

УДК 541.136.2

Б.Я. Венгрин, І.І. Григорчак, О.В. Балабан

Процеси анодної і катодної поляризації супрамолекулярного ієрархічного ансамблю С<18-краун-ефір-6> та параметри іоністорів на його основі

¹Національний університет „Львівська політехніка”, 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12

²Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна, ivan-budzulyak@rambler.ru, тел: +(03422) 59-61-82

³Концерн “Гефра”, вул. Подгай, Братислава, 84103, Словаччина

В роботі розв’язана задача спряження ємнісного накопичення та фарадеївського генерування енергії в єдиному пристрої. Це досягається шляхом формування активного електроду у вигляді супрамолекулярного комплексу С<18-краун-ефір-6>, в якому органічний рецептор впроваджений у нано/мезопори активованого вугілля. Показано, що фарадеївське генерування енергії відбувається при низьких додатніх потенціалах, а ємнісне при вищих. В результаті досягнуто значення еквівалентної питомої ємності фарадеївського процесу ~ 10000 Ф/г, а нефарадеївського ~ 154 Ф/г.

Ключові слова: нанопористий вуглець, 18-краун-ефір-6, іоністор, фарадеївський процес.

Стаття постуила до редакції 23.01.2011; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Сьогоднішній бурхливий розвиток електромобілебудування і нетрадиційної енергетики, вражаючі успіхи наноелектроніки і спінтроніки з особливою гостротою вирішили глибинні проблеми, які лежать в основі принципових суперечностей між всезростаючими потребами новітніх схемотехнічних рішень та можливостями сучасних традиційних технологій автономних пристроїв генерування, перетворення і накопичення енергії. Існуючі сьогодні основні електрохімічні системи із зазначеної галузі технологій були розроблені більш як століття тому, а досягнутий прогрес з тих пір може бути віднесений хіба що до започаткування технології так званих суперконденсаторів (1953 р.) та джерел живлення з літєвим анодом (1959 р.). Суперконденсатори (або іоністори), принцип роботи яких ґрунтується на поляризації об’ємного заряду подвійного електричного шару межі розділу блокуючого електроду з електролітом, покликані за ідеєю забезпечувати високі питомі потужнісні і циклічні характеристики. Однак, питомі значення енергоємності таких пристроїв лімітуються низьким значенням диференціальної ємності (~ 25 мкФ/см²) і є суттєво меншими від аналогічного параметра хімічних акумуляторів [1]. Спроби підвищення цього параметра призвели в 70-х роках минулого століття до розвинення нового напрямку в технології

накопичувачів енергії – створення так званих конфігураційно-гібридних (несиметричних) суперконденсаторів [2] та функціонально-гібридних редокс- (або псевдо-) іоністорів [3]. Успіхи, досягнуті на цьому шляху, ще не можна вважати вражаючими. Запропоновані системи містять шкідливі (Pb, Cd) [4], або ж дуже рідкісні, або дорогі (RuO₂) [2, 5] речовини. Поодинокі спроби як теоретичного, так і експериментального характеру поки що не дали чіткого бачення, як вирішувати вище зазначені проблеми. Мабуть, одному з перших кроків їх вирішення і присвячена дана робота.

І. Експериментальна частина

Аналіз особливостей функціонування цих пристроїв дозволяє виявити недоліки, які і визначають недостатню ефективність їх роботи. А з цим знанням з’являється і ціла низка підходів до усунення подібних проблем. На цьому шляху величезний горизонт можливостей відкривають нам супрамолекулярні сполуки.

Супрамолекулярна хімія – це хімія молекулярних ансамблів та міжмолекулярних зв’язків, хімія за межами молекули, в основі якої лежить взаємодія компонентів за типом господар-гість і за способом цієї взаємодії замок-ключ [6].

Ця дисципліна є порівняно молодою, але завдяки величезній кількості супрамолекулярних сполук,

багатоманітності та багатогранності їх властивостей, поєднала в собі інформаційні області органічної, координаційної, фізичної та біо-хімії та матеріалознавства. Завдяки цьому вона перетворилась на своєрідний потужний інструмент вирішення багатьох проблем сучасної медицини, фізики, приладобудування, інформаційних технологій з колосальним потенціалом конструювання як заданих речовин так і їх властивостей. В якості таких сполук можуть бути використані, зокрема, краун-ефіри, які зв'язують лужні метали за способом «замок-ключ».

Задля стабілізації електродного матеріалу в розчинах електроліту, а також модифікації енергетичної діаграми межі розділу електроду з електролітом, ми пропонуємо формувати супрамолекулярний ансамбль ієрархічної архітектури С<18-краун-ефір-6> за якою молекули органічного рецептора катіонів калію впроваджені у нано- і мезопори (рис. 1) активованого вугілля. В якості останнього ми вибрали деревне вугілля марки БАУ-А (ГОСТ 6217-74) та вугілля, отримане активаційною карбонізацією абрикосових кісточок.

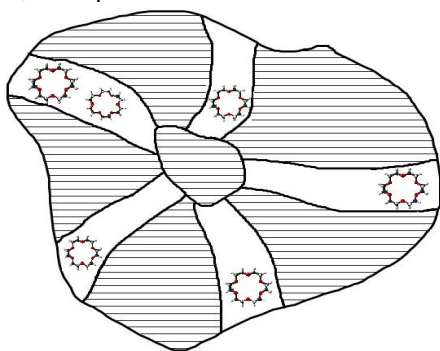


Рис. 1. Супрамолекулярний ансамбль С<18-краун-ефір-6> ієрархічної архітектури, за якою молекули органічного рецептора катіонів калію впроваджені у нано- і мезопори активованого вугілля.

Процес впровадження 18-краун-ефіру-6 проводили при кімнатній температурі у вакуумі (~10⁻² мм. рт. ст.) після попередньої термовакуумної десорбції активованого вугілля.

Електрохімічні дослідження отриманої супрамолекулярної структури проводили в трьохелектродній комірі з хлорсрібним електродом порівняння. Імпедансні виміри виконувалися в частотному діапазоні (10⁻² – 10⁵ Гц) за допомогою вимірювального комплексу «AUTOLAB PGSTAT-30» фірми «Eco Chemie» (Голландія), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Циклічні вольтамперограми електрохімічних комірок записувалися зі швидкістю розгортки напруги 0,01 В/с. Гальваностатичні цикли «заряд-розряд» забезпечувалися електронним гальваностатуєм пристроєм.

II. Результати та їх обговорення

На рис. 2 наведені гальваностатичні цикли «заряд-розряд» вихідного абрикосового вугілля та синтезованого на його основі супрамолекулярного ансамблю С<18-краун-ефір-6>, з якого слідує двократно зменшення ємності для останньої структури.

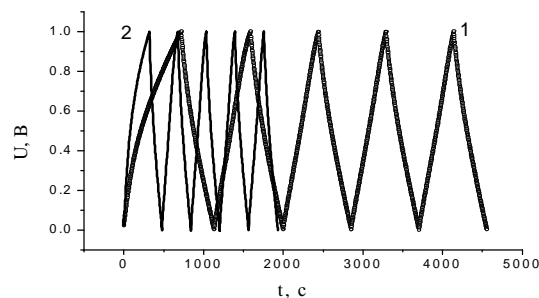


Рис. 2. Гальваностатичні цикли «заряд-розряд» для вихідного абрикосового вугілля (1) та супрамолекулярного ансамблю С<18-краун-ефір-6> на його основі

З метою з'ясування причини цього ефекту були досліджені вольт-фарадні характеристики в діапазоні потенціалів -0,5÷0,5 В з кроком 0,1 В. Для кожного значення прикладеної напруги була побудована діаграма Найквіста та проведена комп'ютерна параметрична ідентифікація відповідних імпедансних моделей. Неординарним виявився факт їх суттєвої відмінності для анодної і катодної поляризацій (рис. 3).

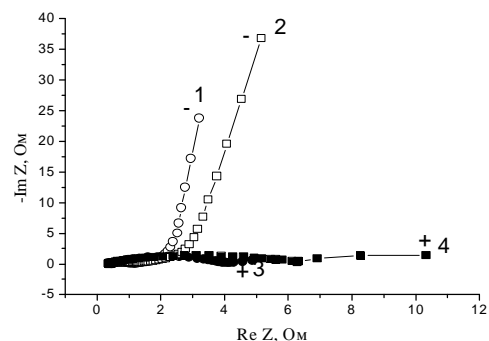


Рис. 3. Діаграми Найквіста для процесів поляризації супрамолекулярного ансамблю С<18-краун-ефір-6> у анодній (1), (2) та катодній (3), (4) областях на основі абрикосового (1), (3), та деревного (2), (4) вугілля.

Як добре видно, для обидвох сортів вугілля вони є однотипними: у від'ємній області потенціалів відображають блокуючі фарадеївські процеси, а при додатних потенціалах – масо/зарядо-перенесення через межу розділу. Очевидно, що лімітуючими процесами будуть процеси у від'ємній області, які характерні для ємнісного накопичення енергії. Це добре підтверджується «конденсаторним» характером циклічної вольт-амперограми, виміряної в системі з двома ідентичними супрамолекулярними

електродами (рис. 4). Водночас вона свідчить про вищу ємність для системи на основі абрикосового вугілля.

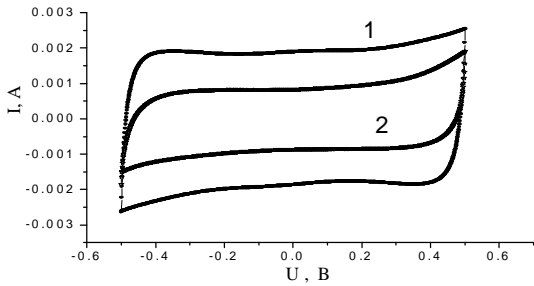


Рис. 4. Циклічні вольт-амперограми для супрамолекулярного ансамблю C<18-краун-ефір-6> на основі абрикосового (1), та деревного (2) вугілля. Швидкість розгортки потенціалу 0,01В/с.

Аналіз частотних залежностей комплексного імпедансу Z графоаналітичним методом в середовищі програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates) дали змогу побудувати заступні електричні схеми для від'ємної (рис. 5а) та додатньої (рис. 5б, 5в) областей поляризації. Похибки апроксимації не перевищували 4%.

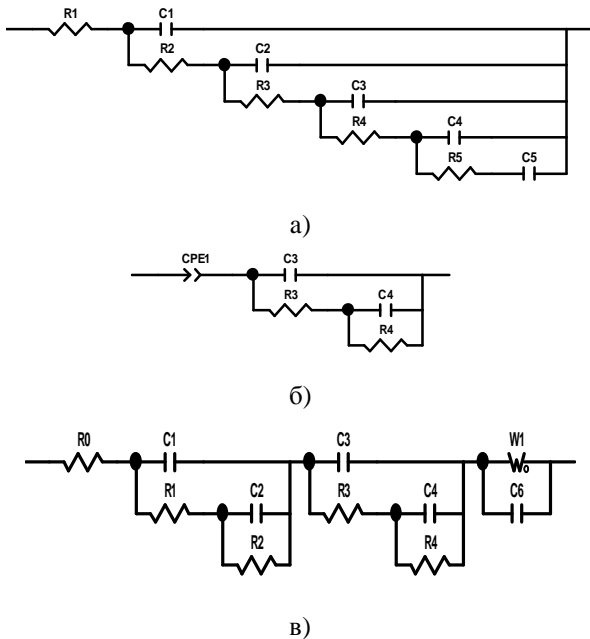


Рис. 5. Заступні електричні схеми для діаграм Найквіста супрамолекулярного ансамблю C<18-краун-ефір-6>.

Перша з них – це відома п'ятиланкова «Ladder»-схема у відповідності до моделі де Леві [7], а друга – відображає фарадеївську гетерогенну струмоутворюючу реакцію. Для з'ясування її ефективності було сформовано і досліджено електрохімічну систему -Zn || КОН || C<18-КРАУН-ЕФІР-6>+.

Результати її гальваностатичного циклювання в діапазоні потенціалів 0-1,24 В та 0,4-1,24 В показані на рис. 6 та 7, відповідно. Отже, в першій області 0-0,4 В значення питомої ємності C<18-краун-ефір-6>

склало ~ 10000 Ф/г, а в другій області 0,4-1,24 В відповідно 154 Ф/г.

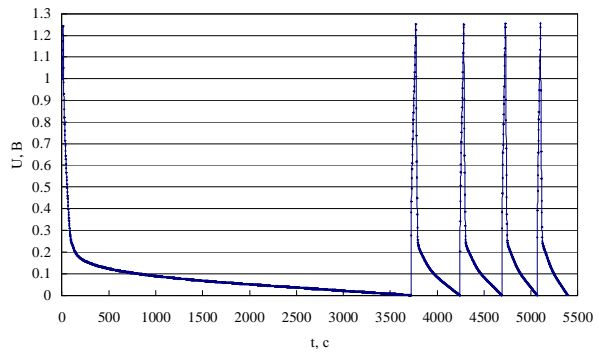


Рис. 6. Катодно-анодні гальваностатичні цикли C<18-краун-ефір-6> на основі абрикосового вугілля в області потенціалів 0-1,24 В.

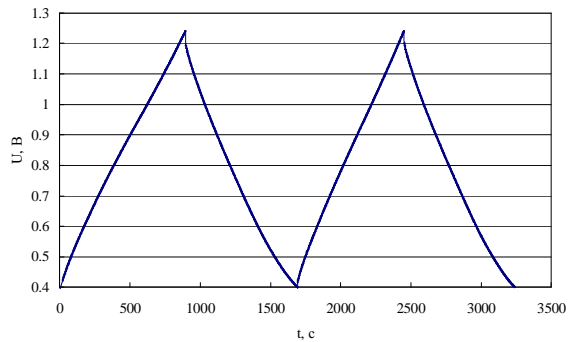


Рис. 7. Катодно-анодні гальваностатичні цикли C<18-краун-ефір-6> на основі абрикосового вугілля в області потенціалів 0,4-1,24 В.

З цього можна зробити наступні висновки:

- високе значення еквівалентної псевдоємності в області потенціалів 0-0,4 В власне і відповідає дугоподібним діаграмам Найквіста, наведеним на рис. 3 і відноситься до фарадеївського генерування енергії, про що свідчить характер гальваностатичних кривих, наведених на рис. 6;
- при додатній поляризації C<18-краун-ефір-6> з інтервалу 0,4-1,24 В (що не досягаються у симетричній комірі) величини ємності вказують на ємнісний характер накопичення енергії.

Таким чином, дана система за своєю суттю є функціонально-гібридною з потенціальними областями фарадеївського генерування і нефарадеївського накопичення енергії.

Висновки

1. При анодній поляризації органічний рецептор 18-краун-ефір-6, впроваджений у активоване вугілля, зв'яже катіони калію, зменшуючи тим самим активну поверхню, а відповідно – і питому ємність.

2. У додатній області потенціалів він, за рахунок зв'язування з вуглецевою матрицею, розблоковує її щодо фарадеївських процесів. Лімітуючим процесом у симетричній системі з електродами на основі C<18-

краун-ефір-6> є процеси у від'ємній області потенціалів.

3. Заміна від'ємного електрода в останній системі на цинковий електрод призводить до розширення додатної області поляризації C<18-краун-ефір-6> порівняно з симетричною коміркою, в результаті якого при потенціалах 0,4-1,24 В спостерігається емнісне накопичення енергії, а при нижчих потенціалах від 0,4 В реалізується фарадеївське генерування енергії з еквівалентною псевдоємністю ~ 10000 Ф/г, якому відповідає дугоподібний характер діаграм Найквіста.

Венгрин Б.Я. – старший науковий співробітник кафедри інженерного матеріалознавства та прикладної фізики Національного університету “Львівська політехніка”;

Григорчак І.І. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри інженерного матеріалознавства і прикладної фізики Національного університету «Львівська політехніка»;

Балабан О.В. – студентка кафедри інженерного матеріалознавства та прикладної фізики Національного університету “Львівська політехніка”.

- [1] B.E. Conway. *Electrochemical Supercapacitors*. Plenum Publishing, New York (1999).
- [2] Aurelien Du Pasquier, Irene Plitz, John Gural, Serafin Menocal, Glenn Amatucci Characteristics and performance of 500 F asymmetric hybrid advanced supercapacitor prototypes// *Journal of Power Sources*, **113**, pp. 62-71 (2003).
- [3] B.P. Bakhmatyuk, B.Ya. Venhryn, I.I. Grygorchak, M.M. Micov, Yu.O. Kulyk On the hierarchy of the influences of porous and electronic structures of carbonaceous materials on parameters of molecular storage devices // *Electrochimica Acta*, **52**, pp. 6604-6610 (2007).
- [4] Н.В. Коровин Химические источники тока. Современное состояние // *Электрохимическая энергетика*, **3** (4), pp. 163-168 (2003).
- [5] Yong-Hee Lee, Jong-Gil Oh, Hyung-Suk Oh, Hansung Kim Novel method for the preparation of carbon supported nano-sized amorphous ruthenium oxides for supercapacitors // *Electrochemistry Communications*, **10**, pp. 1035-1037 (2008).
- [6] Ж.-М. Лен. *Супрамолекулярная химия: Концепция и перспективы*, Наука. Сиб. предприятие РАН, Новосибирск (1998).
- [7] R. De Levie On porous electrodes in electrolyte solution: I. Capacitance effects // *Electrochimica Acta*, **8**, pp. 751-80 (1963).

B.Ya. Venhryn, I.I. Grygorchak, O.V. Balaban

Anode and Cathode Polaryzion Processes of Supramolecular Hierarhic Ensemble C<18-Crown-Ether-6> and Ionistor Parameters on its Base

Lviv Polytechnic National University, 12, S.Bandery Str., Lviv, 79013

The problem of coupling of capacitive storage and Faraday energy generation into unit device is solved. It is reached by formation of active electrode on the base of supramolecular complex C<18-crown-ether-6>, in which the organic receptor inserted into nano/meso pores of activated carbon. It is shown that Faraday generation of energy occurs at low positive potentials whereas the capacitive storage – at higher potentials. As result the value of specific capacitance of faradaic process 10000 F/g was reached as well as 154 F/g of non-faradaic process.

Key words: nanoporous carbon, 18-crown-ether-6, ionistor, faradaic process.