

ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ ТИОПИРИЛИЯ И ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Дмитриенко Т. Г., Демидов А. А.

ГПО ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Ю. А. Гагарина», Саратов, Россия (410054, Саратов, ул. Политехническая 77) e-mail: dmitrienkotg@mail.ru; Demidivartemiy@mail.ru

Экспериментально обоснована зависимость скорости электрохимических превращений на электродах из ионных органических солей ряда тиопирилия от величины и скорости изменения потенциала, концентрации добавки сажи в составе электрода, температуры, давления прессования электродов. Рассчитаны кажущиеся энергии активации в зависимости от длительности поляризации. Установлено, что с наибольшей скоростью электрохимические превращения протекают на исследуемом электроде при содержании в его составе сажи в количестве 50 масс. %, и такой состав электрода можно рекомендовать для дальнейшей технологической проработки, с целью использования в твердофазных химических источниках тока. Показано, что процесс электрохимического восстановления солей тиопирилия на границе с твердым электролитом, проводящим по ионам натрия, протекает по механизму образования двумерных зародышей. Такая интерпретация механизма процесса хорошо согласуется с результатами потенциостатических измерений и линейным характером зависимости потенциала и плотности тока, в максимуме потенциодинамических кривых от скорости развертки потенциала.

Ключевые слова: соли тиопирилия, электроды, энергия активации, химические источники тока.

ELECTROACTIVE ORGANIC MATERIALS BASED ON SOLTS OF TIOPIRILIYA AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF THE SOLID PHASE

Dmitrienko T. G., Demidov A. A.

Saratov state technical university, Gagarin U.A. e-mail: dmitrienkotg@mail.ru; Demidivartemiy@mail.ru

Experimental dependence of the velocity due to electrochemical reactions at the electrodes of the organic salts number thiopyrilium the magnitude and rate of change of capacity, concentration of the additive in the carbon electrode, temperature, pressure. Apparent activation energy calculated according to the length of polarization. Found that the highest rate of flow for the electrochemical conversion of the test electrode at a content of carbon black in its composition in an amount of 50 % and such electrode composition can be recommended for further technological development in order to use in solid phase chemical current sources. Shown that the process of electrochemical reduction on the border of the solid electrolyte, the conductive for sodium ions, proceeds according to two – dimensional nucleation. Such an interpretation of the mechanism of the process is consistent with the result of potentiostatic measurements and linear nature of the dependence of the potential and current density at the maximum speed of the potentiodynamic curve of potential sweep.

Keyword: pyrylium salt, electrodes, the activation energy, chemical power sources.

Введение

Область применения электроактивных органических материалов на основе гетероциклических соединений простирается за пределы простой замены металлов и включает в себя использование их в качестве проводников, сверхпроводников, полупроводников, аккумуляторов, транзисторов, сенсоров, светоизлучательных диодов и родственных электрохромных материалов, что имеет большое коммерческое значение [1, 11].

В последние годы в электрохимии и электрохимической технологии объектом пристального внимания стали ионные органические соли, в которых органические катионы тиоксантилия, тиохромилия или тиопирилия путем обычных обменных реакций соединяются

с различными неорганическими анионами (Cl^- , ClO_4^- , FeCl_4^- , BF_4^- , Γ , H_2PO_4^- , H_2PO_3^-) [2, 13–18, 20, 22, 25, 27–29].

Многие из этих солей и их производные нашли применение как биологически-активные лекарственные препараты, ценные красители, индикаторы, сенсбилизаторы. Особенности сочетания распределения электронной плотности гетероатома и остальных атомов кольцевой системы, а также особенности кристаллического строения стимулируют в соединениях этого типа перемещение, как электронов, так и ионов. При этом активная роль принадлежит гетероатому в ароматическом кольце благодаря наличию у него неподеленных электронных пар [23, 28, 29].

Фундаментальные проблемы функционирования устройств при наличии твердофазных границ, образованных материалами с разными типами проводимости (электронной, ионной, смешанной), являются объектом исследований многих мировых научных центров. Одной из актуальных проблем является механизм спонтанного формирования ионпроводящих переходных слоев, возникающих как на границе твердого электролита с блокирующим электродом и обеспечивающих ее обратимость по ионам проводимости твердых электролитов, так и в системах непосредственного контакта анод | катод, исключающих эффект короткого замыкания. Впервые эффект образования пассивной пленки на аноде из щелочного металла наблюдали в системах с апротонными электролитами.

Органические полупроводники, относящиеся к комплексам с переносом заряда (КПЗ) и ион-радикальным солям (ИРС), с проводимостью 10^{-2} – 10^{-6} См/см, как правило, обладают электронной и ионной составляющими проводимости, высокой электрохимической активностью, что позволяет отнести их к перспективным катодным материалам для преобразователей энергии и информации. Следует отметить некоторые особенности суперионных проводников, отличающие их от жидких электролитов, а именно: перенос заряда может осуществляться только одним видом ионов, остальные ионы формируют жесткий каркас или матрицу, в виде кристаллической решетки, которая может обладать носителями заряда электронной составляющей проводимости: электронами и дырками. Поэтому явление переноса в объеме суперионного проводника и на гетеропереходах в контакте с электролитами зависит от строения электронных и ионных подсистем и их взаимного влияния. Органические полупроводники, в частности КПЗ, – это и есть структуры, в которых молекулы одного вещества играют роль доноров, а молекулы другого – акцепторов [23, 28, 29]. Использование КПЗ и ИРС в качестве катодных материалов, способных формировать ионпроводящий переходный слой на границе с твердым электролитом или со щелочным металлом, в электрохимической системе щелочной металл-органический полупроводник, где отсутствует какой-либо электролит, определило область

их детального исследования и применения. Актуальность исследований свойств переходных слоев и условий их возникновения базируется на проблеме поиска эффективных электрохимических систем для автономных химических источников тока с высокими техническими и эксплуатационными характеристиками.

Поиск новых электрохимических систем для разработки высокоэффективных миниатюрных твердофазных химических источников тока является важной задачей. Перспективными являются электрохимические системы со щелочными металлами (литий, натрий) в качестве рабочего вещества анода, твердым электролитом на основе β -глинозема, проводящего по ионам щелочного металла и ионными органическими солями в качестве катода. Однако электрохимические свойства таких систем мало изучены.

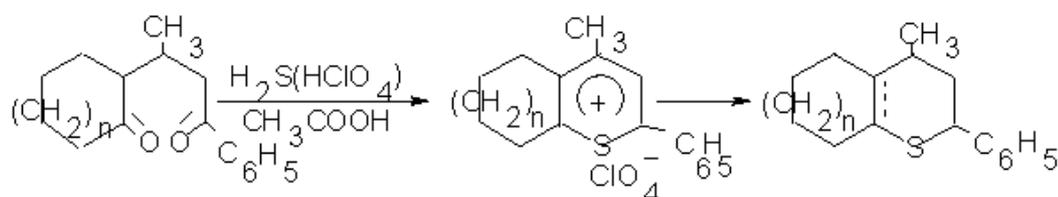
Данные, полученные исследователями в работах [9, 21, 24], показали, что электрические характеристики катодов на основе ионных органических солей сильно зависят от природы и концентрации добавки в составе рабочего вещества катода, от скорости поляризации и длительности хранения в разомкнутой цепи. Причины этих эффектов не ясны. Отсутствие систематических исследований в этом направлении не позволяет перейти к решению технологических задач по разработке электродов на основе ионных органических солей для твердофазных химических источников тока. Поэтому результаты исследования электрохимических свойств солей тиопирилия на границе с твердым электролитом и установление зависимости между потенциалом, плотностью тока и составом вещества катода имеют научную ценность и практическое значение.

Ранее [3, 10, 19] электрохимические свойства некоторых гетероциклических соединений с гетероатомом серы были изучены в жидких фазах.

С целью получения предварительных результатов по оценке возможности использования указанных материалов в твердофазных химических источниках тока необходимо накопление систематических сведений об электрохимических свойствах этих соединений.

Объектами исследования служили электроды из ионной органической соли перхлората 4-метил-2-фенил-5,6-тетраметилентиопирилия (I) с добавками сажи и твердый электролит β -глинозем, проводящий по ионам натрия.

Перхлорат 4-метил-2-фенил-5,6-тетраметилентиопирилия синтезирован по методике [24] согласно уравнению:



Первоначально методом циклической хроновольтамперометрии было исследовано электрохимическое поведение перхлората 4-метил-2-фенил-5,6 – тетраметилентиопирилия, на границе с натриевым β - глиноземом.

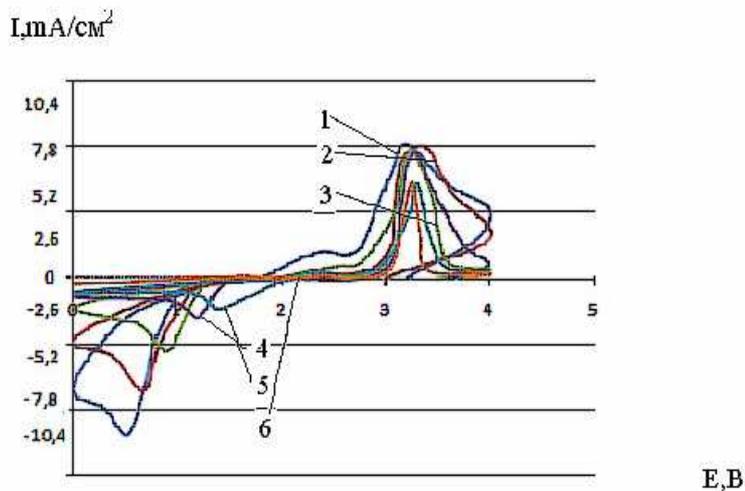


Рис. 1. ЦПДК электрохимического превращения соли I при 20 °С и скоростях развертки потенциала (мВ/с): 1 - 80; 2 - 40; 3 - 20; 4 - 8; 5 - 4; 6 - 2; содержание сажи в катоде 30 масс. %, давление прессования 10 кгс/см²

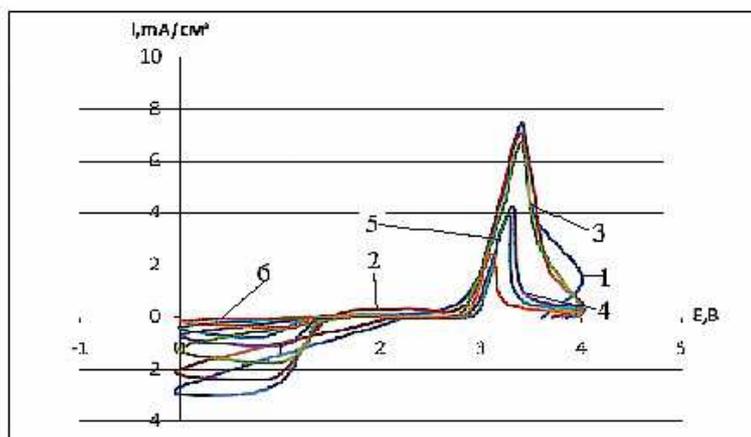


Рис. 2. ЦПДК электрода из перхлората 4-метил-2-фенил-5,6-тетра-метилентиопирилия на границе с натриевым β - глиноземом при 20 °С и скоростях развертки потенциала (мВ/с) : 1 - 30, 2 - 40, 3 - 20, 4 - 8, 5 - 4, 6 - 2; давление прессования 12,5 кгс/см² ; содержание сажи в катоде 30 масс. %

На рис. 1 и рис. 2 приведены потенциодинамические кривые (хроновольтамперограммы) перхлората 4-метил-2-фенил-5,6-тетраметилентиопирилия при различных скоростях развертки потенциала на границе с натриевым β -глиноземом. Потенциодинамические кривые (рис. 2) были получены при одном выбранном постоянном давлении прессования.

Из хода кривых на рис. 1 и рис. 2 следует, что на катодном полуцикле электрохимическое восстановление соли тиопирилия характеризуется максимумом тока. После реверса тока в катодной области тока пик исчезает, однако на кривой обратного хода при потенциале пика имеется излом. В анодной области потенциалов на анодном полуцикле потенциодинамической кривой имеется второй максимум, которому на кривой обратного хода также отвечает излом. Таким образом, при катодной поляризации при потенциалах от 0 до 2,2 В (относительно натриевого электрода сравнения) протекает один катодный процесс. Спектры, полученные методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), показали, что в этих условиях на катоде образуется органический катион-радикал. Таким катион-радикалом может быть катион-радикал 4-метил-2-фенил-5,6-тетраметилтиопирилия. При анодной поляризации протекает обратный процесс окисления продукта катодной реакции до исходного катиона. В анодной области идет процесс окисления сажи с образованием соединения внедрения с органическим катионом.

Образование такого соединения возможно уже в отсутствие тока при простом механическом перетирании. Соединение внедрения облегчает протекание процесса катодного восстановления органической соли и переводит этот процесс в диффузионный режим. Это подтверждается линейным характером зависимостей $E_{\text{макс}} - \sqrt{V_p}$ на кривых рис. 3.

Такое объяснение экспериментальных данных согласуется с установленной на последующем этапе исследования зависимостью хода циклических потенциодинамических кривых от количества сажи в составе электрода, приведенных на рис. 3.

С увеличением количества сажи от 10 до 50 масс. % плотность тока в максимумах потенциодинамических кривых на катодном и анодном полуциклах возрастает.

Снижение плотности тока на электроде при более высоком содержании сажи можно объяснить пересыщением структуры соли сажевыми частицами. Таким образом, сажа играет важную роль в твердофазных превращениях на электроде из ионной органической соли: она не только облегчает перенос электрического тока, но через образующиеся соединения внедрения оказывает каталитическое влияние на процесс восстановления ионной органической соли.

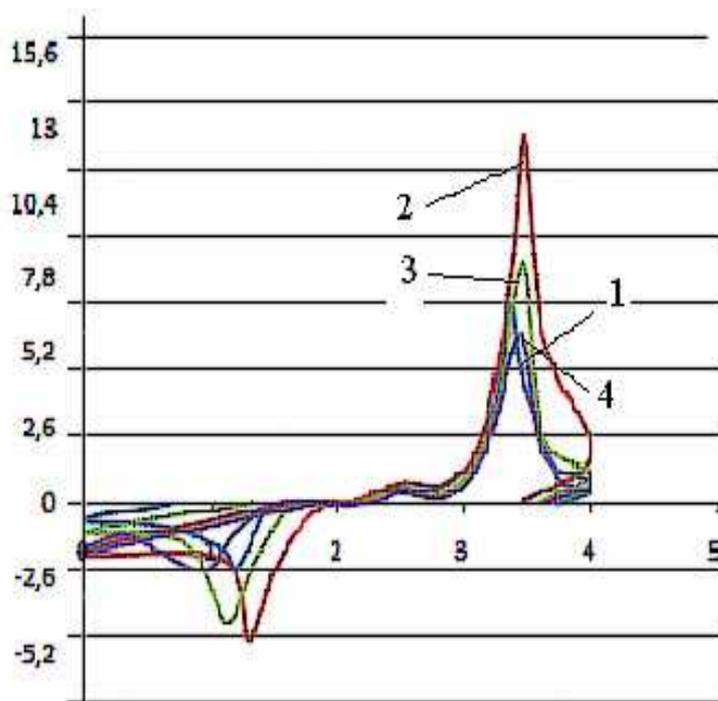
$I, \text{mA/cm}^2$  E, V

Рис. 3. ЦПДК электрода из перхлората 4-метил-2-фенил-5,6-тетраметилентиопирилия на границе с натриевым β -глинозёмом при 20 °С с различным содержанием сажи (мас. %) и скорости развертки потенциала 8 мВ/с: 1 - 30; 2 -50; 3 - 85; 4 - 90 мас.% соли тиопирилия; 70; 50; 15; 10 мас.% сажи

На возможность образования соединения внедрения уже при простом механическом перемешивании указывает анализ зависимости емкости и проводимости органической соли от времени при высоких частотах переменного тока (рис. 4, 5). Этот эффект может быть связан со сравнительно высокой подвижностью электронов в сопряженной цепи ароматического кольца.

Свойства катиона тиопирилия обусловлены способностью неподеленной пары электронов гетероатома участвовать в сопряжении. При локализации электронного заряда на гетероатоме (O,S,Se) катион тиопирилия имеет структуру неустойчивого катиона пентаденила.

Энергия делокализации электронного заряда для катиона тиопирилия составляет 192,46 кДж/моль и коррелирует по величине с эмпирически найденной энергией резонанса. Таким образом, можно говорить о большой степени делокализации плотности заряда неподеленной пары электронов в гетероцикле катиона тиопирилия.

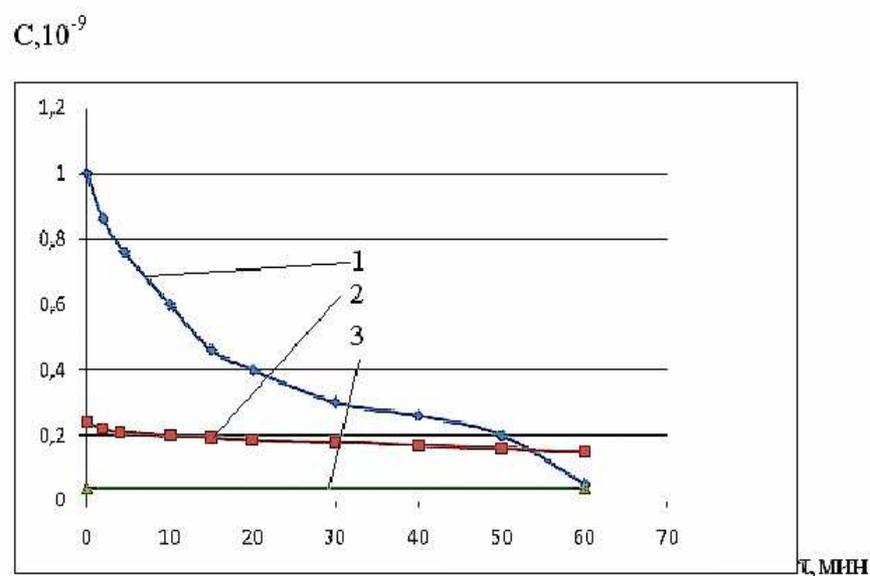


Рис. 4. Зависимость емкости ионной органической соли из перхлората 4-метил-2-фенил-5,6-тетраметилентиопирилия от времени при высоких частотах переменного тока; содержание сажи в механической смеси 30 мас.%; частоты; кГц : 1 - 150; 2 - 120; 3 – 100

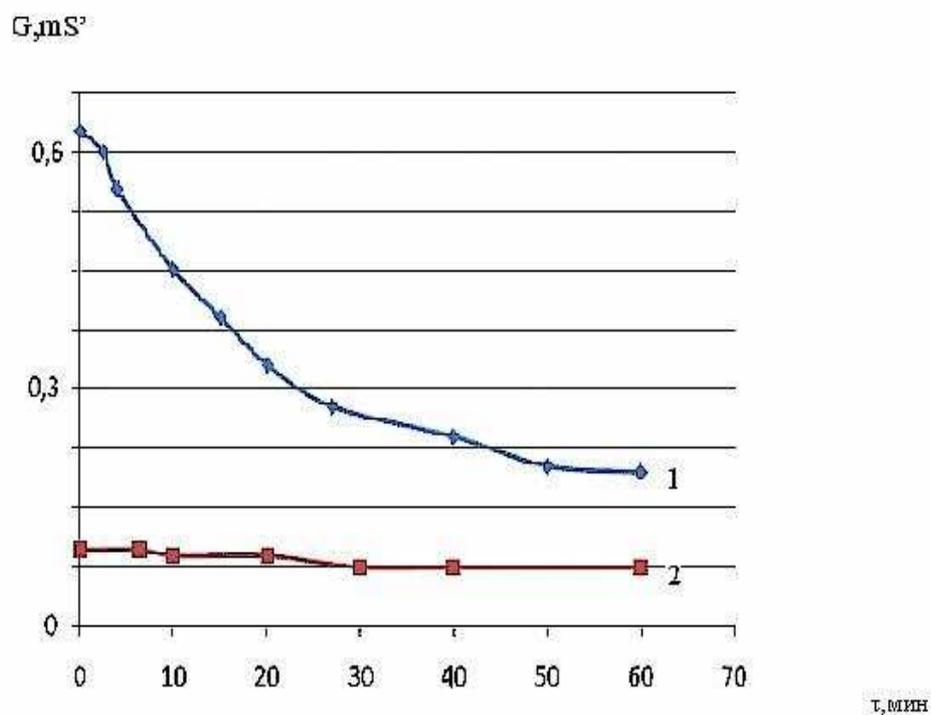
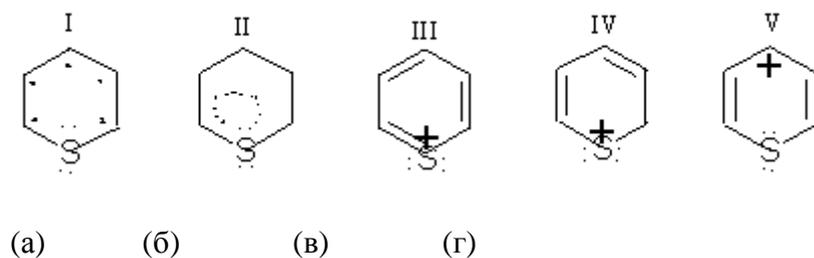


Рис. 5. Зависимость проводимости ионной органической соли из перхлората 4-метил-2-фенил-5,6-тетраметилентиопирилия от времени при высоких частотах переменного тока: 1 - 150; 2 - 120 кГц; содержание сажи в механической смеси 30 мас.%

Это подтверждается также величинами порядков связи. Катион тиопирилия можно представить как резонансный гибрид одной тиониевой (а) и трех карбониевых структур:



Тиониевая структура (а) в приведенном ряду отражает сопряжение ароматического типа и характеризует стабильность катиона тиопирилия, а структуры (б), (в) и (г) отражают его большую реакционную способность, в частности по отношению к нуклеофильным реакциям.

В таблице 1 показаны значения плотностей токов на максимумах потенциодинамических кривых. Из таблицы 1 следует, что по мере увеличения содержания сажи в электроде от 10 до 15 % максимальная плотность тока особенно существенно увеличивается.

Таблица 1

Значения плотности тока $i_{\text{макс}}$ и потенциала $E_{\text{макс}}$ в максимумах потенциодинамических кривых на катодном полуцикле для электрода из ИОСИ при различном содержании сажи в зависимости от скорости развертки потенциала и температуре 20 °С (потенциалы представлены относительно Na/Na⁺ электрода сравнения, также в табл. 2, 3).

Скорость развертки потенциала, V _p , мВ/с	Содержание сажи в составе электрода, масс. %							
	30		50		80		90	
	$i_{\text{макс}}$, мА/см ²	$E_{\text{макс}}$, В	$i_{\text{макс}}$, мА/см ²	$E_{\text{макс}}$, В	$i_{\text{макс}}$, мА/см ²	$E_{\text{макс}}$, В	$i_{\text{макс}}$, мА/см ²	$E_{\text{макс}}$, В
2	0,91	1,08	5,2	1,3	0,39		1,30	1,12
4	2,34	0,95			1,89	1,41	1,89	1,14
8	2,60	0,80			2,65	1,22	2,60	0,75
20	5,20	0,61			4,68	0,95	4,94	0,50
40	7,70	0,46			7,54	0,74	7,49	0,35
80	12,5	0,48			10,40	0,52	9,75	0,40

С рассмотренных позиций возрастание плотности тока на электроде при многократном циклировании (более 10 циклов) можно объяснить накоплением соединения внедрения и увеличением скорости его образования, вследствие роста количества

поверхностных дефектов, в результате такой катодно-анодной проработки электрода, что показано на циклических потенциодинамических кривых на рис. 6.

Результаты потенциодинамических исследований согласуются с гальваностатическими измерениями.

В таблице 2 прослеживается влияние добавки сажи в катодные материалы.

Таблица 2

Значения плотности тока $i_{\text{макс}}$ и потенциала $E_{\text{макс}}$ в максимумах потенциодинамических кривых при реверсе тока в анодной области потенциалов (2,5–4В) для электрода из ионной органической соли I при 20° С и различном содержании сажи в зависимости от скорости развертки потенциала v_p

v_p , мВ/с	Содержание сажи в составе электрода, масс. %							
	30		50		85		90	
	$i_{\text{макс}}$, мА/см ²	$E_{\text{макс}}$, В	$i_{\text{макс}}$, мА/см ²	$E_{\text{макс}}$, В	$i_{\text{макс}}$, мА/см ²	$E_{\text{макс}}$, В	$i_{\text{макс}}$, мА/см ²	$E_{\text{макс}}$, В
2	0,160	3,19	0,018	3,18	0,021	3,19	0,014	3,20
4	0,122	3,35	0,024	3,32	0,027	3,35	0,018	3,32
8	0,028	3,50	0,032	3,50	0,038	3,48	0,020	3,50
20	0,030	3,68	0,040	3,70	0,047	3,69	0,023	3,70
40	0,032	3,80	0,045	3,79	0,053	3,80	0,025	3,78
80	0,034	4,07	0,048	4,06	0,060	3,99	0,026	4,06

Рассмотрим природу замедленной стадии процесса электрохимического восстановления 4-метил-2-фенил-5,6-тетраметилентиопирилия на границе с β - глиноземом.

На рис. 6 приведены гальваностатические кривые изменения потенциала электрода во времени. Из хода кривых видно, что в начальный момент времени имеет место резкий спад потенциала и образование небольшого пика. Спустя 20–30 сек. потенциал вновь растет и при более длительной поляризации сохраняется постоянным.

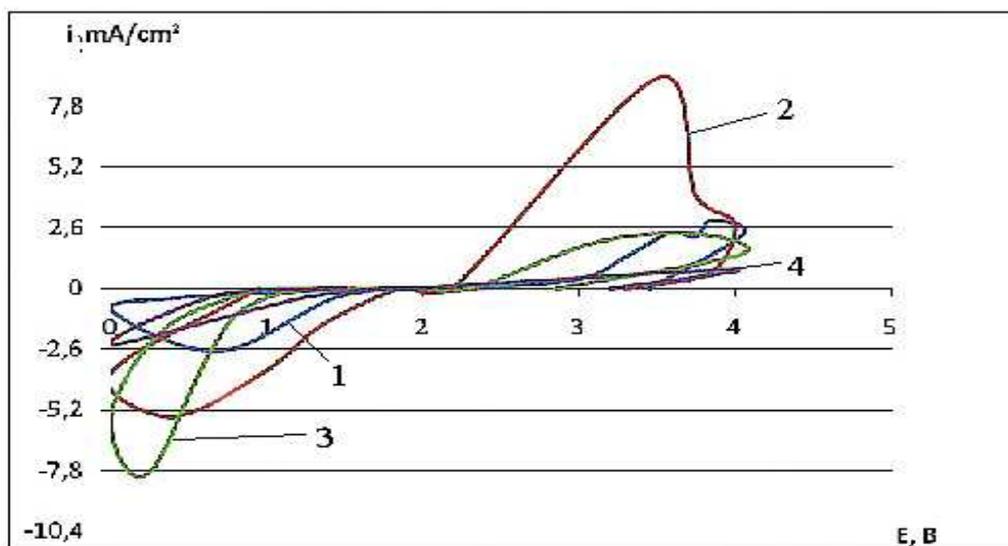


Рис. 6. Циклические потенциодинамические кривые электрода из перхлората 4-метил-2-фенил-5,6-тетраметилтиопирилия с содержанием сажи 15 мас. % на границе с натриевым β-глиноземом при 20°C и скорости развертки потенциала 8 мВ/с при многократном циклировании (более 10 циклов)

Согласно литературным данным [5, 6], такая форма кривой потенциал – время может указывать на замедленность стадии кристаллизации, а именно – торможение скорости образования зародышей новой фазы. Значения разности потенциалов в пике и на площадке E, t – кривой для различных плотностей катодного тока приведены в таблице 3. Эта разность E_{кр} известна в литературе как фазовое перенапряжение.

Значения разности потенциалов в пике и на площадке E, i – кривых.

Таблица 3

Значения разности потенциалов в пике и на площадке E, t – кривых при различных плотностях тока катодной поляризации ионной органической соли с добавкой 30 масс. % сажи при 20° С

$i_k, \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	Потенциал E, В (отн. Na/Na ⁺)		
	E _{пика}	E _{площадки}	ΔE _{кр}
0,015	1,75	1,725	0,02
0,025	1,60	1,57	0,03
0,045	1,52	1,47	0,05
0,065	1,35	1,28	0,07
0,075	1,27	1,19	0,08
0,085	1,18	1,08	0,10

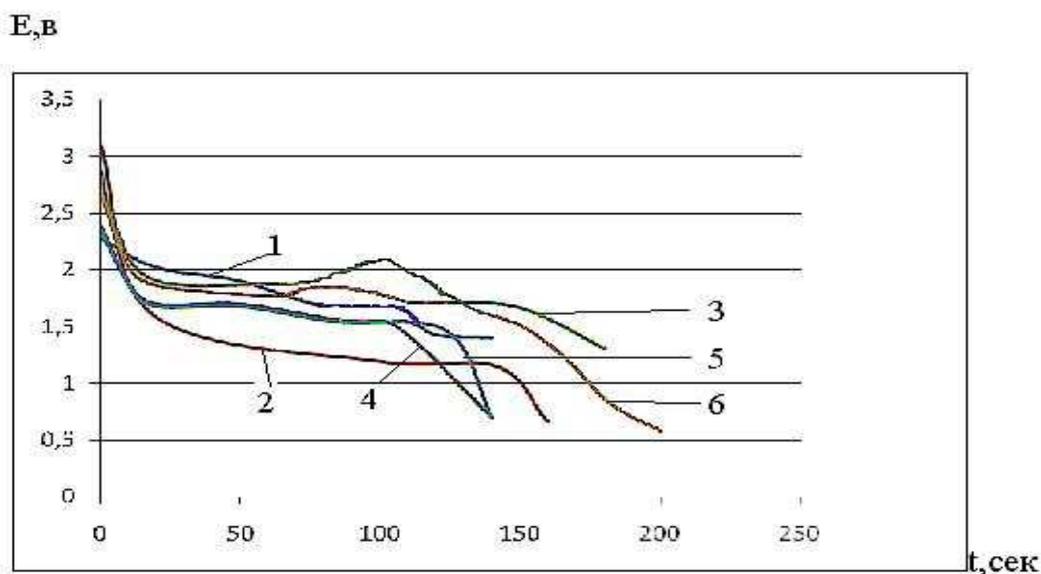


Рис. 7. Изменение потенциала E (В) во времени t (с) для исследуемого электрода (соль I) при 20° при плотности тока 0,065 mA cm⁻² с различным содержанием соли в катоде (масс.%): 1 - 30; 2 - 50; 3 - 70; 4 - 80; 5 - 85; 6 - 90

По зависимости $\lg i$ от $1/\Delta E_{кр}$ рис. 7 можно сделать заключение о механизме образования зародышей новой фазы и их росте. Для исследуемого нами процесса эта зависимость имеет вид прямой линии (рис. 8). Это является одним из доказательств протекания процесса по механизму образования двумерных зародышей и разрастания их по поверхности в сплошной слой. С закрытием поверхности сплошным слоем новой фазы катодный процесс начинает лимитироваться стадией диффузии.

Таким образом, скорость электрохимических процессов на границе ионной органической соли с твердым электролитом должна в значительной степени определяться состоянием этой границы.

Обнаруженные закономерности хорошо согласуются с результатами исследования межфазной границы органическая соль – твердый электролит в потенциостатическом режиме. Также нами изучена кинетика электрохимических превращений катиона 4-метил-2-фенил - 5,6 - тетраметилентиопирилия на границе с натриевым β - глиноземом.

С целью получения сведений о кинетике и механизме процессов образования новых фаз на границе катода с β - Al_2O_3 при потенциалах в области максимумов анодного и катодного пиков, на потенциодинамических кривых исследовали зависимость плотности тока на электроде от длительности поляризации в широком диапазоне температур от 70 до – 40 °С.

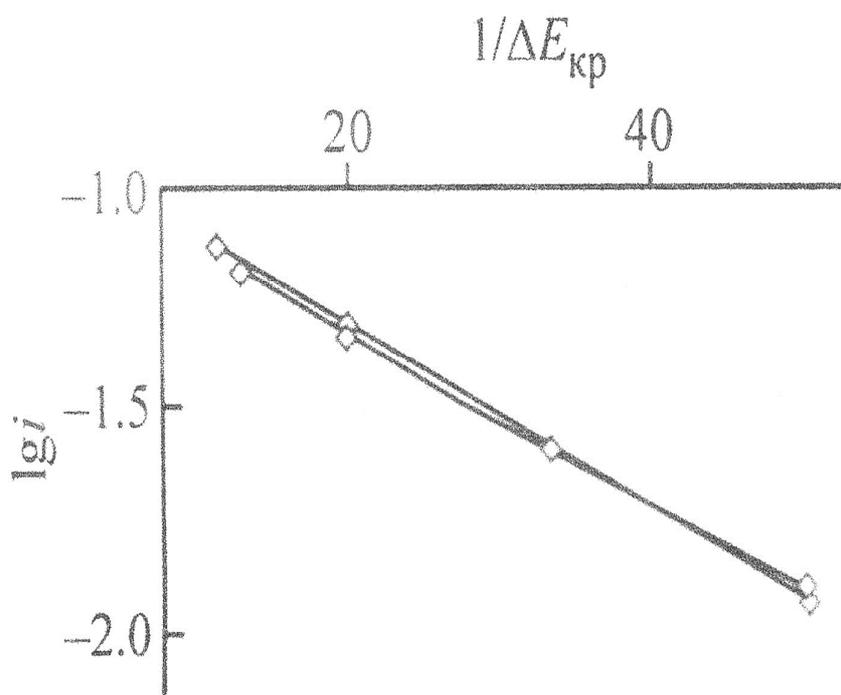


Рис. 8. Зависимость $\lg i$ (i , $mA \cdot cm^{-2}$) – $1/\Delta E_{кр}$ ($E_{кр}$, В); содержание сажи в катоде 30 масс.%

Исследованный интервал потенциалов катодной поляризации: 1,4; 1,2; 1,0; 0,8; 0,6; 0,4 В.

Интервал потенциалов анодной поляризации: 2,8; 3,0; 3,2; 3,4; 3,6 и 3,8 В. Область рабочих температур: 70, 60, 50, 40, 30, 20, -10, -20, -30, -40 °С.

На рис. 9 приведены потенциостатические кривые, характеризующие электрохимическое поведение перхлората 4-метил-2-фенил-5,6-тетраметилентиопирилия при различных потенциалах катодной и анодной поляризации и различных температурах.

Кривые i, t имеют характерный ход: быстрый рост плотности тока на начальном этапе поляризации, появление максимума или площадки и мало меняющихся значений плотности тока на следующем этапе, затем быстрый спад плотности тока и выход на площадку постоянных значений при более длительной поляризации.

Снижение температуры ячейки в область отрицательных значений (рис. 9) приводит к появлению на i, t – кривых двух максимумов на начальных этапах поляризации. Полученные данные хорошо согласуются с высказанными выше представлениями об образовании двух продуктов катодного восстановления перхлората 4-метил-2-фенил-5,6-тетраметилентиопирилия. При отрицательных температурах длительная поляризация приводит к смене лимитирующей стадии как катодного, так и анодного процессов – оба процесса переходят в режим диффузионного контроля.

В области максимумов тока на потенциодинамических кривых лимитирующей является химическая стадия, на что указывает линейный характер зависимости $(i\sqrt{t} - i)$, емкости от длительности поляризации и потенциостатических кривых.

На смену лимитирующей стадии на различных этапах процесса указывает и зависимость кажущейся энергии активации процесса от длительности поляризации.

Кажущаяся энергия активации рассчитывалась из величин угловых коэффициентов наклона прямых $\lg i - 1/T$ в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$\lg \frac{i_2}{i_1} = \frac{E_{\text{эфф}}}{2,3R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \quad (1)$$

Зависимость $\lg i - 1/T$ анализировалась при условии $E = \text{const}$ для различных температур. Значения эффективной энергии активации приведены в таблицах 4, 5.

Таблица 4

Значения кажущейся энергии активации $E_{\text{эфф}}$ для процесса катодного восстановления перхлората 4-метил-2-фенил-5,6-тетраметилентиопирилия на границе с натриевым β -глиноземом в зависимости от величины ΔE и длительности катодной поляризации 8 с

E, В	T ₁ = 313 К i ₁ (А/см ²)·10 ⁻³	T ₂ = 343 К i ₂ (А/см ²)·10 ⁻³	Eэфф, кДж/моль
1,4	0,445	0,60	8,88
1,2	0,660	3,68	51,10
1,0	0,570	5,15	65,40
0,8	0,460	5,55	74,00
0,6	0,425	6,40	80,60
0,4	0,390	7,90	89,40

Таблица 5

Значение кажущейся энергии активации E_{эфф} в анодном процессе для перхлората 4-метил-2-фенил-5,6-тетраметилтиопирилия на границе с натриевым β- глиноземом в зависимости от величины ΔE и длительности катодной поляризации 8 с

E _{АП} , В	T ₁ = 313 К i ₁ (А/см ²)·10 ⁻³	T ₂ = 343 К i ₂ (А/см ²)·10 ⁻³	Eэфф, кДж/моль
2,8	0,35	1,07	48,40
3,0	0,26	1,84	84,70
3,2	2,02	2,00	0,43
3,4	0,63	1,70	42,90
3,6	0,11	1,55	114,50
3,8	0,07	1,12	120,00

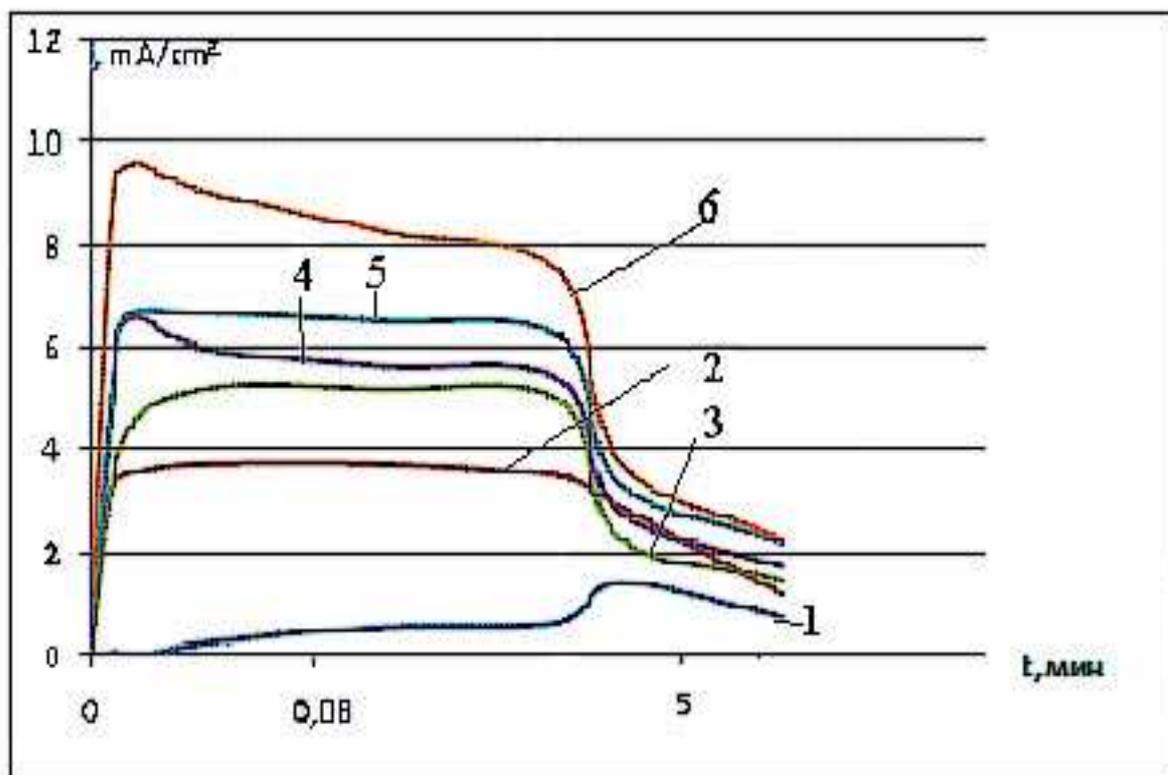


Рис. 9. Потенциостатические i,t -кривые катодного восстановления перхлората 4-метил-2-фенил-5,6-тетраметилентиопирилия на границе с натриевым β -глиноземом при 70 °С, давление прессования 10 кгс/см² и различных потенциалах, В (относительно натриевого электрода сравнения): 1 - 1,4; 2 - 1,2; 3 - 1,0 ; 4 - 0,8; 5 - 0,6; 6 - 0,4; содержание сажи в катоде 30 масс. %

Анализ зависимости от температуры емкости, полученной $Q_{кп}$ или отданной $Q_{ап}$ электродом в процессе поляризации, показал, что при температурах 40...50 °С емкость мало меняется с температурой и составляет для катодного процесса $(125...170) \cdot 10^{-3} \text{ А} \cdot \text{с/см}^2$, а для анодного $(65...90) \cdot 10^{-3} \text{ А} \cdot \text{с/см}^2$.

В области более высоких температур емкость резко возрастает и меняется линейно с температурой. При этом температурный коэффициент для катодного процесса $\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_{кп} - 40 \cdot 10^{-3} \text{ А} \cdot \text{с/см}^2 \text{ град}$, а для анодного $12 \cdot 10^{-3} \text{ А} \cdot \text{с/см}^2 \text{ град}$. Анализ потенциодинамических кривых и все электрохимические расчеты проводились в соответствии с теоретическими основами электрохимической кинетики [301, 302].

Рассмотрим роль сажи в электрохимических превращениях катиона 4-метил-2-фенил - 5,6 - тетраметилентиопирилия на границе с β - глиноземом.

С целью получения дополнительных сведений о роли сажи в электрохимических превращениях исследуемой органической соли на границе с β - глиноземом было изучено участие каждого из компонентов катодного материала в переносе заряда.

Был проведен рентгенофазовый анализ продуктов электрохимического превращения исследуемого соединения, который указал на тот факт, что в системе сажа – ионная органическая соль происходят химические взаимодействия уже в процессе приготовления катодного материала в результате механического перетирания и воздействия давления.

Микроструктурный анализ показал, что в результате электрохимической обработки происходит некоторое текстурирование органической соли в составе катодного материала. Влияние текстуры особенно сильно проявляется при содержании сажи 20 %. Такое явление возможно, если предположить, что в катодном материале происходит заполнение пустот углеродом – последний как бы создает подрешетку в структуре катода, вызывая как бы «разбухание» кристаллов ионной органической соли.

Полученные данные являются ценным справочным материалом, а установленные зависимости между потенциалом, плотностью тока и составом вещества катода являются новым вкладом в развитие электрохимии органических соединений. Результаты работы легли в основу разработок новых электродных материалов для химических источников тока с твердым электролитом и катодами на основе ионных органических солей.

Таким образом, 4- метил – 2- фенил – 5,6 – тетраметилентиопирилия перхлорат обладает низкой ионной проводимостью и может использоваться в качестве активного материала катода в химических источниках тока с твердым электролитом. Сажа снижает сопротивление границы $\text{Na} / \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, что согласуется с литературными данными об обратном внедрении натрия в углеродные материалы. Внедрение сажи в состав катодного материала облегчает внедрение ионов натрия в его структуру и способствует ускорению электрохимических превращений на границе $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 | \text{ИОС}$. Электрохимические превращения ионной органической соли на границе с β -глиноземом характеризуются высокой скоростью массопереноса ионов Na^+ в структуре материала электрода. Скорость суммарного процесса на электроде с 4- метил – 2- фенил – 5,6 – тетраметилентиопирилия перхлоратом в качестве электрохимическиактивного материала определяется поведением катион-радикала и его димера.

В результате проведенного исследования нами проведено экспериментальное обоснование зависимости скорости электрохимических превращений на электроде из ионной органической соли ряда тиопирилия от величины и скорости изменения потенциала и от концентрации добавки сажи в составе электрода.

Установлено, что с наибольшей скоростью электрохимические превращения протекают на исследуемом электроде при содержании в его составе сажи в количестве 50 масс. %. Этот состав электрода можно рекомендовать для дальнейшей детальной технологической проработки с целью использования в твердофазных химических источниках тока.

Нами высказано предположение о возможном механизме электрохимического восстановления перхлората 4-метил-2-фенил-5,6-тетраметилентио-пирилия на границе с твердым электролитом, проводящим по ионам натрия. Показано, что процесс протекает по механизму образования двумерных зародышей. Если учесть, что стадия переноса заряда, благодаря высокой реакционной способности катиона тиопирилия, также должна протекать быстро и обратимо, тогда однозначно можно предположить, что скорость суммарного процесса на электроде с 4-метил-2-фенил-5,6-тетраметилентио-пирилия перхлоратом в качестве электрохимическиактивного материала должна определяться поведением катион-радикала и его димера.

Таким образом, экспериментально обоснована зависимость скорости электрохимических превращений на электроде из ионной органической соли ряда тиопирилия от величины и скорости изменения потенциала, концентрации добавки сажи в составе электрода, температуры, давления прессования электродов. Рассчитаны кажущиеся энергии активации в зависимости от длительности поляризации. Установлено, что с

наибольшей скоростью электрохимические превращения протекают на исследуемом электроде при содержании в его составе сажи в количестве 50 масс. % и такой состав электрода можно рекомендовать для дальнейшей технологической проработки с целью использования в твердофазных химических источниках тока. Показано, что процесс электрохимического восстановления перхлората 4-метил-2-фенил-5,6-тетраметилтиопирилия на границе с твердым электролитом, проводящим по ионам натрия, протекает по механизму образования двумерных зародышей.

Таким образом, высказано предположение о возможном механизме электрохимического восстановления перхлората 4-метил-2-фенил-5,6-тетраметилтиопирилия на границе с твердым электролитом, проводящим по ионам натрия. Образование новой фазы происходит по механизму двумерных зародышей. Хемосорбция атомов углерода на поверхности полупроводника происходит с частичным, либо полным переносом заряда электрона из полупроводника на атом сажевого углерода с образованием ад-атомов, способных в дальнейшем терять свои электроны и переходить в ад-ионы. Указанные процессы облегчают протекание катодного восстановления органического катиона соли и способствуют переходу его в диффузионный режим. Такая интерпретация механизма процесса хорошо согласуется с результатами потенциостатических измерений и линейным характером зависимости потенциала и плотности тока в максимуме потенциодинамических кривых от скорости развертки потенциала.

Список литературы

1. А.с. 1324259, СССР. Перхлорат 2- фенил-4-нитрофенил-6-метил-7,8 – бензо-5,6-дигидротиахромилия в качестве катодного материала для химических источников тока с твердым электролитом / А. М. Михайлова, В. В. Ефанова, В. Г. Харченко, О. В. Федотова, А. П. Кривенько. Зарег. в Гос. реестре изобретений 15.03.87.
2. А.с. 1074097, СССР. Гексахлорстаннаты тиопирилия в качестве твердых электролитов для электрохимических устройств / А. М. Михайлова, И. Н. Клочкова, В. В. Ефанова, В. Г. Харченко. Зарег. в Гос. реестре изобретений 15.10.83.
3. Дмитриенко Т. Г. Исследование электрохимического поведения перхлората 4- метил-2-фенил-5,6-тетраметилтиопирилия на границе с β -глиноземом / Т. Г. Дмитриенко, С. С. Попова // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, – № 9. – С. 1459–1463.
4. Дмитриенко Т. Г. Исследование электрохимического поведения перхлората 4- метил-2-фенил-5,6-тетраметилтиопирилия на границе с твердым электролитом // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52, вып.7. – С. 95–98.

5. Дмитриенко Т. Г. Особенности электрохимического поведения солей тиопирилия на границе с твердым электролитом / Т. Г. Дмитриенко, С. С. Попова // Доклады академии военных наук. – 2008, № 4 (33). – С. 193–197.
6. Дмитриенко Т. Г. Электрохимическое поведение перхлората 4-метил-2-фенил-5,6-тетраметилентиопирилия на границе с твердым электролитом / Т. Г. Дмитриенко, А. И. Горшков // Труды XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. Т. 3. Химия и технология материалов, включая наноматериалы. – Волгоград, 25–30 сентября 2011 г. – С. 124.
7. Дмитриенко Т. Г. Халькогенсодержащие органические соединения для преобразователей энергии и информации. Выбор вида, свойства, способы и технология их получения: Автореф. дис. ... д-р техн. наук, Саратов. – 2009. – 42 с.
8. Дмитриенко Т. Г. Биосовместимые материалы и покрытия нового поколения: особенности получения, наноструктурирование, исследование свойств, перспективы клинического применения / А. В. Лясникова, Т. Г. Дмитриенко. – Саратов: ООО «Издательство научная книга», 2011. – 220 с.
9. Ефанова В. В., Калашникова С. Г., Михайлова А. М. // ЭХОС – 2002: Электрохимия органических соединений: сб. науч. трудов Всесоюз. научно-практ. конф. – Астрахань: АГТУ, 2002. – С. 117–118.
10. Ефанова В. В., Калашникова С. Г., Михайлова А. М. Электролиз ионного проводника в твердофазной ячейке М/М + ТЕЛ/ органический полупроводник // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: материалы VII Междунар. конф. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2002. – С. 58–59.
11. Ефанова В. В. Особенности твердофазного электрохимического и химического синтеза органических полупроводников р-типа для преобразователей энергии и информации / В. В. Ефанова, Н. И. Васильченко, А. М. Михайлова // Интеллектуальный потенциал высшей школы – железнодорожному транспорту: сб. науч. тр. / под ред. проф. В. Т. Гуськова. – Саратов: Научная книга, 2006. – Т. 1. – С. 29–33.
12. Ефанова В. В. Твердотельные ячейки с литиевым электродом в гальваностатическом режиме // Тезисы докл. IX Всесоюз. конф. по физической химии и электрохимии ионных сплавов и твердых электролитов. Т. 3. Твердые электролиты. – Свердловск: УрО АН СССР, 1987. – Ч. 2. – С. 123–122.
13. Ефанова В. В. Влияние природы гетероатома и заместителей в солях бензогдротиохромилия и пиридиния на их электрохимическую активность / В. В. Ефанова, Н. И. Васильченко, О. В. Федотова // Интеллектуальный потенциал высшей школы –

железнодорожному транспорту: сб. науч. тр. / под ред. проф. В. Т. Гуськова. – Саратов: Научная книга, 2006. – Т. 1. – С. 34–37.

14. 1,5-дикетоны в синтезе электроактивных материалов / О. В. Федотова, И. Н. Ключкова, В. В. Ефанова и др. // Химия дикарбонильных соединений: тез. Всесоюз. конф. – Рига, 1981. – С. 34.

15. Ефанова В. В., Михайлова А. М., Леонтьева Л. Д. Вольтамперометрия короткозамкнутой системы литий-органический полупроводник // Фундаментальные проблемы ионика твердого тела: материалы 5-го Междунар. совещания. – Черногоровка: Институт проблем химической физики РАН, 2000. – С. 140–144.

16. Ефанова В. В., Харченко В. Г., Федотова О. В. Твердофазные реакции с участием солей тиопирилия // Тезисы докл. IX Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. – Алма-Ата, 1986. – С. 55.

17. Ефанова В. В. Поляризационные эффекты на границе щелочной металл- полупроводник // Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по физической химии и электрохимии ионных сплавов и твердых электролитов. Т. 3. Твердые электролиты. – Свердловск: УрО АН СССР, 1987. Ч. 2. – С. 121–122.

18. Ефанова В. В. Твердотельные ячейки с литиевым электродом в гальваностатическом режиме // Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по физической химии и электрохимии ионных сплавов и твердых электролитов. Т. 3. Твердые электролиты. – Свердловск: УрО АН СССР, 1987. Ч. 2. – С. 123–122.

19. Калашникова С. Г., Ефанова В. В., Васильченко Н. И., Михайлова А. М. Получение и исследование новых электрохимически активных композитов на основе гетероциклов пиранового и фульваленового рядов // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: материалы III Междунар. науч. конф. – Ставрополь: Сев. Кав. ГТУ, 2003. – С. 226–227.

20. Михайлова А. М., Ефанова В. В. Твердые электролиты в анализе иодсодержащих сред // Твердые электролиты и их аналитическое применение: тез. докл. II Всесоюз. симпозиума. – Свердловск, 1985. – С. 62.

21. Михайлова А. М., Ефанова В. В., Симаков В. В. и др. Модель переходного суперионного состояния границы раздела щелочной металл/ полупроводник // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: материалы VII Междунар. конф. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2002. – С. 154–156.

22. Михайлова А. М., Ефанова В. В. Механизм и кинетика электрохимических реакций в твердых электролитах, протекающих с участием неосновных носителей заряда // Ионика

твёрдого тела: сб. материалов 4-го Междунар. семинара. – Черноголовка: Черноголовский научный центр РАН, 1997. – С. 84–86. Деп. в ВИНТИ 05.11. 1997, № 3264- И-97.

23. Михайлова А. М., Ефанова В. В. и др. Твёрдотельные сенсоры для экологического мониторинга // Экологизация подготовки специалистов в вузах. Утилизация и переработка отходов: сб. науч. трудов. – Саратов: СГТУ, 2001. – С. 90–92.

24. Михайлова А. М., Ефанова В. В., Симаков В. В. Гетеропереходы в твёрдофазной электрохимической системе прямого контакта Li-анода с органическим полупроводником // Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела: сб. науч. трудов 6-го совещания. – Черноголовка: Институт проблем химической физики РАН, 2002. – С. 46.

25. Mikhailova A., Efanova W., Bukunand Goffman B. Electrochemical behavior of solid-state short-circuited systems alkaline metalorganic semiconductor // 12-th International conference on solid state ionics (SSI – 12). Patras, Greece, 1999. – P. 654.

26. Mikhailova A. M, Efanova W. V. All-solid-state short-circuit Li-ion Batteries // 6-th International Symposium Systems with Fast Ionic Transport Cracow, Poland, 2001. – II. – P.

27. Mikhailova A. M, Efanova W. V., Kalashnikova S. G. Synthesis, structure and electrochemical properties of polyacrylonitrile/dimethylformamid LiClO_4 // G. Regional Seminar on Solid state ionics. Latvia: Jurmala, 2001. – P. 36.

28. Mikhailova A. M, Efanova W. V., Kalashnikova S. G. Synthesis, structure and electrochemical properties of polyacrylonitrile/dimethylformamid LiClO_4 // 6- th International Symposium Systems with Fast Ionic Transport. Cracow, Poland, 2001. – IV. – P. 1.

29. Goffman V., Mikhailova A., Efanova W. et. al. Sensor for I_2 Based on Ag – Conducting solid electrolytes // 6 – th International Symposium Systems with Fast Ionic Transport Cracow, Poland, 2001. – VI. – P. 7.

Рецензенты:

Родионов И. В., д.т.н., профессор кафедры ТМС СГТУ им. Ю. А. Гагарина, г.Саратов.

Соловьева Н. Д., д.т.н., профессор, зав. кафедрой ТЭП ЭТИ СГТУ, г.Саратов.