

## ЗАСТОСУВАННЯ ДИЧЕТВЕРТИННИХ АМОНІЄВИХ СОЛЕЙ – ІОННИХ РІДИН НОВОГО ТИПУ В ЯКОСТІ КОМПОНЕНТ РІДКИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ДЛЯ СОНЯЧНИХ БАТАРЕЙ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Досліджено можливість застосування іонних рідин на основі дичетвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну як компонент чутливих сонячних батарей.

Велика кількість робіт [1–3] присвячена дослідженню іонних рідин (ІР) при кімнатній температурі. Зараз актуальним є синтез нових низькотемпературних ІР, працездатних в діапазоні температур від  $-65^{\circ}\text{C}$  до  $+65^{\circ}\text{C}$  [4–6]. У той же час, особлива увага приділяється екологічній чистоті та зменшенню вартості синтезованих матеріалів, можливості створення на їх основі полімерних матеріалів з високою іонною провідністю.

Низькотемпературні ІР (за рахунок виділення радикалів в катіонній і аніонній частині) і нові рідкі та пластицидні полімерні електроліти на їх основі можна застосовувати для електрохімічних пристроїв нового класу, як, наприклад, літєві енергетичні джерела [7,8], конденсатори [9], паливні елементи [10,11] та чутливі сонячні комірки [12–14].

Раніше [15–17] описано синтез четвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну (ЧАСМ). Виявлено, що термічно стабільні низькомолекулярні ЧАСМ є ІР нового типу, що розчинні у воді, органічних розчинниках (метилєн хлориді, спиртах, апротонних розчинниках). Встановлено, що синтезовані ІР мають температуру склування у діапазоні від  $-110^{\circ}\text{C}$  до  $65^{\circ}\text{C}$  та високу іонну провідність  $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$  См·см<sup>-1</sup>. Тобто у всіх випадках спостерігається значно більша (ефективніша) порівняно з раніше відомими сполуками [18,19] іонна провідність на два порядки нижче при значно меншій температурі склування.

У роботі [20] описано направлений синтез низькотемпературних ІР на основі дичетвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну (ДЧАСМ), здатних працювати в діапазоні температур від  $-65^{\circ}\text{C}$  до  $65^{\circ}\text{C}$ , з високою іонною провідністю за рахунок структури їх об'ємних органічних катіонів та органічних або неорганічних аніонів.

Враховуючи усе вищезазначене, метою даної роботи є дослідження можливості застосування ІРДЧАСМ (таблиця) в якості компонент для чутливих сонячних батарей.

### Експериментальна частина

У якості модельної системи прототипу сонячних комірок було обрано систему КІ/І<sub>2</sub> у співвідношенні 10/1 [21]. До системи КІ:І<sub>2</sub> додавали ДЧАСМ у різному співвідношенні: 0,05, 0,1, 0,2, 0,4, 0,8, 1. У якості компонент для модельної системи було обрано ДЧАСМ з аніоном бромиду та хлориду. З метою досягнення більш реальної системи чутливих сонячних комірок до системи КІ/І<sub>2</sub> додавали заміщені ІРДЧАСМ з аніоном йодиду.

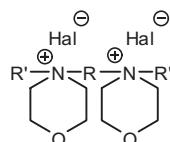
Кондуктометричним методом на кондуктометрі CYBERCAN CON 1500 визначали іонну провідність модельної і реальної системи чутливих сонячних комірок. Вивчення іонної провідності модельної і реальної системи чутливих сонячних комірок виконували у діапазоні температур  $15 - 30^{\circ}\text{C}$ . Молярну іонну провідність досліджуваних модельної і реальної системи чутливих сонячних комірок розраховували згідно з [22].

### Обговорення результатів експерименту

Кондуктометрія є одним з найбільш розповсюджених методів для дослідження асоціації іонів у розчині. Відомо [23], що цей метод дозволяє з достатньо великою точністю визначити ступінь дисоціації. Це обумовлено залежністю явища провідності від процесів взаємодії іонних пар з молекулами розчинника. Однак, у деяких роботах [24] автори вказують на взаємодію молекул води з іоном амонієвої сполуки у шарі, що примикає до цього іона.

Тому в даній роботі нами досліджено питому та молярну іонну провідність системи КІ/І<sub>2</sub> і системи КІ/І<sub>2</sub> у присутності ІРДЧАСМ в діапазоні температур  $15 - 30^{\circ}\text{C}$  (рис. 1).

На рис. 1 наведено концентраційну залежність питомої іонної провідності системи КІ/І<sub>2</sub> у присутності ДЧАСМ. Показано, що максимум питомої провідності припадає при концентрації ДЧАСМ у системі КІ/І<sub>2</sub> 0,01 моль/л. При подальшому збільшенні концентрації ІР у системі КІ/І<sub>2</sub> відбувається зменшення питомої провідності системи, пов'язане з утворенням асоційованого стану ДЧАСМ у системі КІ/І<sub>2</sub>.



Шифр сполуки	Катіон		Аніон (X)	Концентрація ІР (С), моль/л	Гранична молярна іонна провідність ( $\lambda_0$ ), $\text{См}^2\text{м}^{-1}\text{М}^{-1}$	Ступінь дисоціації ( $\alpha$ )	Іонна сила ( $\mu$ )
	R	R'					
C-20-1	$\text{—H}_2\text{C—CH—CH}_2\text{—}$   OH	$\text{—H}_2\text{C—}$	Cl	0,005	7,70	0,85	0,004
				0,01		0,45	0,005
				0,02		0,22	0,004
				0,04		0,09	0,004
				0,08		0,04	0,003
				0,1		0,03	0,003
C-20-2	$\text{—H}_2\text{C—CH—CH}_2\text{—}$   OH	$\text{—H}_2\text{C—CH}_2\text{—OH}$	Cl	0,005	5,35	0,88	0,004
				0,01		0,52	0,005
				0,02		0,29	0,006
				0,04		0,15	0,006
				0,08		0,07	0,006
				0,1		0,06	0,006
C-20-4	$\text{—H}_2\text{C—CH—CH}_2\text{—}$   OH	$\text{(—CH}_2\text{—)}_3\text{CH}_3$	Br	0,005	8,70	0,89	0,004
				0,01		0,46	0,005
				0,02		0,23	0,005
				0,04		0,11	0,004
				0,08		0,04	0,003
				0,1		0,03	0,003
C-20-1*	$\text{—H}_2\text{C—CH—CH}_2\text{—}$   OH	$\text{—H}_2\text{C—}$	I	0,005	6,00	0,87	0,004
				0,01		0,51	0,005
				0,02		0,24	0,048
				0,04		0,12	0,005
				0,08		0,05	0,004
				0,1		0,04	0,004
C-20-2*	$\text{—H}_2\text{C—CH—CH}_2\text{—}$   OH	$\text{—H}_2\text{C—CH}_2\text{—OH}$	I	0,005	5,70	0,86	0,004
				0,01		0,42	0,004
				0,02		0,23	0,005
				0,04		0,11	0,004
				0,08		0,04	0,005
				0,1		0,05	0,005
C-20-4*	$\text{—H}_2\text{C—CH—CH}_2\text{—}$   OH	$\text{(—CH}_2\text{—)}_3\text{CH}_3$	I	0,005	7,90	0,85	0,004
				0,01		0,46	0,005
				0,02		0,23	0,005
				0,04		0,11	0,004
				0,08		0,05	0,004
				0,1		0,04	0,004

Різке зростання іонної провідності пов'язане зі збільшенням кількості можливих носіїв заряду за рахунок утворення іонних пар або агрегатів. Досягнення максимальної іонної провідності системи KI/I<sub>2</sub> характеризується областю фазового розподілу: молекули добавок викидають частину молекул у розчин, тобто ІР дисоціює. Зменшення питомої провідності системи KI/I<sub>2</sub> при збільшенні

концентрації добавки вище оптимальної пов'язане з утворенням асоційованого стану ДЧАСМ у системі KI/I<sub>2</sub>. Такий висновок ґрунтувався на раніше наведених результатах [25].

Криві концентраційної залежності молярної іонної провідності (рис. 2) системи KI/I<sub>2</sub> у присутності ДЧАСМ питомої іонної несуть гіперболоїдний характер. Однак характер кривих не

збігається з екстремальним характером кривих концентраційної залежності питомої провідності (рис. 1), що обумовлено дисоціацією ДЧАСМ у розчині.

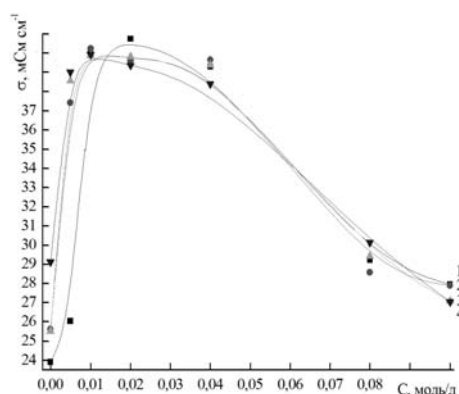


Рис. 1. Концентраційна (C) залежність питомої іонної провідності ( $\sigma$ ) системи KI/I<sub>2</sub> у присутності С-20-4 при різних температурах, °С: 1 – 15; 2 – 20; 3 – 25; 4 – 30

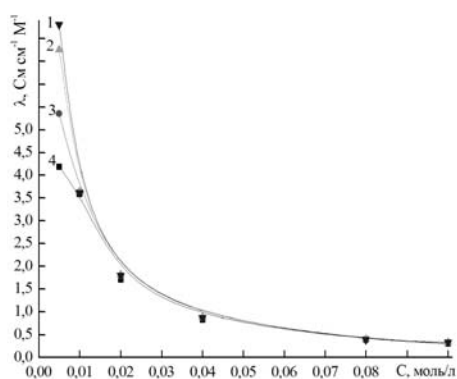


Рис. 2. Концентраційна (C) залежність молярної іонної провідності ( $\lambda$ ) системи KI/I<sub>2</sub> у присутності С-20-4\* при різних температурах, °С: 1 – 30; 2 – 25; 3 – 20; 4 – 15

У діапазоні температур 15–30°C спостерігається зростання питомої провідності модельної системи KI/I<sub>2</sub> при додаванні досліджуваних ДЧАСМ у всьому інтервалі розглянутих концентрацій (рис. 3), що не відповідає нахилу кривих температурної залежності питомої іонної провідності іонних рідин на основі ДЧАСМ. Тобто, при введенні до модельної системи KI/I<sub>2</sub> синтезованих ДЧАСМ відбувається, ймовірно, зменшення рухливих носіїв заряду, що призводить до зниження в'язкого стану системи KI/I<sub>2</sub>. Найбільше зростання значень іонної провідності спостерігається при температурі 30°C. Однак робоча температура експлуатації чутливих сонячних комірок складає 25°C.

Для всіх систем KI/I<sub>2</sub> у присутності ІРДЧАСМ спостерігається зменшення молярної іонної провідності при зниженні температури (рис. 4). Тобто, температурна залежність моляр-

ної іонної провідності прототипу сонячної комірки відповідає рівнянню Арреніуса [25]. Крім того, значення питомої іонної провідності системи KI/I<sub>2</sub> у присутності ДЧАСМ корелюють із значеннями молярної іонної провідності цих систем.

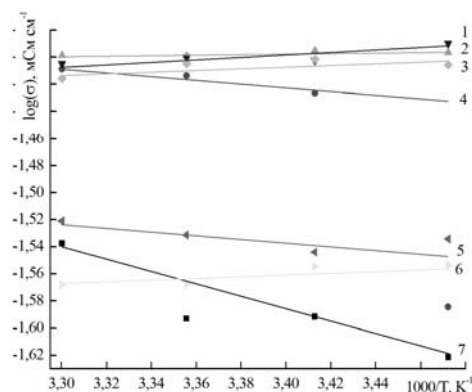


Рис. 3. Температурна (1000/T) залежність питомої іонної провідності ( $\log(\sigma)$ ) системи KI/I<sub>2</sub> (7) у присутності С-20-4 різної концентрації, моль/л: 1 – 0,02; 2 – 0,01; 3 – 0,04; 4 – 0,08; 5 – 0,1; 6 – 0,005

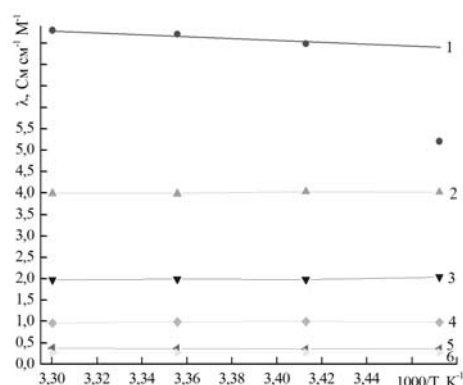


Рис. 4. Ареніусівські криві молярної іонної провідності ( $\lambda$ ) системи KI/I<sub>2</sub> у присутності С-20-4 різної концентрації, моль/л: 1 – 0,005; 2 – 0,01; 3 – 0,02; 4 – 0,04; 5 – 0,08; 6 – 0,1

Граничну молярну провідність (таблиця) провідності системи KI/I<sub>2</sub> у присутності ДЧАСМ визначено методом графічної екстраполяції до нульової концентрації (рис. 5) [26].

У таблиці наведено концентраційну залежність ступеня дисоціації ДЧАСМ при температурі 25°C у системі KI/I<sub>2</sub>. Необхідно зазначити, що дисоціація у розчині зростає зі зменшенням концентрації ДЧАСМ у системі прототипу сонячних комірок, тобто збільшення концентрації ДЧАСМ у системі KI/I<sub>2</sub> приводить до руйнування асоціатів. Крім того, заміна аніона хлору та бром у йод у ДЧАСМ значно не впливає на величину ступеня дисоціації. Таким чином, ІРДЧАСМ є сильними електролітами.

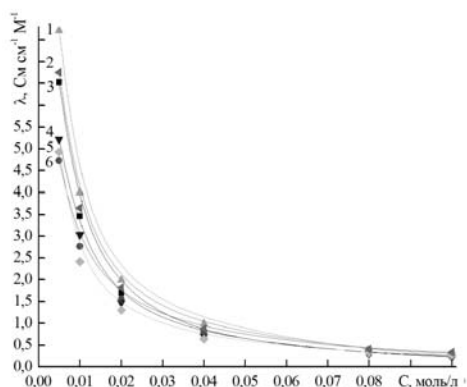


Рис. 5. Концентраційна (C) залежність молярної іонної провідності ( $\lambda$ ) системи  $KI/I_2$  у присутності дичетвертинних амонієвих солей при температурі 25°C: 1 – C-20-4; 2 – C-20-4\*; 3 – C-20-1; 4 – C-20-1\*; 5 – C-20-2\*; 6 – C-20-2

Найбільша іонна провідність системи  $KI/I_2$  у присутності синтезованих ІРДЧАСМ з аніоном броду та хлору складає  $39,87 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ , а у присутності заміщених ДЧАСМ з аніоном йоду –  $36,46 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ . На рис. 6 наведена концентраційна залежність питомої іонної провідності системи  $KI/I_2$  у присутності ДЧАСМ при температурі 25°C. Встановлено, що оптимальний склад системи  $KI/I_2/\text{ДЧАС}$  становить 10/1/0,1. Порівняльний аналіз температурної залежності питомої іонної провідності модельної системи  $KI/I_2$  у присутності оптимальної концентрації (0,01 моль/л) компоненти (рис. 7–8) показав, що більш суттєві зміни іонної провідності системи прототипу сонячної комірки спостерігаються при введенні ІРДЧАСМ C-20-4, C-20-4\*, C-20-1, C-20-1\*.

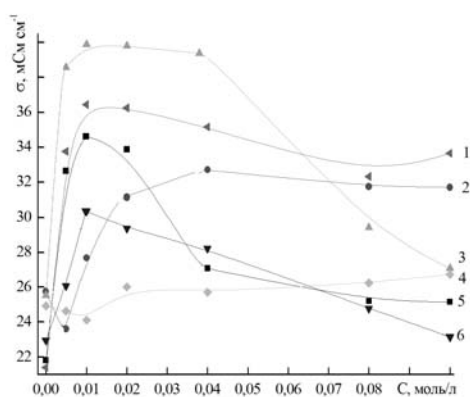


Рис. 6. Концентраційна (C) залежність питомої іонної провідності ( $\sigma$ ) системи  $KI/I_2$  у присутності дичетвертинних амонієвих солей при температурі 25°C: 1 – C-20-4\*; 2 – C-20-2; 3 – C-20-4; 4 – C-20-2\*; 5 – C-20-1; 6 – C-20-1\*

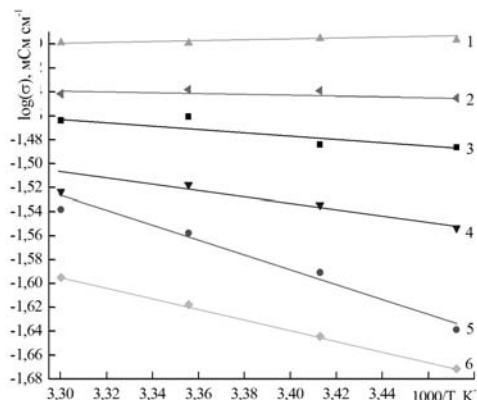


Рис. 7. Температурна ( $1000/T$ ) залежність питомої іонної провідності ( $\log \sigma$ ) системи  $KI/I_2$  у присутності 0,01 моль/л дичетвертинних амонієвих солей: 1 – C-20-4; 2 – C-20-4\*; 3 – C-20-1; 4 – C-20-1\*; 5 – C-20-2; 6 – C-20-2\*

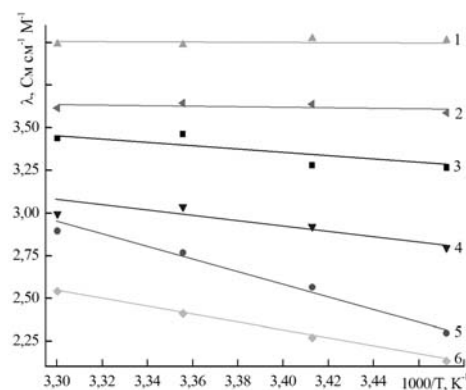


Рис. 8. Ареніусівські криві молярної іонної провідності ( $\lambda$ ) системи  $KI/I_2$  у присутності 0,01 моль/л дичетвертинних амонієвих солей: 1 – C-20-4; 2 – C-20-4\*; 3 – C-20-1; 4 – C-20-1\*; 5 – C-20-2; 6 – C-20-2\*

Таким чином, ІРДЧАСМ можна з успіхом застосовувати як компоненти чутливих сонячних батарей.

#### Висновки

Досліджено можливість застосування ІРДЧАСМ як компонент чутливих сонячних батарей. Встановлено, що найбільшу іонну провідність  $39,87 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$  має модельна система  $KI/I_2/\text{ІРДЧАСМ}$  з аніоном броду (C-20-4) у співвідношенні 10/1/0,1. Визначено іонну провідність ( $36,46 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ ) реальної системи чутливих сонячних комірок системи  $KI/I_2/\text{ІРДЧАСМ}$  з аніоном йоду (C-20-4\*).

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Ionic Liquids*. Industrial Applications to Green Chemistry / Eds. R.D. Rogers, K.R. Seddon. ACS Symposium Series 818,

American Chemical Society, Washington, DC, 2002. – 310 с.

2. Иенатев Н.В., Вельц-Бирман У., Вильнер Х. Новые перспективные ионные жидкости / Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2004. – Т. XLVIII. – № 6. – С.36-39.

3. Кустов Л.М., Васина Т.В., Ксенофонтов В.А. Ионные жидкости как каталитические среды / Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2004. – Т. XLVIII. – № 6. – С.13-35.

4. Кустов Л.М. Ионные жидкости – прорыв в новое измерение? / Химия и жизнь. – 2007. – № 11. – С.36-41.

5. Ionic liquids for promising ion-conducting polymer materials of electrochemical devices / O.V. Chervakov, M.V. Burmistr, O.S. Sverdlikovska, V.H. Shapka // Полімерний журн. – 2008. – Т.30. – № 1. – С.5-13.

6. Ионные жидкости в электрохимических сенсорах / Н.В. Шведене, Д.В. Чернышев, И.В. Плетнев // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LH. – № 2. – С.80-91.

7. Sotto T.E. Ionic liquid based polymer gel electrolytes for lithium and li-ion batteries / Proceeding of 204<sup>th</sup> Meeting of The Electrochemical Soc, Orlando, Florida, October 12–16, 2003. – P.162.

8. Matsui T., Deguchi H., Yoshizawa H. Lithium-ion cells using ionic liquids / 205<sup>th</sup> Meeting of The Electrochemical Soc, San Antonio, Texas, May 9–13, 2004. – P.173.

9. Nagao Y., Nakayama Y., Oda H., Ishakawa M. // J. Power Sources. – 2007. – Vol.166. – № 2. – P.595-598.

10. Zwitterionic liquid/acid mixtures as anhydrous proton conducting systems / M. Yoshizawa, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, H. Ohno // Proceeding of 2004<sup>th</sup> Joint International Meeting, Honolulu, Hawaii, October 3–8, 2004. – P.236.

11. Fuller J., Carlin R.T. Ionic Liquid-polymer impregnated Nafion electrolytes / 196<sup>th</sup> Meeting of The Electrochemical Soc, Honolulu, Hawaii, October 17–22, 1999. – P.358-359.

12. Ionic liquids / Papageorgiou N., Athanassov Y., Armand M., Bonhote P., Pettersson H., Azam A., Gratzel M. // J. Electrochem. Soc. – 1996. – Vol.143. – № 10. – P.3099-3108.

13. Electrochemical properties of nanocomposite oin-gel electrolytes for dye-sensitized solar cells / Matsui H., Usui H., Tanabe N., Watanabe M., Yanagida S. // Proceeding of 2004<sup>th</sup> Joint International Meeting, Honolulu, Hawaii, October 3–8, 2004. – P.187-189.

14. Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells with ionic gel electrolytes / Kubo W., Kambe S., Kitamura T., Wada Y., Yanagida S. // Proceeding of 203<sup>rd</sup> Meeting of The Electrochemical Society, Paris, France April 27–May 2, 2003. – P.308.

15. Пат. 91296 України, МПК Н 01М 6/16, Н 01 М 10/36, Н 01 G 9/022, С 07 D 295/037, С 07 D 295/088.

Застосування іонних рідин на основі четвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну як компонентів рідких і полімерних електролітів для електрохімічних пристроїв / Сverdlikovska O.C., Шapka B.X., Бурмістр М.В. – № а 2009 01549; Заявл. 23.02.2009; Опубл. 27.07.2009, Бюл. №14. – 6 с.

16. Пат. 88432 України, МПК Н 01 М 6/16, Н 01 М 10/36, Н 01 G 9/022, С 07 D 295/037, С 07 D 295/088. Застосування четвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну як компонентів рідких і полімерних електролітів для електрохімічних пристроїв / Сverdlikovska O.C., Шapka B.X., Бурмістр М.В. – № а 2009 01546; Заявл. 23.02.2009; Опубл. 27.07.2009, Бюл. №14. – 6 с.

17. Сverdlikovska O.C., Бурмістр М.В., Шapka B.X. Синтез четвертинних амонієвих солей – производных морфолина / Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 2. – С.60-64.

18. Dentrifree electrochemical deposition of Li–Na alloys from an ionic liquid electrolyte / K.P. Doyle, C.M. Lang, K. Kim, P.A. Kohl // J. Electrochem. Soc. – 2006. – Vol.153. – № 7. – P.1353-1357.

19. Yoshizawa M., Narita A., Ohno H. Ionic liquids // Australian J. Chem. – 2004. – Vol.57. – № 2. – P.139-144.

20. Сverdlikovska O.C., Бурмістр М.В., Шapka B.X. Іонні рідини на основі дичетвертинних амонієвих солей – похідних морфоліну / Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 5. – С.40-43.

21. Пат. 2009/0203164 А1 США, МПК H01L 51/48. Electrolyte composition for dye-sensitized solar cell, dye-sensitized solar cell including same, and method of preparing same / Moon-Sung Kang, Ji-Won Lee, Kwang-Soon Ahn (США). – Заявл. 17.11.2006; Опубл. 13.08.2009. – 10 р.

22. Ионные жидкости в электрохимических процессах / О.К. Лебедева, Д.Ю. Культин, Л.М. Кустов, С.Ф. Дунаев. // Журн. рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2004. – Т. XLVIII. – № 6. – С.59-72.

23. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. – М.: Химия, 1976. – 123 с.

24. Кудрявцева И.В., Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Ионная жидкость / Техническая электрохимия. – 1968. – № 4. – 468 с.

25. Wasserscheid P., Welton T. Ionic liquids in synthesis // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2002. – P.103-126.

26. Электропроводность мономерных и полимерных солей 2-метил-5-винилпиридина в воде / Коршак В.В., Зубакова Л.Б., Плакунова И.А., Хачатурян О.Б., Никифорова Л.Я. // Высокомолекул. соед. Сер. А. – Т. XIV. – 1972. – С.856-867.

Надійшла до редакції 9.01.2013