно, тот же самый эффект координации молекул воды в пленке полимера poly[Ni(Salen)] приводит к его деградации и потере электроактивности. Для проверки обратимости этого эффекта циклированные с добавлением 10% H₂O пленки полимера были подвергнуты термической обработке при температурах 1800С, 2200С и 3000С по

описанной выше методике. На рис.3 показано что, сушка пленки, циклированной с добавлением 10% H₂O в течении 1 цикла при 1800С (кривая 3) приводит к увеличению заряда окисления на 15% и заряда восстановления на 45% по сравнению с циклом в фоновом электролите, не содержащим воды (кривая 2). При этом относительно последнего цикла в сухом электролите (рис. 3 кривая 1) происходит увеличение заряда окисления на 30% и такое же снижение заряда восстановления. Термическая обработка данной пленки при более высокой температуре 2200С (рис. 3 кривая 3) приводит к снижению заряда окисления и восстановления примерно на 50% по сравнению с зарядами процессов до сушки (рис. 3, кривая 1). Это, по по-видимому, связано с тем, что высокая температура значительно ускоряет деградацию пленки при наличии координированной воды в её составе после работы в содержащем воду электролите даже в течение 1 цикла. Как и в предшествующем эксперименте, температура 3000С приводит к полной потере электроактивности полимерной пленки poly[Ni(Salen)] (рис.3 кривая 5). На рис.4 показано, что после сушки при температуре 1800С пленка, циклированная в течение 20 циклов в фоновом электролите с добавлением 10% H₂O значительно восстанавливает свою электроактивность - происходит увеличение заряда окисления в 8 раз, восстановления в 2 раза (кривые 3 и 4 соответственно), по сравнению с 20 циклом регистрации вольтамперной кривой при добавлении 10% H₂O (кривая 2). Такое различие в значениях зарядов окисления и восстановления свидетельствует о необратимости окислительно-восстановительных процессов, протекающих в ходе деградации пленки. Кроме того, заряд окисления высушенной пленки составляет 50%, а заряд восстановления 30% от зарядов исходной пленки, не подвергавшейся воздействию воды (рис. 4 кривая 1). Рис. 4 - Влияние добавления 10% H₂O в раствор фонового электролита при циклировании в течение 20 циклов и влияние температуры на регенерацию электроактивности полимерных пленок poly[Ni(Salen)]; кривая 1 – пятый цикл в сухом фоновом электролите, кривая 2 – 20 цикл в фоновом электролите с добавлением 10% H₂O, кривая 3 - после термической обработки при 1800С, кривая 4 –после термической обработки при 2200С, кривая 5 –после термической обработки при 3000С Результаты сушки пленки при температуре 2200С идентичны результатам, полученным при 1800С (рис. 4 кривая 4). Температурная обработка при 3000С приводит к полной потере полимерной пленки (рис. 4 кривая 5) и потере зарядов более чем на 95%, как и в двух предыдущих случаях. Таким образом, из полученных данных можно сделать вывод о том, что при добавлении воды в раствор фонового электролита её молекулы, как и предполагалось, аксиально координируются на атоме никеля, что при длительном циклировании приводит к полной деградации пленки. При нагреве выше 1000С часть координированной воды испаряется и пленка частично восстанавливает свою электроактивность. Степень этого восстановления зависит от длительности контакта с водой и температуры

сушки. Однако в общем случае степень обратимости деградации полимерной пленки poly[Ni(Salen)] мала и практического значения не имеет. Выводы В данной работе было изучено влияние температуры и наличия воды в электролите на стабильность электроактивности полимерных пленок poly[Ni(Salen)]. Из полученных данных можно сделать выводы, что пленка стабильна при нагреве до температур ниже 1800С. Но наличие воды в фоновом электролите приводит к необратимой потере электроактивности пленки. Таким образом, материалы суперконденсаторов на основе металлокомплексов с основаниями Шиффа устойчивы к значительным перегревам даже в присутствии кислорода воздуха, однако наличие воды в электролите приводит к значительному сокращению срока их службы. Авторы выражают глубокую благодарность профессору, д.х.н. Малеву Валерию Вениаминовичу за помощь в подготовке данной работы.