

Е. В. Алексеева, О. В. Левин

ИЗУЧЕНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ЭЛЕКТРОАКТИВНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

Ключевые слова: Комплексы металлов с основаниями Шиффа, полимермодифицированные электроды, суперконденсаторы.

В данной работе исследованы полимерные пленки poly[N,N-ethylenebis(salicylideneaminato) nickel(II)] (poly[Ni(Salen)]), которые рассматриваются как перспективные полимеры для создания материалов энергозапасующих устройств и источников тока. Методом циклической вольтамперометрии изучено влияние высокой температуры и наличия воды в электролите на электроактивность пленок poly[Ni(Salen)]. Полученные данные показали, что пленки сохраняют электроактивность при нагреве на воздухе до температур ниже 180°C. Однако присутствие воды в фоновом электролите приводит к необратимой потере электроактивности.

Keywords: complexes with Schiff base ligands, polymer modified electrode.

Glassy carbon electrodes modified by polymer films of poly[N,N-ethylenebis(salicylideneaminato) nickel(II)] (poly[Ni(Salen)]) were investigated in the article. The polymer films are considered as perspective material for double layer supercapacitors. Effects of water addition to electrolyte solution and heating to high temperature were studied by cyclic voltammetry. From received data we have found that the films are stable at heating until 180°C, but in case of addition of water to the electrolyte solution electroactivity of the polymeric films is irreversible reduced.

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, энергозапасующих 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 растворителей 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 фоновго 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 $0,61\text{см}^2$, вспомогательный — платиновый флажок и, отделенный мембраной от рабочего раствора, безводный электрод сравнения — серебрянная проволока в $0,1\text{M AgNO}_3$ в ацетонитриле (АН).

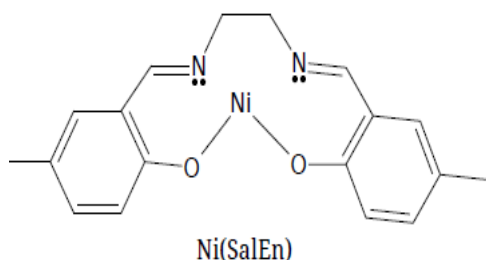


Рис. 1 – Структура полимера poly[Ni(Salen)]

Далее все измерения приведены относительно использованного электрода. Потенциал данного электрода относительно насыщенного хлорсеребряного электрода составляет $-0,4\text{В}$. Тонкие плёнки полимеров были синтезированы на рабочем электроде методом потенциостатической электрополимеризации из раствора $0,001\text{M}$ [Ni(Salen)] и $0,1\text{M}$ тетраэтиламония тетрафторбората $\text{N}(\text{Et})_4\text{BF}_4$ (Aldrich) в АН при потенциале $0,6\text{В}$ [12]. Изучение электрохимических свойств полимеров проводилось в растворе $0,1\text{M}$ тетраэтиламония тетрафторбората $\text{N}(\text{Et})_4\text{BF}_4$ (Aldrich) в АН. Растворы фоновго 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°C в течении 24 часов. Для проведения всех экспериментов использовался особо чистый АН (Криохром), который хранился в атмосфере азота

над молекулярными ситами $3\text{\AA}$. 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 была 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 течении достаточно короткого времени эксперимента поведение пленки в присутствии воды в растворе фоновго электролита, эквивалентное её работе в течении 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 вольтаперометрии, 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 течении 5 циклов. Затем пленку нагревали на воздухе до 180°C с шагом $100^\circ\text{C}/1\text{час}$, выдерживали при заданной температуре 2 часа, охлаждали до комнатной температуры и опять регистрировали вольтаперограммы в течении 5 циклов. Далее исследования по описанной методике проводились для температур 220°C и 300°C . 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 фоновго 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 180°C (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.

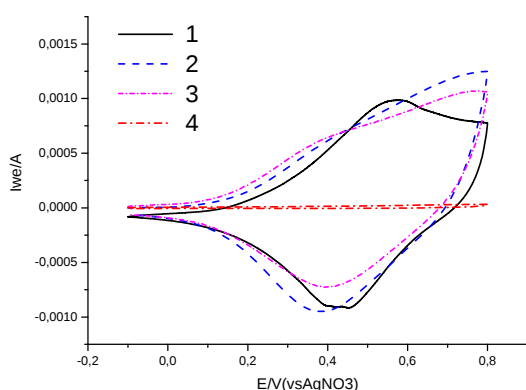


Рис. 2 – Влияние температуры на стабильность полимерных пленок poly[Ni(Salen)]; кривая 1 – пятый цикл в сухом фоновом электролите, кривая 2 – после термической обработки при 180⁰С, кривая 3 – после термической обработки при 220⁰С, кривая 4 – после термической обработки при 300⁰С

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 вольтаграммы 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.

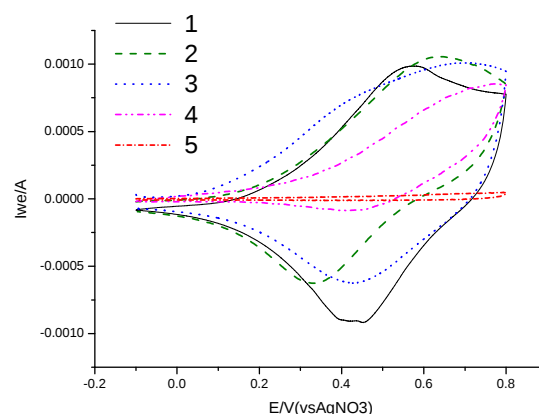


Рис. 3 – Влияние добавления 10% H₂O в раствор фонового электролита при циклировании в течение одного цикла и влияние температуры на регенерацию электроактивности полимерных пленок poly[Ni(Salen)]; кривая 1 – пятый цикл в сухом фоновом электролите, кривая 2 – первый цикл в фоновом электролите с добавлением 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-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 300⁰C приводит к полной потере электроактивности полимерной пленки poly[Ni(Salen)] (рис.3 кривая 5). На рис.4 показано, что после сушки при температуре 180⁰C 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).

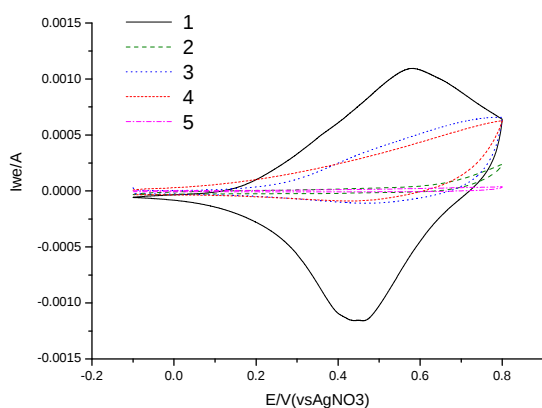


Рис. 4 - Влияние добавления 10% H₂O в раствор фоновых электролитов при циклировании в течение 20 циклов и влияние температуры на регенерацию электроактивности полимерных пленок poly[Ni(Salen)]; кривая 1 – пятый цикл в сухом фоновом электролите, кривая 2 – 20 цикл в фоновом электролите с добавлением 10% H₂O, кривая 3 - после термической обработки при 180⁰C, кривая 4 –после термической обработки при 220⁰C, кривая 5 –после термической обработки при 300⁰C

Результаты сушки пленки при температуре 220⁰C идентичны результатам, полученным при 180⁰C (рис. 4 кривая 4). Температурная обработка при 300⁰C 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 фоновых электролитов её молекулы, как и предполагалось, аксиально координируются на атоме никеля, что при длительном циклировании приводит к полной деградации пленки. При нагреве выше 100⁰C 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 180⁰C. 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.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты # 12-03-00560-а, 13-03-00843-а) и Санкт-Петербургского Государственного Университета (грант № 12.38.77.2012).

Литература

- [1] R. Kotz, M. Carlen, *Electrochim. Acta*, 45, 2483–2498 (2000);
- [2] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nature Materials*, 7, 11, 359–367 (2008);
- [3] E. Frackowiak, Q. Abbas, F. Béguin, *Journal of Energy Chemistry*, 22, 2, 226-240 (2013);
- [4] F. Zhang, F. Xiao, ZH. Dong, W. Shi, *Energy and Environmental Science*, 6, 6, 1388-1414 (2013);
- [5] E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon*, 39, 937-944 (2001);
- [6] X. Du, P. Guo, H. Song, X. Chen, *Electrochim. Acta*, 55, 4812-4827 (2010);
- [7] Z. Feng, R. Xue, X. Shao, *Electrochim. Acta*, 55, 7334-7350 (2010);
- [8] A. Burke, *Journal of Power Sources*, 91, 37-51 (2000);
- [9] Малев В. В., Кондратьев В. В., Тимонов А. М., Полимер-модифицированные электроды, Нестор-История, СПб., 2012, с.346;
- [10] L. Saghatforoush, M. Hasanzadeh, N. Shadjou, B. Khalilzadeh, *Electrochim. Acta*, 56, 1051-1067, (2011);
- [11] Y. Zhang, J. Li, F. Gao, F. Kang, X. Wang, F. Ye, J. Yang, *Electrochim. Acta*, 76, 1-7 (2012);
- [12] V.V. Malev, O.V. Levin, A.M. Timonov, *Electrochim. Acta*, 108, 313-320, (2013);
- [13] O.V. Levin, M.P. Karushev, A.M. Timonov, E.V. Alekseeva, Shuanghua Zhang, V.V. Malev, *Electrochim. Acta*, 109, 153-161, (2013);
- [14] С.В. Васильева, К.П. Балашев, А.М. Тимонов, *Электрохимия*, 36, 1, 75-79 (2000);
- [15] С.В. Васильева, К.П. Балашев, А.М. Тимонов, *Электрохимия*, 39, 3, 314-317 (2003);
- [16] I. C. S. Marvel and N. Tarko, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 6000-60017 (1957);
- [17] K.A. Goldsby, *J. Coord. Chem.*, 19, 83-92, (1988);
- [18] J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.*, 410, 163-170 (1996);

- [20] P.Audebert, P.Capdevielle, M.Maumy, *Nouv. J. Chim.*, 15, 235-240, (1991);
- [21] С.В. Васильева, К.П. Балашев, А.М. Тимонов, *Электрохимия*, 34, 10, 1090-1095 (1998);
- [22] И.А. Чепурная, П.В. Гаманьков, Т.Ю. Родягина, С.В. Васильева, А.М. Тимонов, *Электрохимия*, 39, 3, 348-351 (2003)
- [23] А.М. Тимонов Дисс. докт. хим. наук, РГПУ им.Герцена, Санкт-Петербург, 2005 г., 361 с.;
- [24] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lubbe, T. Tsumaki, *Annal. Chim. Bd*, 503 84-90, (1933);
- [25] B. Bag, N. Mondal, G. Rosair, S. Mitra, *Chem. Commun.* 18, 1729-1736, (2000);
- [26] O. Rotthaus, O. Jarjayes, F. Thomas, C. Philouze, C. P. Del Valle, E. Saint-Aman, J. L. Pierre, *em. Eur. J.*, 12, 2293-2302 (2006);
- [27] O. Rotthaus, F. Thomas, O. Jarjayes, C. Philouze, E. Saint-Aman, J. L. Pierre, Valence, *Chem. Eur. J.*, 12, 6953-6962 (2006);
- [28] K.A. Goldsby, J.K. Blaho, L.A. Hoferkamp, *Polyhedron*, 8, 1, 113-120 (1989);
- [29] П.А. Гуревич, Ф.М. Харрасова, Е.А. Красильникова, Н.А. Фанюк, Д.Б. Багаутдинова, Г.В. Андреева / Рефракции связи С_{арил} - Р^{IV} в арилсодержащих производных фосфоновых кислот // Вестник Казанского технол. ун-та – 2013 - №3 - С.41-43
- [30] П.А. Гуревич, Ф.М. Харрасова, Д.Б. Багаутдинова, В.И. Босяков, Г.В. Андреева / Синтез арилбензоатов с использованием бензойной кислоты // Вестник Казанского технол. ун-та – 2013 - №6 - С.39-43.

© **Е. В. Алексеева** – асп. каф. электрохимии, Санкт-Петербургский госуд. ун-тет, alekseeva_ev@yahoo.com; **О. В. Левин** – канд. хим. наук, ст. препод. той же кафедры, levin@chem.spbu.ru.